

CdIn₂S₄ 에피레이어 성장과 특성

홍광준

조선대학교 물리학과, 광주, 501-759 (062) 230-6637

Kwangjoon Hong

Growth and Characterization for CdIn₂S₄/GaAs Epilayers

Department of Physics, Chosun University, Kwangju 501-759, Korea

Abstract

A stoichiometric mixture of evaporating materials for CdIn₂S₄ single crystal thin films was prepared from horizontal furnace. To obtain the single crystal thin films, CdIn₂S₄ mixed crystal was deposited on thoroughly etched semi-insulating GaAs(100) substrate by hot wall epitaxy(HWE) system. The source and substrate temperatures were 630 °C and 420 °C, respectively. The crystalline structure of single crystal thin films was investigated by the photoluminescence and double crystal X-ray diffraction(DCXD). The carrier density and mobility of CdIn₂S₄ single crystal thin films measured from Hall effect by van der Pauw method are $9.01 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ and $219 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ at 293 K, respectively. From the optical absorption measurement, the temperature dependence of energy band gap on CdIn₂S₄ single crystal thin films was found to be $E_g(T) = 2.7116 \text{ eV} - (7.74 \times 10^{-4} \text{ eV}) T^2/(T+434)$. After the as-grown CdIn₂S₄ single crystal thin films was annealed in Cd-, S-, and In-atmospheres, the origin of point defects of CdIn₂S₄ single crystal thin films has been investigated by the photoluminescence(PL) at 10 K.

1. 서 론

CdIn₂S₄ 는 I-III₂-VI₄족 화합물 반도체로서 상온에서 에너지 띠간격이 2.62 eV[1] 인 직접천이형 반도체이어서 광전도체(photoconductor)[2], 태양전지[3], LED(light emitting diode)[4] 등에 응용성이 기대되고 있어 양질의 결정 성장과 물성 연구가 활발히 진행되고 있다[5,6]. CdIn₂S₄의 성장 방법은 Bridgman - Stockbarger technique[7], zone levelling법[8], 승화법[9], 진공 증착법[10], hot wall epitaxy(HWE)법[11] 등이 있다. HWE 방법은 증발원을 직접 가열하여 기체 상태로 기판에 도달하고 응집되어 막이 성장되도록 하는 방법인데 열역학적 평형 상태에 가까운 조건하에서 결정을 성장시키므로 양질의 박막을 만들 수 있고, 시료의 손실을 줄일 수 있으므로 대량으로 생산할 수 있다는 장점이 있다[11]. Bridgman - Stockbarger technique[7], zone levelling법[8]으로 성장시킨 CdIn₂S₄ 단결정의 특성에 관한 연구는 이루어졌으나, 아직까지 HWE 방법으로 성장시킨 CdIn₂S₄ 단결정 박막의 기본 물성 및 광전기적 특성에 대해서는 연구 보고된바 없다.

본 연구에서는 수평 전기로를 제작하여 6N의 Cd, In과 S 시료를 mole 비로 칭량하고 starting element로 하여 수평로에서 용융 성장법으로 CdIn₂S₄ 다결정을 합성하였다. 합성된 다결정은

XRD(X-ray diffraction)를 측정하여 결정 구조 및 격자 상수를 구하였으며, EDS(energy dispersive X-ray spectrometer)를 이용하여 성분 및 조성비를 확인하였다. 합성된 CdIn₂S₄ 다결정을 HWE 방법으로 반결정 GaAs(100) 위에 CdIn₂S₄ 단결정 박막을 성장시켰으며, 결정성은 photoluminescence(PL)의 exciton emission 스펙트럼과 이중결정 X선 요동곡선(double crystal X-ray rocking curve, DCRC)의 반폭치(FWHM)를 측정하여 알아보았다. 성장된 CdIn₂S₄ 단결정 박막을 Cd, In 및 S 증기 분위기에서 각각 열처리하고 광발광 spectra를 측정하였다. 이러한 열처리 결과가 중성 주기에 구속된 exciton(D⁰,X)과 중성 받개에 구속된 exciton(A⁰,X)에 의한 복사 발광 봉우리 I₂와 I₁ 및 SA emission에 의한 PL 봉우리에 어떤 영향을 미치는가 연구하였다.

