

## Hot Wall Epitaxy(HWE)법에 의한 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정 박막 성장과 열처리 효과

### The Effect of Thermal Annealing and Growth of CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> Single Crystal Thin Film by Hot Wall Epitaxy

홍광준, 이관교

(Kwang Joon Hong and Kwan Gyu Lee)

#### Abstract

A stoichiometric mixture of evaporating materials for CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> single crystal thin films was prepared from horizontal furnace. To obtain the single crystal thin films, CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 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 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 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 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 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 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> single crystal thin films was annealed in Cd-, S-, and In-atmospheres, the origin of point defects of CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> single crystal thin films has been investigated by the photoluminescence(PL) at 10 K. The native defects of  $V_{\text{Cd}}$ ,  $V_{\text{S}}$ ,  $\text{Cd}_{\text{int}}$ , and  $\text{S}_{\text{int}}$  obtained by PL measurements were classified as donors or acceptors type. And we concluded that the heat-treatment in the S-atmosphere converted CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> single crystal thin films to an optical p-type. Also, we confirmed that In in CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/GaAs did not form the native defects because In in CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> single crystal thin films existed in the form of stable bonds.

**Key Words** : Hot wall epitaxy, Single crystal thin film, Hall effect, Optical absorption, Photoluminescence, Point defect

#### 1. 서론

CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 는 I-III<sub>2</sub>-VI<sub>4</sub>족 화합물 반도체로서 상온에서 에너지 띠틈간격이 2.62 eV[1] 인 직접천이형 반도체이어서 광전도체(photoconductor)[2], 태

양전지[3], LED(light emitting diode)[4] 등에 응용성이 기대되고 있어 양질의 고품질 성장과 물성 연구가 활발히 진행되고 있다[5,6]. CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>의 성장 방법은 Bridgman - Stockbarger technique[7], zone levelling 법[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

조선대학교 물리학과  
(광주광역시 동구 서석동 375,  
Fax : 062-230-4326,  
E-mail : kglee@mail.chosun.ac.kr)  
2002년 6월 11일 접수완료, 2002년 7월 22일 1차 심사완료,  
2002년 8월 9일 최종 심사완료

손실을 줄일 수 있으므로 대량으로 생산할 수 있다는 장점이 있다[11]. Bridgman - Stockbarger technique[7], zone levelling법[8]으로 성장시킨  $CdIn_2S_4$  단결정의 특성에 관한 연구는 이루어졌으나, 아직까지 HWE 방법으로 성장시킨  $CdIn_2S_4$  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  $CdIn_2S_4$  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  $CdIn_2S_4$  다결정을 HWE 방법으로 반절연성 GaAs(100) 위에  $CdIn_2S_4$  단결정 박막을 성장시켰으며, 결정성은 photoluminescence(PL)의 exciton emission 스펙트럼과 이중 결정 X선 요동곡선(double crystal X-ray rocking curve, DCRC)의 반폭치(FWHM)를 측정하여 알아보았다. 성장된  $CdIn_2S_4$  단결정 박막을 Cd, In 및 S 증기 분위기에서 각각 열처리하고 광발광 spectra를 측정하였다. 이러한 열처리 결과가 중성 주기에 구속된 exciton( $D^0, X$ )과 중성 반개에 구속된 exciton( $A^0, X$ )에 의한 복사 발광 봉우리  $I_2$ 와  $I_1$  및 SA emission에 의한 PL 봉우리에 어떤 영향을 미치는가 연구하였다.

## 2. 실험

### 2.1 $CdIn_2S_4$ 다결정 합성

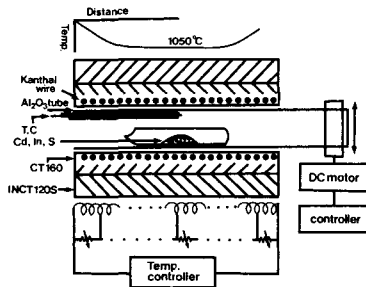


그림 1.  $CdIn_2S_4$  다결정 합성 수평 전기로.  
Fig. 1. Horizontal furnace for synthesizing  $CdIn_2S_4$  polycrystal.

성분 원소인 Cd(Aldrich, 6N), In(Aldrich, 6N), S(Aldrich, 6N)를 몰비로 칭량하여 세척된 석영관(외경 16 mm, 내경 10 mm)에 넣어  $3 \times 10^{-6}$  torr의 진공에서 봉입하여 ampoule을 만들었다. 그림 1의 수평 전기로의 중앙에 넣고 1rpm으로 노심관이 회전하도록 하면서 전기로의 온도를 상승시켰다. 온도 상승으로 인한 성분 원소의 증기압 증가로 ampoule이 파괴되는 것을 방지하기 위해서 시간당 20 °C로 올리면서 노 중심의 온도가 500 °C에 도달하면 그 상태에서 24시간 유지시킨다. 그리고, ampoule을 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  $CdIn_2S_4$  덩어리(ingot)를 제조하였다.

