

## CuInTe<sub>2</sub> 단결정 성장과 특성연구(I)

유상하 홍광준 이상렬 신용진 이관교 서상석 김승욱 정준우 이웅기\*

박태영\*\* 신영진\*\*\* 정태수\*\*\* 신현길\*\*\* 김택성\*\*\* 문종대\*\*\*\* 김혜숙\*\*\*\*\* 전승룡\*\*\*\*\*

조선대학교 물리학과, 광주 501-759

\*조선대학교 전산통계학과, 광주 501-759

\*\*원광대학교 과학교육(물리)과, 익산 570-749

\*\*\*전북대학교 물리학과, 전주, 560-756

\*\*\*\*동신대학교 물리학과, 나주, 520-714

\*\*\*\*\*금성환경전문대학, 나주, 523-930

\*\*\*\*\*동아전문대학, 영암, 526-870

## Study on CuInTe<sub>2</sub> Single Crystals Growth and Characteristics(I)

S.H.You, K.J.Hong, S.Y.Lee, Y.J.Shin, K.K.Lee, S.S.Suh, S.U.Kim, J.W.Jeong,

W.K.Lee\*, T.Y.Park\*\*, Y.J.Shin\*\*\*, T.S.Jeong\*\*\*\*, H.K.Shin\*\*\*,

T.S.Kim\*\*\*. J.D.Moon\*\*\*\*, H.S.Kim\*\*\*\*\*, S.L.Jeon\*\*\*\*\*

Department of Physics, Chosun University, Kwangju 501-759

\*Department of Computer Science and Statistics, Chosun University, Kwangju 501-759

\*\*Department of Physics, Wonkwang University, Iksan, 570-749

\*\*\*Department of Physics, Jeonbuk National University, Jeonju, 560-756

\*\*\*\*Department of Physics, Dongshin University, Naju, 520-714

\*\*\*\*\* Kumsung Environment College, Naju, 523-930

\*\*\*\*\* Dong A College, Youngam, 526-870

### 요 약

CuInTe<sub>2</sub> 다결정은 수평전기로서 합성하고, CuInTe<sub>2</sub> 단결정은 수직 Bridgman 방법으로 성장하여 결정구조를 조사하고, Hall 효과를 30K에서 293K의 온도영역에서 측정하였다.

CuInTe<sub>2</sub> 다결정 및 단결정은 정방정계였다. 다결정의 격자상수는  $a=6.168\text{\AA}$ ,  $c=12.499\text{\AA}$  그리고  $c/a=2.026$ 이었고, 단결정의 격자상수는  $a=6.186\text{\AA}$ ,  $c=12.453\text{\AA}$ , 그리고  $c/a=2.013$ 이었다. CuInTe<sub>2</sub> 단결정의 성장면은 Laue 배면반사 사진으로부터 구하였으며 (112)면이었다.

CuInTe<sub>2</sub> 단결정의 Hall 효과는 van der Pauw 방법으로 측정하였다. 상온에서 측정된 c축에 수직인 시료의 운반자농도  $p$ 는  $2.14 \times 10^{23} \text{holes/m}^3$ , 전기전도도  $\sigma$ 는  $739.58 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$  그리고 이동도  $\mu$ 는  $2.16 \times 10^{-2} \text{m}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  이었다. c축에 평행한 시료의 운반자농도  $p$ 는  $1.51 \times 10^{23} \text{holes/m}^3$ , 전기전도도

$\sigma$ 는  $717.55 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$  그리고 이동도  $\mu$ 는  $2.97 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 이었다. c축에 수직 및 평행한 시료의 Hall계수가 양의 값이어서  $\text{CuInTe}_2$  단결정은 p형 반도체임을 알 수 있었다.

### Abstract

$\text{CuInTe}_2$  synthesised in a horizontal electric furnace was found to be polycrystalline. Single crystals of  $\text{CuInTe}_2$  were grown with the vertical Bridgman technique. The structure, Hall effect of the crystals were measured in the temperature range 30 to 293 K.