2. 실험

2.1. CdIn₂S₄ 다결정 합성

성분 원소인 Cd(Aldrich, 6N), In(Aldrich, 6N), S(Aldrich, 6N)를 물비로 칭량하여 세척된 석영관(외경 16 mm, 내경 10 mm)에 넣어 3×10^{-6} torr의 진공에서 봉입하여 ampoule을 만들었다. Fig. 1의 수평 전기로의 중앙에 넣고 1 rpm으로 노심관이 회전하도록 하면서 전기로의 온도를 상승시켰다.

온도 상승으로 인한 성분 원소의 증기압 증가로 ampoule 이 파괴되는 것을 방지하기 위해서 시간당 20 °C로 올리면서 로 중심의 온도가 500 °C에 도달하면 그 상태에서 24시간 유지시킨다. 그리고, ampoule 을 좌우로 회전하면서 단위 시간당 10 °C로 온도를 올리기 시작하여 1120 °C에 이르면 48시간 유지시킨 뒤 저속 DC 회전모터와 전원을 끄고, 24시간 동안 자연 냉각시킨 후, 합성된 다결정을 꺼내어 HWE source용 CdIn₂S₄ 덩어리(ingot)를 제조하였다.

2. 2. HWE에 의한 CdIn₂S₄ 단결정 박막 성장

CdIn₂S₄ 단결정 박막 성장을 위하여 Fig. 2와 같은 진공조 속의 hot wall 전기로와 기판으로 구성된 HWE 방법을 사용하였다. 전기로는 직경 0.4 mm 텅스텐선을 직경 35 mm 석영관에 감아 만들었으며, 전기로 둘레의 열차폐 원통은 열효율을 높이기 위해 석영관에 금을 증착하여 사용하였다. 증발원은 합성된 CdIn₂S₄ 다결정의 분말을 사용하였고, 반절연성 GaAs(100)을 기판으로 사용하였다. CdIn₂S₄ 단결정 박막은 H₂SO₄:H₂O₂:H₂O를 5:1:1로 chemical etching 한 반절연성 GaAs(100) 기판과 증발원을 HWE 장치 속에 넣고, 내부의 진공도를 10⁻⁶ torr로 배기시킨 후, 0.5 μm/hr 성장 속도로 성장시켰다.

III. 실험 결과 및 고찰

3. 1. 1. CdIn₂S₄ 다결정의 결정구조

합성된 CdIn₂S₄ 다결정을 분말로 만들어 측정한 X-ray 회절 무늬를 Fig. 3에 보였다. Fig. 3의 회절 무늬로부터 (hkl)은 면간격에 의한 θ값이 JCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction Standards)와 일치하는 값들이어서 입방계(cubic)로 성장되었음을 알 수 있었고, 격자 상수를 Nelson Riley 보정식에 의하여 값을 계산한 후 외삽법[12]으로 구한 결과를 Fig. 4에 보였다. 그림에서 보는 바와 같이 a₀= 10.83 Å였다. 이 값은 Han 등[13]이 보고한 격자 상수 a₀= 10.819 Å 과 잘 일치함을 알 수 있었다.

3. 1. 2 CdIn₂S₄ 단결정 박막 성장조건과 결정구조

HWE에 의한 CdIn₂S₄ 단결정 박막성장은 우선적으로 반절연성 GaAs(100) 기판의 불순물을 제거하기 위하여 기판을 chemical etching 하고, 증발원의 온도를 630 °C, 기판의 온도를 400~440 °C로 변화시키면서 성장시켰다. Fig. 5는 기판의 온도를 420 °C로 하여 성장한 CdIn₂S₄ 단결정 박막의 광발광(photoluminescence) 스펙트럼으로 10 K일 때, 463.9 nm(2.6726 eV)에서 exciton emission 스펙트럼이 가장 강하게 나타났다. 이때, exciton 에 의한