### 2.2 HWE에 의한 $CdIn_2S_4$ 단결정 박막 성장

$CdIn_2S_4$  단결정 박막 성장을 위하여 그림 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  $CdIn_2S_4$  다결정의 분말을 사용하였고, 반절연성 GaAs(100)을 기판으로 사용하였다.  $CdIn_2S_4$  단결정 박막은  $H_2SO_4:H_2O_2:H_2O$ 를 5:1:1로 chemical etching한 반절연성 GaAs(100) 기판과 증발원을 HWE 장치 속에 넣고, 내부의 진공도를  $10^{-6}$  torr로 배기시킨 후, 0.5  $\mu\text{m/hr}$  성장 속도로 성장시켰다.

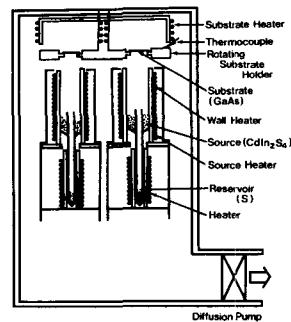


그림 2. hot wall epitaxy 장치의 개략도.  
Fig. 2. Block diagram of the hot wall epitaxy system.

**2.3 결정 구조**

합성된 다결정 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>의 결정구조와 격자상수를 분말법에 의해 구하였으며, HWE 방법으로 성장된 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정 박막의 결정성은 이중 결정 X-선회절(double crystal X-ray diffraction, DCXD) 장치로 측정하였다. 또한, X-ray 회절장치(Rigaku-Denki, D3F)에 Laue 카메라를 부착하여 Laue 배면 반사법(시편·필름 사이의 거리 3 cm)으로 Laue 사진을 촬영하였다. 이 때, X-선은 Cu-K $\alpha$ 를 사용하였다. CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정 박막의 두께는  $\alpha$ -step profilometer(Tencor,  $\alpha$ -step 200)으로 측정하였다.

**2.4 Hall 효과**

Hall 효과를 측정하기 위해 저온장치 속에 셀을 고정하고, 셀에 인가된 전기장에 수직으로 2 KG의 전자석을 놓고 셀의 온도를 293 K에서 30 K까지 변화시키면서 van der Pauw 방법으로 Hall 효과를 측정하였다.

**2.5 광발광(photoluminescence) 측정**

성장된 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정 박막을 cryostat 내부에 있는 cold finger에 고정, 진공으로 배기하고 He-Cd 레이저(Nippon, 442 nm, 50 mW)를 셀에 조사하였다. 발광된 빛을 렌즈로 집속하여 chopping하고 monochromator로 분광하였으며 분광된 빛을 PM tube(RCA, C3 - 1034)로 받아 lock-in-amplifier로 증폭하여 X-Y recorder로 기록하였다. 이때, cryogenic helium refrigerator(AP, CSA-202B)로 cryostat (AP, DE-2025)의 온도를 상온에서 저온으로 내리면서 측정하였다.

**2.6 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정 박막의 열처리 조건**

성장된 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정 박막을 Cd, In과 S 증기 분위기에서 각각 열처리하였다. Sample들의 각 분위기에서 열처리 온도와 재현 시간을 조절하여 PL 특성이 가장 좋고 재현성이 좋은 최적 조건을 구하여 열처리 조건으로 잡았다. Cd 증기 분위기에서 열처리하기 위해 Cd 0.0015 gr을 시편과 함께 세척된 석영관에 넣어  $\sim 10^{-6}$  torr 정도 유지하면서 얼음물 속에서 진공 봉입하여 ampoule의 Cd 증기압이  $10^{-5}$  torr가 되도록 450  $^{\circ}$ C에서 1시간동안 열처리하였다. In 증기 분위기에서 열처리하기 위해 In 0.0015 gr을 시편과 함께 석영관에 넣어 앞에 언급한 방법으로 진공 봉입하여 ampoule의 In

증기압이  $10^{-6}$  torr가 되도록 850  $^{\circ}$ C로 30분동안 열처리하였다. S 증기 분위기에서 열처리하기 위해서 S 0.0015 gr을 시편과 함께 석영관에 넣어 진공 봉입하여 ampoule의 S 증기압이  $10^{-1}$  torr가 되도록 450  $^{\circ}$ C로 30분동안 열처리하였다.