Both the polycrystals and single crystals of  $\text{CuInTe}_2$  were tetragonal in structure. The lattice constants of the polycrystals were measured as  $a=6.168\text{\AA}$  and  $c=12.499\text{\AA}$ , with  $c/a=2.026$ , these of the single crystals were measured as  $a=6.186\text{\AA}$  and  $c=12.453\text{\AA}$ , with  $c/a=2.013$ . The growth plane of the oriented single crystals was confirmed to be a (112) plane from the back-reflection Laue patterns.

The Hall effect of the  $\text{CuInTe}_2$  single crystals was measured with the method of van der Pauw. The Hall data of the samples measured at room temperature showed a carrier concentration of  $2.14 \times 10^{23} \text{ holes}/\text{m}^3$ , a conductivity of  $739.58 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ , and a mobility of  $2.16 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  for the sample perpendicular to the c-axis. Values of  $1.51 \times 10^{23} \text{ holes}/\text{m}^3$ ,  $717.55 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ , and  $2.97 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  were obtained for the sample parallel to the c-axis. The Hall coefficients for the samples both perpendicular and parallel to the c-axis in the temperature range 30 K to 293 K were always positive values. Thus the  $\text{CuInTe}_2$  single crystal was determined to be a p-type semiconductor.

### 1. 서 론

삼원  $\text{ABX}_2$  화합물 반도체는 2개의 주요 군(群), 즉  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{X}_2^{\text{VI}}$  화합물 반도체와  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{X}_2^{\text{V}}$  화합물 반도체로 나눌 수 있다.

삼원  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{X}_2^{\text{VI}}$  화합물은 2원 II-VI 화합물인 섬아연광(zinc blende=sphalerite) 구조의 단위 세포를 c축으로 포개어 놓은 모양을 하고 있으며 1953년 Hahn<sup>1)</sup> 등에 의해 처음으로 합성되고 그들의 결정구조 및 격자상수를 분말 X선 회절 방법을 이용하여 연구 보고하였고, 1954년 Goodman<sup>2)</sup> 등에 의하여 반도체로서의 응용가능성이 제시되었다. 이 화합물들은 직접천이형 에너지 띠 간격을 가지고, n형 또는 p형으로 성장이 가능하며 비선형 광학적 성질을 보이므로 광전자소자 개발에 이용될 수 있다.

$\text{CuInTe}_2$ 는 황동광구조 반도체인  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{X}_2^{\text{VI}}$  족의 하나이며 상온에서 특성 측정 방법에 따라 0.92eV에서 1.06eV 범위의 직접 에너지 띠 간격<sup>3,8)</sup>을 가지며 정방정계(tetragonal)의 일그러짐 변수  $\delta(=2 - c/a)$ 가 1은 아니지만 다른  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{X}_2^{\text{VI}}$  화합물의  $\delta$ 보다 작다. 그러므로  $\text{CuInTe}_2$ 는 거의 등방형 특성들을 나타낼 것으로 기대된다.

그러나 Te계( $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{Te}_2$ ) 화합물 반도체는 다른  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{X}_2^{\text{VI}}$  화합물 반도체에 비해 성장과정에서  $\text{Cu}_2\text{Te}$ ,  $\text{In}_2\text{Te}_3$  와 같은 second phase 와 혼재로 인해 고온에서 성장해야 하나 고온에서는 증기압이 높기 때문에 균질의 단결정 성장이 쉽지 않다<sup>9-15)</sup>. 그래서 다른 S계( $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{S}_2$ ) 나 Se계( $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{Se}_2$ )에 비해 적은 수의 과학자들<sup>16-25)</sup>이 이 분야를 연구하고 있다. 특히 국내에서는 Te계( $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{Te}_2$ ) 삼원화합물 반도체에 대한 연구는

거의 없으며 상대적으로 S계나 Se계 삼원 및 다원화합물 반도체는 활발하게 연구되고 있다.

본 연구에서는 수평로에서 CuInTe<sub>2</sub> 다결정을 합성하고, 수직 Bridgman 방법으로 CuInTe<sub>2</sub> 단결정을 성장시켰다. 합성된 다결정 CuInTe<sub>2</sub> 와 성장된 단결정 CuInTe<sub>2</sub> 를 분말법에 의한 X선 회절무늬로부터 결정구조 및 격자상수를 조사하였고 성장된 CuInTe<sub>2</sub> ingot의 Laue배면반사 사진으로부터 단결정임을 확인하였다. 그리고 c축에 수직 및 평행하게 잘라 van der Pauw 방법으로 Hall 효과를 측정하여 이동도와 운반자 농도의 온도의존성을 조사하였다.