발광 스펙트럼은 결함이 적은 결정이 저온에서 발광할 수 있는 것으로 성장된 단결정 박막의 질이 양호함을 뜻한다. 성장된 CdIn₂S₄ 단결정 박막의 이중 결정 X-선 회절 곡선(DCXD)의 반폭치(FWHM)를 측정된 결과, Fig. 6과 같이 기판의 온도가 420 °C일 때 반폭치(FWHM) 값이 127 arcsec로 가장 작았다. 이러한 측정 결과로부터 CdIn₂S₄ 단결정 박막의 최적 성장조건은 기판의 온도가 420 °C, 증발원의 온도가 630 °C임을 알 수 있었다. CdIn₂S₄ 단결정 박막을 Laue 배면 반사법으로 촬영하여 Fig. 7과 같은 Laue 사진을 얻었다. 이 사진의 회절점에 대응하는 각 좌표 γ와 δ를 Greninger[14] 도표를 이용하여 읽고 Wulff망을 이용하여 필름 위의 회절점들을 투영하였다. 이 투영된 점들이 만드는 여러 쌍곡선에 대응하는 점을 연결하여 대원을 그려 CdIn₂S₄ 단결정 박막에 대한 입체 투영을 그렸다. 이 사진의 입체 투영을 표준 투영과 비교 해석한 결과, Fig. 7은 (110)면의 Laue의 사진임을 알 수 있었다. 또한, 증발원의 온도를 630 °C, 기판의 온도를 420 °C로 하여 성장한 CdIn₂S₄ 단결정 박막의 두께는 α-step profilometer로 측정된 결과, 2.4 μm로 성장되었음을 알 수 있었다.

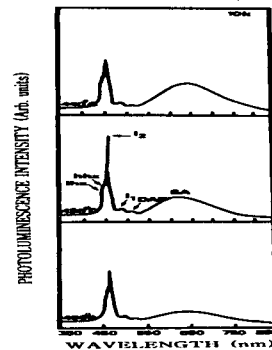


Fig. 5. PL spectrum at 10 K according to the substrate temperature variation.

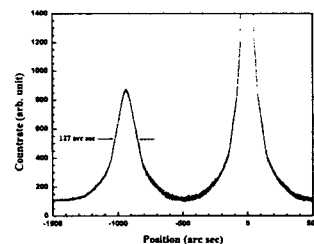


Fig. 6. Double crystal X-ray rocking curve of CdIn₂S₄ single crystal thin film.

3. 2 광흡수 스펙트럼과 광발광 스펙트럼

CdIn₂S₄ 단결정 박막의 온도에 따르는 광흡수 스펙트럼을 293 K에서 10 K까지 측정하여 Fig. 10에 보였다. 광흡수 스펙트럼으로부터 조사광의 에너지 (hν)에 대응하는 광흡수 계수 (α)를 구하고 (αhν) ~ (hν - E_g)의 관계로부터 에너지 갭을 구하였다.

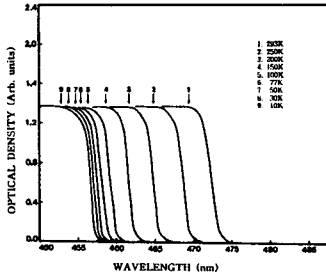


Fig. 7. Optical absorption spectra according to temperature variation of CdIn₂S₄ single crystal thin film.

Fig. 7은 CdIn₂S₄ 단결정 박막의 흡수 곡선에 의한 direct band gap의 온도 의존성을 나타내고 있다. Direct band gap의 온도 의존성은 Varshni equation[16]

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (1)$$

을 잘 만족하고 있다. 여기서, E_g(0)은 0 K에서의 에너지 갭, α와 β는 상수이며, E_g(0)은 2.7116 eV이고 α는 7.74×10⁻⁴ eV/K, β는 434 K이다.

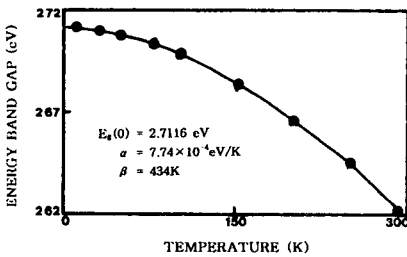


Fig. 8. Temperature dependence of energy gap in CdIn₂S₄ single crystal thin film. (the solid line represents the Varshni equation.)