**3. 실험 결과 및 고찰**

**3.1.1 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 다결정의 결정구조**

합성된 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 다결정을 분말로 만들어 측정한 X-ray 회절 무늬를 그림 3에 보였다. 그림 3의 회절 무늬로부터 (hkl)은 면간격에 의한  $\theta$  값이 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 그림 4에 보였다. Fig.에서 보는 바와 같이  $a_0 = 10.83$  Å 였다. 이 값은 Han 등[13]이 보고한 격자 상수  $a_0 = 10.819$  Å 과 잘 일치함을 알 수 있었다.

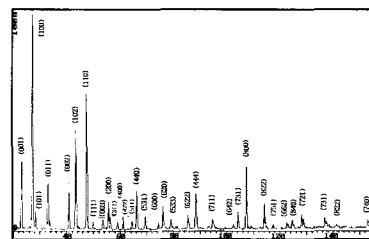


Fig. 3. CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 다결정의 X-선 회절 무늬.  
Fig. 3. X-ray diffraction patterns of CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> poly-crystal.

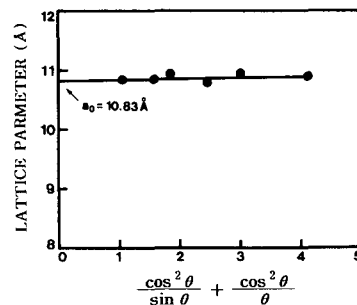


Fig. 4. CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>의 격자 상수  $a_0$ .  
Fig. 4. Lattice parameter  $a_0$  of CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>.

### 3.1.2 CdIn2S4 단결정 박막 성장조건과 결정 구조

HWE에 의한 CdIn2S4 단결정 박막성장은 우선적으로 반절연성 GaAs(100) 기판의 불순물을 제거하기 위하여 기판을 chemical etching 하고, 증발원의 온도를 630 ℃, 기판의 온도를 400~440 ℃로 변화시키면서 성장시켰다. 그림 5는 기판의 온도를 420 ℃로 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, exciton에 의한 발광 스펙트럼은 결함이 적은 결정이 저온에서 발광할 수 있는 것으로 성장된 단결정 박막의 질

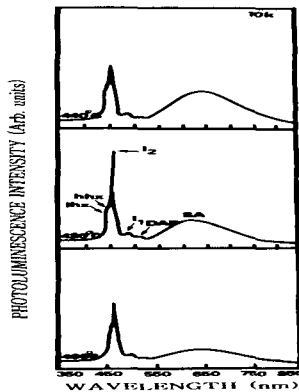


그림 5. CdIn2S4 단결정 박막의 기판 온도 변화에 대한 10 K에서 PL 스펙트럼.

Fig. 5. PL spectrum at 10 K depending upon the substrate temperature variation.

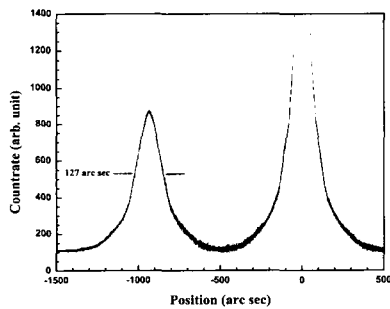


그림 6. CdIn2S4 단결정 박막의 이중 결정 X-선 요동 곡선.

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

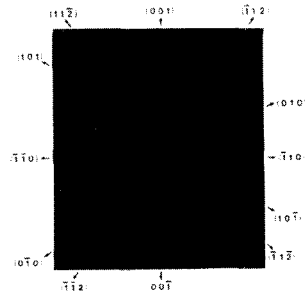


그림 7. 배면 반사법으로 측정된 (110)면의 Laue 무늬.  
Fig. 7. Laue patterns of the (110) planes by Black-reflection.

이 양호함을 뜻한다. 성장된 CdIn2S4 단결정 박막의 이중 결정 X-선 회절 곡선(DCXD)의 반폭치(FWHM)를 측정된 결과, 그림 6과 같이 기판의 온도가 420 ℃일 때 반폭치(FWHM) 값이 127 arcsec로 가장 작았다. 이러한 측정 결과로부터 CdIn2S4 단결정 박막의 최적 성장조건은 기판의 온도가 420 ℃, 증발원의 온도가 630 ℃임을 알 수 있었다. CdIn2S4 단결정 박막을 Laue 배면 반사법으로 촬영하여 Fig. 7과 같은 Laue 사진을 얻었다. 이 사진의 회절점에 대응하는 각 좌표  $\gamma$ 와  $\delta$ 를 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, 그림 7은 (110)면의 Laue의 사진임을 알 수 있었다. 또한, 증발원의 온도를 630 ℃, 기판의 온도를 420 ℃로 하여 성장한 CdIn2S4 단결정 박막의 두께는  $\alpha$ -step profilometer로 측정된 결과, 2.4  $\mu\text{m}$ 로 성장되었음을 알 수 있었다.