## 2. 실험

### 1) CuInTe<sub>2</sub> 다결정 합성

투명석영관(내경 10mm, 외경 14mm)을 HNO<sub>3</sub>과 중성세제로 잘 세척하여 수분을 제거한 다음 한쪽 끝을 봉입하고 석영관내에 고순도의 copper(Aldrich 25, 417-7, 99.999%), indium(Aldrich 26, 411-3, 99.999%), tellurium(Aldrich 26, 331-1, 99.999%)을 각각 mole 비로 칭량하여 넣고  $7 \times 10^{-7}$  Torr의 진공도로 진공봉입하여 CuInTe<sub>2</sub> 다결정 합성용 앰플을 만들었다.

본 실험에서 제작하여 온도기울기를 잡아놓은 전기로의 중앙부분에 합성용 앰플을 장치한 다음 전기로의 온도를 상온에서 1150°C까지 10°C/hr로 상승시켰다. 전기로의 온도가 500°C가 되었을 때 부터 봉입된 시료가 화학양론적 조성을 만족하고 균일한 화합물이 될 수 있도록 4rpm 감속 DC motor를 이용하여 앰플과 접해있는 알루미늄 나관( $\phi=2.8$ mm)을 좌우로 회전시켰다. 성분원소들이 충분히 반응할 수 있도록 1150°C에서 50시간 동안 유지시킨 다음 좌우회전 DC motor를 정지시키고 20°C/hr로 상온까지 서냉시켜 암갈색의 CuInTe<sub>2</sub> 다결정 덩어리(ingot)를 얻었다(그림 1).

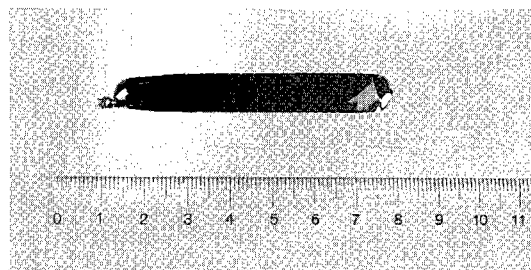


Fig. 1. Photograph of CuInTe<sub>2</sub> polycrystal.

### 2) CuInTe<sub>2</sub> 단결정 성장

CuInTe<sub>2</sub> 단결정은 Bridgman 방법으로 성장하였다. 물리화학적 세척을 잘하여 끝이 뾰족하게 세공된 투명석영관(내경 10mm, 외경 14mm)에 다결정 CuInTe<sub>2</sub> 덩어리를 넣고 석영관내의 중앙상단에 reservoir를 만들어 소량의 tellurium을 넣고  $7 \times 10^{-7}$  Torr로 진공봉입하여 CuInTe<sub>2</sub> 단결정 성장용 앰플을 만들었다. Reservoir 내의 Te은 고온에서 증기압이 크다는 것을 이용하여 단결정의 성장을 돕고 단결정의 Te vacancy를 줄이기 위해서이다. 이와 같이 제작된 단결정 성장용 앰플을 단결정 성장용으로 제작한 수직 3단 전기로에 앰플의 끝부분이 고온부의 상단에 일치되게 pulling motor에 연결된 줄에 매달아 고정하고 3단 전기로의 온도를 각각 중온부 5°C/hr, 고온부 10°C/hr, 저온부 2°C/hr의 속도로 승온시켜 중온부의 온도가 700°C, 고온부의 온도가 1150°C, 저온부의 온도가 400°C가 되도록 하여 48시간 유지시킨 후 같은 온도하에서 0.75mm/hr(1.8cm/day)의 속도로 앰플의 끝이 저온부의 중간에 내려올 때까지 하강시켰다(총하강거리 20cm, 약 267시간). 하강이 끝나면 결정의 균열을 막기 위해 3단 전기로의 온도를 각각 중온부는 10°C/hr, 고온부는 20°C/hr, 저온부는 5°C/hr의 속도로 상온까지 서냉시켜 CuInTe<sub>2</sub> 단결정을 성장하였다. CuInTe<sub>2</sub> 단결정의 크기는 직경 1cm, 길이 3cm로 암갈색 탄환형이다(그림 2).