Fig. 9에 성장된(as-grown) CdIn₂S₄ 단결정 박막의 10 K에서 광발광 spectrum을 보였다. Fig. 9의 단파장대의 457.8 nm(2.7082 eV)와 459.2 nm(2.7 eV)는 exciton과 photon과의 상호 작용으로 polariton이 생기고 free exciton의 upper polariton E_x^u과 lower polariton E_x^l로 보아지나[17], 반절연

성 GaAs기판 위에 CdIn₂S₄ 단결정 박막 시료의 PL 스펙트럼이어서 다음과 같이 고찰된다

GaAs기판의 a₀값은 5.65 Å[18]이고, 본 연구에서 이 기판 위에 성장한 CdIn₂S₄ 단결정 박막의 a₀값은 10.83 Å이다.

CdIn₂S₄ 단결정 박막의 a₀값은 GaAs기판의 a₀값보다 큰 값이어서 GaAs기판 위의 CdIn₂S₄에 압축 응력을 주어 CdIn₂S₄는 strain을 받는다. 그래서, CdIn₂S₄ 단결정 박막에 $\vec{k}=0$ 에서 측되되었던 가전자대가 격자 부정합으로 인해 발생하는 변형에 의해 갈라지면서 heavy-hole-exciton(hhx, 2.7000 eV)과 light-hole-exciton(lhx, 2.7082 eV)로 분리된다고 본다. 이때, lhx와 hhx는

$$2.7000 = hhx = E_g(10) - \delta E_x^{hh} \quad (3)$$

$$2.7082 = lhx = E_g(10) - \delta E_x^{lh} \quad (4)$$

으로 표현된다 (3)과 (4)식에서 δE_x^{hh}와 δE_x^{lh}는 각각 $\vec{k}=0$ 에서 strain에 따라 변하는 heavy-hole-exciton과 light-hole-exciton의 binding energy이다. 이와 같은 결과는 CdIn₂S₄ 단결정 박막이 격자 완화(lattice relaxation)없이 pseudomorphic하게 성장되었음을 말해준다.

10 K일 때, E_g를 2.7112 eV로 하여 (4)식으로 부터 구한 free excitation binding energy δE_x^{lh}는 0.003 eV로서 Shay 등[19]이 reflectivity로부터 구한 exciton binding energy인 0.004 eV와 거의 일치한다.

Fig. 12에서 가장 우세하게 보이는 463.9

nm(2.6726 eV)인 I₂봉우리는 neutral sulfur

vacancy V_s⁰인 주개에 구속된 exciton(D⁰,

X)[20]으로 보인다. I₂의 에너지 hν는 2.6726

eV이고 hν = E_g - E_{FX} - E_{BX} (5)

에서 E_{BX}는 bound exciton의 binding energy이므로 V_s⁰인 donor에 구속된 exciton(D⁰, X)의 binding energy는 0.0356 eV이다. 주개 V_s⁰의 이온화 에너지는 Halsted[[21] 등에 의해

$$\frac{E_{BX}}{E_D} \cong 0.2 \quad (6)$$

와 같은 공식을 사용한다. E_D는 주개의 이온화 에너지이므로 E_D값이 0.178 eV 정도임을 알 수 있다. 이때, 광발광 봉우리 세기의 반치폭(full width half maximum : FWHM)값은 14 meV였다. 또한, I₂(D⁰,X)에 기인하는 봉우리가 가장 우세하게 나타난 것은 Hall 효과측정에서 n형을 나타낸 것과 일치한다.

PL 봉우리 501.2 nm(2.4737 eV)인 I₁ 봉우리는 neutral cadmium vacancy V_{cd}⁰인 받개에 구속된 exciton(A⁰, X)으로 보인다. I₁의 에너지 hν는 2.4737 eV이므로 (5)식에 의해서, V_{cd}⁰인 acceptor에 구속된 exciton(A⁰, X)의 binding energy는 0.2345 eV임을 알 수 있다.

$$\frac{E_{BX}}{E_A} \cong 0.1 \quad (7)$$

식(7)에서 E_A는 주개의 이온화 에너지이므로 값이 2.345 eV임을 알 수 있다.

524.6 nm(2.3634 eV) peak는 donor-acceptor pair(DAP)의 재결합으로 인한 PL peak, 640.3 nm(1.9363 eV) peak는 self activated (S.A) 광발광 봉우리로 생각된다.