### 3.2 CdIn2S4 단결정 박막의 화학 양론적 조성비

CdIn2S4 다결정과 단결정 박막의 EDS 스펙트럼 성분 및 조성비 값을 표 I에 보였다. EDS 스펙트럼은 6 N의 순도를 갖는 Cd, In과 S에서 나오는 특성 X-선을 기준으로 측정했으며, Cd과 In은 L-선 특성 X-선을 이용하고, S는 K-선의 특성 X-선을 사용하여 측정하였다. 다결정 및 단결정 박막의 starting element의 조성비와 결정의 조성비들이  $\pm 2\%$  오차 범위에서 일치되고 있어 화학양론적 조성비가 잘 이루어졌음을 알 수 있었다.

표 1. CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 다결정과 단결정 박막의 EDS 데이터.  
Table 1. EDS data of CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> polycrystal and single crystal thin films.

Element	Polycrystal		Single crystal thin film	
	Starting (%)	Growth (%)	Starting (%)	Growth (%)
Cd	43.351	43.936	43.936	43.421
In	44.284	43.799	43.799	44.591
S	12.365	12.265	12.265	11.988

### 3.3 Hall 효과

성장된 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정 박막을 van der Pauw

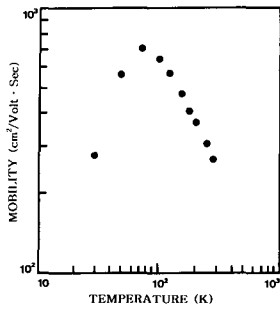


그림 8. CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정 박막의 온도에 따른 이동도의 변화.

Fig. 8. Temperature dependence of mobility for Cd-In<sub>2</sub>S<sub>4</sub> single crystal thin films.

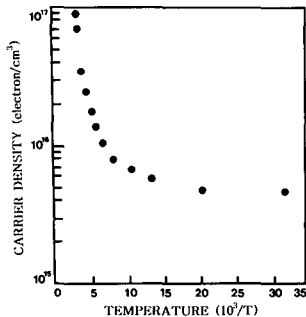


그림 9. CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정 박막의 온도에 따른 운반자 농도의 변화.

Fig. 9. Temperature dependence of carrier density for CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> single crystal thin films.

방법으로 Hall 효과를 293 K에서 30 K까지 온도 변화를 주면서 측정한 값들 중에서 이동도  $\mu$  값을 그림 8에 나타내었다. 그림 8에서 보는 바와 같이, 이동도가 상온에서는 219 cm<sup>2</sup>/V · sec였으며, Fujita[15]의 결과와 같이 77 K에서 293 K까지는 격자 산란 (lattice scattering), 30 K에서 77 K까지는 불순물 산란 (impurity scattering)에 기인한 것으로 생각된다. Carrier density는 온도  $1/T$ 에 대한 음의 지수 형태에 따라 변하고 있었으며, 이때에 온도 역수( $1/T$ )에 대한  $\ln n$  값은 Fig. 9와 같다. 활성화에너지  $E_a$ 는  $n \propto \exp(-E_d/kT)$ 로부터 Fig. 9의 기울기에서 구한 결과, 124 meV였다. 또한, Hall 효과 측정값으로부터 Hall 계수들이 음의 값이어서 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정 박막은 self activated(SA)에 기인하는 n형 반도체임을 알 수 있었다.

### 3.4 광흡수 스펙트럼과 광발광 스펙트럼

CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정 박막의 온도에 따른 광흡수 스펙트럼을 293 K에서 10 K까지 측정하여 그림 10에 보였다. 광흡수 스펙트럼으로부터 조사광의 에너지 ( $h\nu$ )에 대응하는 광흡수 계수 ( $\alpha$ )를 구하고  $(\alpha h\nu) \sim (h\nu - E_g)$ 의 관계로부터 에너지 갭을 구하여 표 2에 모았다.

그림 11은 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정 박막의 흡수 곡선에 의한 direct band gap의 온도 의존성을 나타내고 있다. Direct band gap의 온도 의존성은 Varshni equation[16]

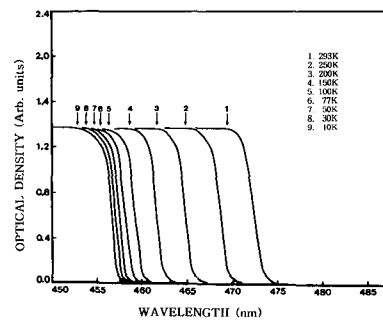


그림 10. CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정 박막의 온도에 따른 광흡수 스펙트럼.

Fig. 10. Optical absorption spectra depending upon temperature variation of CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> single crystal thin film.

표 2. CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정 박막의 온도에 따른 광흡수 스펙트럼.

Table 2. Peaks of optical absorption spectra depending upon temperature variation of CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> single crystal thin film.

Temp.(K)	Wavelength(nm)	Energy(eV)
293	473.2	2.6202
250	469.5	2.6407
200	465.6	2.6628
150	462.3	2.6818
100	459.7	2.6970
77	458.8	2.7023
50	457.9	2.7076
30	457.5	2.7100
10	457.3	2.7112

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

을 잘 만족하고 있다. 여기서,  $E_g(0)$ 는 0 K에서의 에너지 갭,  $\alpha$ 와  $\beta$ 는 상수이며,  $E_g(0)$ 는 2.7116 eV 이고  $\alpha$ 는  $7.74 \times 10^{-4}$  eV/K,  $\beta$ 는 434 K이다.

그림 12에 성장된(as-grown) CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정 박막의 10 K에서 광발광 spectrum을 보였다. Fig. 12의 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  $E_X^U$ 과 lower polariton  $E_X^L$ 로 보아지나 [17], 반질연성 GaAs기판 위에 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정

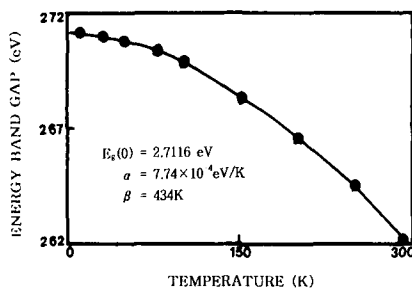


그림 11. CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정 박막의 온도에 따른 에너지갭 (실선은 Varshni 방정식을 표현).

Fig. 11. Temperature dependence of energy gap in CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> single crystal thin film. (the solid line represents the Varshni equation.)

박막 시료의 PL 스펙트럼이어서 다음과 같이 고찰 된다

GaAs기판의  $a_0$ 값은 5.65 Å [18]이고, 본 연구에서 이 기판 위에 성장한 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정 박막의  $a_0$ 값은 10.83 Å이다.

CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정 박막의  $a_0$ 값은 GaAs기판의  $a_0$ 값보다 큰 값이어서 GaAs기판 위의 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>에 압축성 응력을 주어 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>는 strain을 받는다. 그래서, CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정 박막에  $\vec{k}=0$ 에서 축퇴되었던 가전자대가 격자 부정함으로 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  $\delta E_X^{hh}$ 와  $\delta E_X^{lh}$ 는 각각  $\vec{k}=0$ 에서 strain에 따라 변하는 heavy-hole-exciton과 light-hole-exciton의 binding energy이다. 이와 같은 결과는 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정 박막이 격자완화(lattice relaxation)없이 pseudomorphic하게 성장되었음을 말해준다.

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

그림 12에서 가장 우세하게 보이는 463.9 nm (2.6726 eV)인 I<sub>2</sub>봉우리는 neutral sulfur vacancy  $V_S^0$ 인 주개에 구속된 exciton( $D^0, X$ ) [20]으로 보인다. I<sub>2</sub>의 에너지  $h\nu$ 는 2.6726 eV이고  $h$

$$\nu = E_g - E_{FX} - E_{BX} \quad (5)$$

에서  $E_{BX}$ 는 bound exciton의 binding energy이므로  $V_S^0$ 인 donor에 구속된 exciton( $D^0, X$ )의 binding energy는 0.0356 eV이다. 주개  $V_S^0$ 의 이온화 에너지는 Halsted [21] 등에 의해

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

와 같은 공식을 사용한다.  $E_D$ 는 주개의 이온화 에너지이므로  $E_D$ 값이 0.178 eV 정도임을 알 수 있다. 이때, 광발광 봉우리 세기의 반치폭(full width

half maximun : FWHM)값은 14 meV였다. 또한, I<sub>2</sub> (D<sup>0</sup>,X)에 기인하는 봉우리가 가장 우세하게 나타난 것은 Hall 효과측정에서 n형을 나타낸 것과 일치한다.

PL 봉우리 501.2 nm(2.4737 eV)인 I<sub>1</sub> 봉우리는 neutral cadmium vacancy V<sub>Cd</sub><sup>0</sup>인 받개에 구속된 exciton(A<sup>0</sup>, X)으로 보인다. I<sub>1</sub>의 에너지 hν는 2.4737 eV이므로 (5)식에 의해서, V<sub>Cd</sub><sup>0</sup>인 acceptor에 구속된 exciton(A<sup>0</sup>, X)의 bindgin energy는 0.2345 eV 임을 알 수 있다.

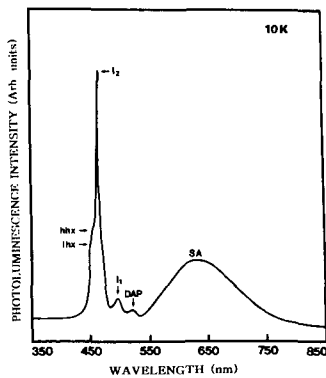


그림 12. CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정 박막의 10 K에서 광발광 스펙트럼.