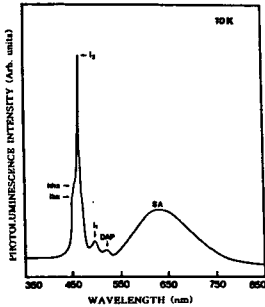


Fig. 9. Photoluminescence spectrum of CdIn₂S₄ single crystal thin film at 10 K.

IV. 결 론

CdIn₂S₄ 단결정 박막은 HWE 방법으로 성장되었다. X-선 회절측정 결과, Laue의 회절 무늬로부터 CdIn₂S₄ 박막은 (110)면으로 성장된 단결정 박막임을 알 수 있었다. 기판의 온도가 420 °C, 증발원의 온도가 630 °C 일때 최적 성장조건인데, 이때 이중 결정 X선 요동곡선(DCRC)의 반치폭(FWHM) 값이 127 arcsec였다. 상온에서 Hall 효과를 측정한 결과, 운반자 농도와 이동도는 각각 $9.01 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $219 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 인 n형의 단결정 박막이었다.

As-grown CdIn₂S₄ 단결정 박막의 10 K일때 PL spectrum으로부터 light-hole-exiton binding energy δE_x^h 는 0.003 eV임을 알았다. 그리고, neutral sulfur vacancy V_s^0 인 donor에 구속된 exciton(D⁰, X)의 binding energy는 0.0356 eV이다. 주개의 이온화 에너지 E_D는 0.178 eV임을 알 수 있다. 또한, neutral cadmium vacancy V_{cd}^0 인 받개에 구속된 exciton(A⁰, X) binding energy는 0.2345 eV임을 알 수 있다. 받개의 이온화 에너지 E_A는 2.345 eV임을 알 수 있다.

REFERENCE

[1] H. Nakanish, "Study of the band edge in CdIn₂S₄ by photovoltaic effect", Jpn. J. Appl. Phys., vol. 19, p 103, 1980
 [2] S. Endo and T. Irizo, "Transport properties of CdIn₂S₄ single crystal", J. Phys. Chem. Solids, Vol. 37, p 201, 1976
 [3] S. I. Radautsan, V. F. Ihitar, and M. I. Shmiglyuk, "heterojunction formation in PbS/CdIn₂S₄ ternary solarcells,"Soviet, Physics-Semiconductors, Vol. 5, No. 11, p.

1959, 1972.

[4] E. Grill, M. uzzi, and A. V Moskalonov, "Photoluminescence and photoconductivity measurements on CdIn₂S₄," J. Phys.C : Solid State Phys., Vol. 11, p. 236, 1978
 [5]. S. Charbonneau and E. Fortin, "Saturation Photoconductivity in CdIn₂S₄" Physical Review B, Vol. 31, No.4, p 2326, 1985
 [6] M. Ueno, H. Nakanishi, and T.Irie, "Optical absorption of Co-doped CdIn₂S₄" J. Phys. Soc. Japan, Vol. 44, No. 6. p 2013, 1978
 [7] I. Shih, C. H. Champness, and A. Vahid Shahihi, "Growth by directional freezing of CdIn₂S₄ and diffused homojunctions in bulk material", Solar cells, Vol. 16, p.27. 1984.
 [8] David Cahen, P. J. Ireland, L. L. Kazmerski, and F. A. Thiel, "X-ray photoelectron and Auger electron spectroscopic analysis of surface treatments and electrochemical decomposition of CdIn₂S₄ photoelectrodes", J. Appl. Phys., Vol.57, No.2, p.4761, 1985.
 [9] K. J. Hong and T. S. Jeong, "The optical properties of CdS crystal grown by the sublimation method", J. of Crystal Growth, Vol. 218, p. 19, 2000.
 [10] W. Horig, and H. Sobotta, "The optical properties of CdIn₂S₄ thin films", Thin Solid Films, Vol. 48, p 67, 1978.
 [11] K. J. Hong and T. S. Jeong, "The characterization of ZnSe/GaAs epilayers grown by hot wall epitaxy", J. of Crystal Growth, Vol. 172, p. 89, 1997.