Fig. 12. Photoluminescence spectrum of CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> single crystal thin film at 10 K.

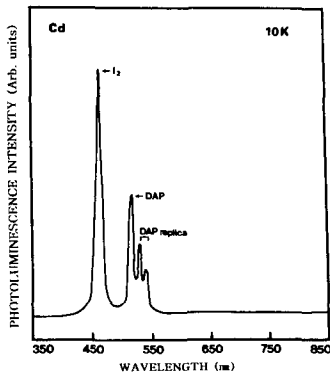


그림 13. Cd 분위기에서 열처리된 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정 박막의 10 K에서 광발광 스펙트럼.

Fig. 13. Photoluminescence spectrum at 10 K of undoped CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> single crystal thin film annealed in Cd vapour.

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

식(7)에서 E<sub>A</sub>는 주개의 이온화 에너지임으로 값이 2.345 eV임을 알 수 있다.

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

450 °C의 Cd 분위기에서 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정 박막을 1시간 동안 열처리하고, 10 K에서 측정한 PL spectrum을 그림 13에 보였다. 열처리 이전의 10 K때의 PL spectra인 그림 12와 비교하면 Fig. 13에서는 I<sub>1</sub>봉우리와 SA emission에 의한 것으로 보이는 broad한 PL 봉우리가 아예 나타나지 않고 있다. Cadmium vacancy V<sub>Cd</sub>는 V<sub>Cd</sub><sup>0</sup>, V<sub>Cd</sub><sup>1</sup> 및 V<sub>Cd</sub><sup>2</sup>가 있고 V<sub>Cd</sub><sup>0</sup>를 neutral cadmium vacancy라 부른다[22-24]. 중성 받개 V<sub>Cd</sub><sup>0</sup>에 구속된 exciton(A<sup>0</sup>, X)에 의해 발광된 봉우리를 I<sub>1</sub>으로 표시하는데 I<sub>1</sub>이 나타나지 않는 것은 Cd 분위기에서 열처리로 Cd의 vacancy V<sub>Cd</sub><sup>0</sup>가 Cd로 채워지고 V<sub>Cd</sub><sup>0</sup>가 없어져, V<sub>Cd</sub><sup>0</sup>에 구속된 exciton(A<sup>0</sup>, X)가 없기에 I<sub>1</sub>이 나타나지 않는다고 고찰된다.

Sulfur와 치환된 어떤 불순물을 I<sub>S</sub>로 표기하고 I<sub>S</sub>가 이온화되어, I<sub>S</sub><sup>+</sup>라고 표기하자, V<sub>Cd</sub><sup>2</sup>와 I<sub>S</sub><sup>+</sup>의 결합인 (V<sub>Cd</sub>-I<sub>S</sub>)<sup>1</sup>의 형태의 발광 중심을 SA center라 표시하고, complex acceptor라고도 호칭한다.

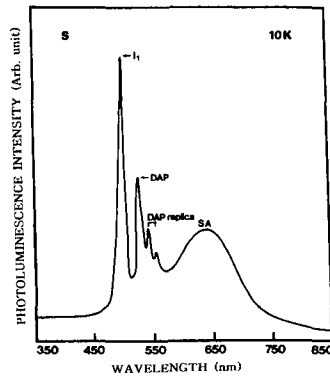


그림 14. S 분위기에서 열처리된 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정 박막의 10 K에서 광발광 스펙트럼.

Fig. 14. Photoluminescence spectrum at 10 K of undoped CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> single crystal thin film annealed in S vapour.

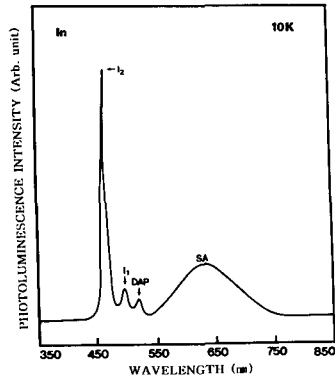


그림 15. In 분위기에서 열처리된 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정 박막의 10 K에서 광발광 스펙트럼.

Fig. 15. Photoluminescence spectrum at 10 K of undoped CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> single crystal thin film annealed in In vapour.

Cd 분위기에서 열처리하여  $V_{Cd}^{-2}$  site가 Cd로 채워지고,  $(V_{Cd}-I_S)^{-1}$  형태의 SA center가 없어져 complex acceptor가 생기지 아니하고 SA emission에 의한 broad한 PL peak도 나타나지 않는다고 본다. Cd 분위기의 열처리로 그 이전보다 donor-acceptor pair(DAP)재결합에 의한 발광 봉우리의 세기가 더 증가한 것처럼 보인다. Cd 분위기에서 열처리하므로써 acceptor의 수가 증가했고, donor의 수는 처음부터 더 많이 생겨있다고 보아 DAP 봉우리의 세기가 더 증가하였다고 본다.  $I_2$  봉우리는 거의 변화 하지 않았는데 hhx, lhx 및 SA 등은 없어졌다.

CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정 박막을 S 분위기에서 30분간 450 °C에서 열처리하여 10 K에서 측정된 PL spectrum를 그림 14에 보였다. Fig. 14에서 보는 바와 같이 hhx, lhx와  $I_2$  봉우리가 나타나지 아니하였다. Neutral sulfur vacancy  $V_S^0$ 인 donor에 구속된 exciton( $D^0, X$ )에 의한 PL 발광봉우리  $I_2$ 가 없어진 것은 S 분위기에서 열처리하여  $V_S^0$ 에 S원자가 채워지고  $V_S^0$ 가 없어져  $V_S^0$ 에 구속될 exciton( $D^0, X$ )가 없기에  $I_2$ 가 나타나지 않는다고 고찰된다.

SA emission에 의한 broad한 봉우리가 S 분위기에서 열처리하여도 없어지지 않고, 열처리 이전의 모양을 하고 있다는 것은 SA center는 S의 vacancy  $V_S$ 와는 무관하다는 증거이다. Cd와 치환된 또는 In과 치환된 불순물을  $I_{Cd}$  또는  $I_{In}$ 이라 할

때,  $V_S$ 와의 결합인  $(I_{Cd}-V_S)^{-1}$  또는  $(I_{In}-V_S)^{-1}$ 인 형태의 SA center가 있다고 보고 complex donor라 하자. S 분위기에서 열처리하면  $V_S$ 에 S원자가 채워지고 SA center가 없어져 SA emission에 의한 broad한 peak가 나타나지 아니해야 한다. 그러나, S 분위기에서 열처리하면 SA emission 봉우리가 나타나고 있다. 따라서,  $(I_{Cd}-V_S)^{-1}$  또는  $(I_{In}-V_S)^{-1}$ 인 형태의 SA center가 처음부터 없었다는 증거이다.

CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정 박막을 850 °C로 In 분위기에서 30분간 열처리한 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정 박막을 10 K에서 측정된 PL spectrum를 그림 15에 보였다. In 분위기에서 열처리하면 그 이전의 PL spectra와 거의 같은 모양을 하고 있다. In의 영향을 거의 받지 않고 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정 박막이 제작되었다고 본다.

#### 4. 결론

CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정 박막은 HWE 방법으로 성장되었다. X-선 회절측정 결과, Laue의 회절 무늬로부터 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 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 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정 박막의 10 K일때 PL spectrum으로부터 light-hole-exciton binding energy  $\delta E_x^h$ 는 0.003 eV임을 알았다. 그리고, neutral sulfur vacancy  $V_S^0$ 인 donor에 구속된 exciton( $D^0, X$ )의 binding energy는 0.0356 eV이다. 주개의 이온화 에너지  $E_D$ 는 0.178 eV임을 알 수 있다. 또한, neutral cadium vacancy  $V_{Cd}^0$ 인 받개에 구속된 exciton( $A^0, X$ ) binding energy는 0.2345 eV임을 알 수 있다. 받개의 이온화 에너지  $E_A$ 는 2.345 eV임을 알 수 있다.

Cd 분위기에서 열처리한 결과, SA emission에 의한 broad한 PL 봉우리가 관측되지 아니한 것은 S와 치환된 불순물을  $I_S$ 라 할 때,  $I_S$ 와  $V_{Cd}$ 의 결합 형태인  $(V_{Cd}-I_S)^{-1}$ 가 SA center인 complex acceptor인데 Cd 분위기에서의 열처리로  $V_{Cd}$ 를 Cd가 채워  $V_{Cd}$ 가 없어지고  $(V_{Cd}-I_S)^{-1}$ 인 complex acceptor가 생기지 아니하여 SA emission에 의한 PL peak가 관측되지 않는다고 본다.



S 분위기에서 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정 박막을 열처리하고, 10 K에서 측정된 PL spectrum에는 SA emission에 의한 PL 봉우리는 broad하게 그대로 있는데 I<sub>2</sub> 봉우리가 관측되지 아니하였다. 중성 donor V<sub>S</sub><sup>0</sup>가 S 분위기에서 열처리로 S 원자에 의해 채워지고 neutral donor V<sub>S</sub><sup>0</sup>가 없어져 구속될 exciton(D<sup>0</sup>, X)가 생기지 아니하여 I<sub>2</sub> 봉우리가 관측되지 않는다고 본다. 이때, exciton (D<sup>0</sup>, X)의 binding energy는 0.0356 eV이고, 주개의 이온화 에너지는 0.178 eV이다. 그러나, SA emission의 PL 봉우리가 나타난 것은, SA emission의 PL 봉우리의 발광중심인 complex donor가 Cd나 In과 치환된 불순물을 I<sub>Cd</sub> 또는 I<sub>In</sub>이라 할 때 V<sub>S</sub>와의 결합형태인 (V<sub>S</sub>-I<sub>Cd</sub>)<sup>-1</sup> 또는 (V<sub>S</sub>-I<sub>In</sub>)<sup>-1</sup>형태가 아니라는 증거이다. 만약, (V<sub>S</sub>-I<sub>Cd</sub>)<sup>-1</sup> 또는 (V<sub>S</sub>-I<sub>In</sub>)<sup>-1</sup>형태가 SA center라면 S 분위기에서 열처리할 때, V<sub>S</sub>가 S에 의해 채워지고 (V<sub>S</sub>-I<sub>Cd</sub>)<sup>-1</sup> 또는 (V<sub>S</sub>-I<sub>In</sub>)<sup>-1</sup>형태인 SA center인 complex donor가 없어져 SA emission이 생기지 아니했기 때문이다.

In 분위기에서 열처리해도 열처리 이전의 PL spectra를 보이고 있어서 I<sub>2</sub>, I<sub>1</sub> 및 S.A emission에 의한 PL peak에는 영향을 주지 않는다고 보았다.

### 감사의 글

본 논문은 2001년도 조선대학교 학술 연구비 지원에 의해서 연구된 논문임.

### 참고 문헌

- [1] H. Nakanish, "Study of the band edge in CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> by photovoltaic effect", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 19, p. 103, 1980.
- [2] S. Endo and T. Irizo, "Transport properties of CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 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/CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 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 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>", J. Phys. C : Solid State Phys., Vol. 11, p. 236, 1978.
- [5] S. Charbonneau and E. Fortin, "Saturation Photoconductivity in CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>" Phys. Rev. B31, No.4, p. 2326, 1985.
- [6] M. Ueno, H. Nakanishi, and T. Irie, "Optical absorption of Co-doped CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>" 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 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 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 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 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 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 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.
- [12] B. D. Cullity, "Elements of X-ray Diffractions", Addison - Wesley, chap. 11, 1985.
- [13] H. Han and A. Klinger, "Crystal structure and two-phonon absorption in CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>", Anorg. Allgem. Chem., Vol. 263, p. 177, 1950.
- [14] Elizabeth A. Wood, Crystal Orientation Manual, Columbia university press, 1963.
- [15] H. Fujita, "Electron radiation damage in cadmium-selenide crystal at liquid-helium temperature," J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 20, p. 109, 1965.
- [16] Y. P. Varshni, "Far-infrared optical absorption of Fe<sup>2+</sup> in ZnSe", Physics, Vol. 34, p. 149, 1967.
- [17] B. Tell, J. L. Shay and H. M. Kasper, "Luminescence and impurity states in CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>", Phys. Rev., B4, Vol. 124, p. 2465, 1971.
- [18] Jasprit Singh, "Physics of Semiconductors and their Heterostructures", M. C. Graw-Hill,

Inc. C hap. 5, p. 159, 1996.

- [19] J. L. Shay and J. H. Wernick, "The band structure of  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  calculated by the pseudopotential method", J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 33, No. 6, p. 1561, 1972.
- [20] D. D. Sell, S. E. Stokowski, R. Dingle, and J. V. Diloranzo, "The optical properties of  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  thin films", Phys. Rev. B7, Vol. 195, p. 4568, 1973.
- [21] R. E. Halsted and M. Aven, "Infrared absorption and Luminescence spectra of  $\text{Fe}^{2+}$  in cubic  $\text{ZnS}$ : role of the Jahn-Teller coupling", Phys. Rev. Lett., Vol. 14, No. 64, 1965.
- [22] 홍광준, "Hot Wall Epitaxy(HWE) 법에 의한  $\text{CuInSe}_2$  단결정 박막 성장과 특성" 전기전자재료학회논문지, 14권, 6호, p. 445, 2001.
- [23] 배상혁, 윤일구, 서대식, 이상렬, "PLD 증착 변수에 따른 II-VI족 화합물  $\text{ZnO}$  반도체 박막의 발광 특성 연구" 전기전자재료학회논문지, 14권, 3호, p. 246, 2001.
- [24] 박용규, 성현호, 조황신, 박대회, " $\text{ZnS}$  형광체 분말의 결정 결함에 따른 발광 특성 연구" 전기전자재료학회논문지, 13권, 10호, p. 876, 2000.