3. 결과 및 고찰

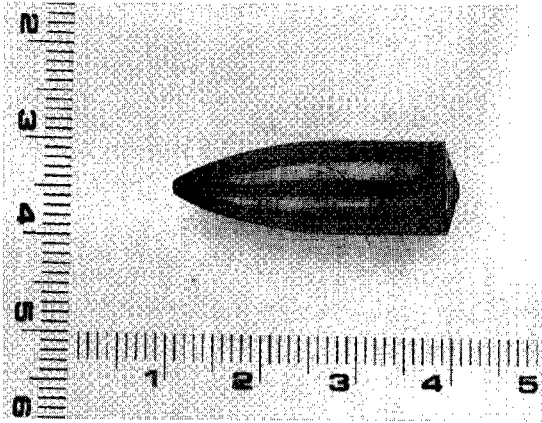


Fig. 2. Photograph of  $\text{CuInTe}_2$  single crystal grown by vertical Bridgman method.

3) X선 회절장치

성장된  $\text{CuInTe}_2$  다결정 및 단결정의 결정구조와 격자상수를 조사하기 위하여 X선 회절장치 (Rigaku-Denki, D-3F)로 분말 X선회절법을 이용하여 X선 회절무늬를 얻었다. 이때 사용한 X선은  $\text{CuK}\alpha$ 인 파장  $1.5418\text{\AA}$  이었다. 그리고 X선 회절장치에 Laue 카메라를 부착하여 Laue 배면반사법 (거리 3cm)으로 Laue 사진을 얻었다.

4) EDX 분석장치

성장된  $\text{CuInTe}_2$  다결정 및 단결정의 화학양론적 조성비를 확인하기 위하여 Energy Dispersive X-ray Analyzer (EDZ, Link, AN-10000)를 사용하여 EDX 스펙트럼을 얻어 화학양론적 조성비를 조사하였다.

5) Hall 효과

성장된  $\text{CuInTe}_2$  단결정의 Hall 효과를 van der Pauw 방법으로 측정하였으며 준비한 Hall 효과 측정용 시료를 Cryostat의 Cold finger에 고정하고 시료에 가해진 전기장에 수직으로 2kG의 자기장을 걸고 시료의 온도를 293K에서 30K까지 변화시키면서 측정하였다.

1)  $\text{CuInTe}_2$  결정구조 및 화학양론적 조성비

①  $\text{CuInTe}_2$  다결정

본 실험에서 합성한  $\text{CuInTe}_2$  다결정의 결정구조는  $\text{CuInTe}_2$  다결정을 분말로 만들어 X선 회절장치로 측정된 X선 회절무늬를 분석하여 조사하였다. 측정된  $\text{CuInTe}_2$  다결정의 X선 회절무늬는 그림 3과 같으며 JCPDS 카드 (No. 34-1498)와 비교하면 정방정계(tetragonal) 구조로 되었음을 알 수 있다.  $\text{CuInTe}_2$  다결정의 격자상수를 외삽법으로 구하면 그림 4와 같다. 그림에서 보는 바와 같이  $a$ 는  $6.168\text{\AA}$ ,  $c$ 는  $499\text{\AA}$  이고  $c/a$ 는 2.026이었다. 이 값은 Hahn 등<sup>1)</sup>이 보고한  $a$ 는  $6.16 \pm 0.005\text{\AA}$ ,  $c$ 는  $12.3 \pm 0.01\text{\AA}$  과 잘 일치하였다.

합성된  $\text{CuInTe}_2$  다결정의 화학양론적 조성비는 EDX(Link, AN-10000)로 측정된 EDX 스펙트럼을 분석하여 조사하였다.  $\text{CuInTe}_2$  다결정의 EDX 스펙트럼은 copper는 K선의 특성 X선을, indium과 tellurium은 L선의 특성 X선을 사용하여 측정하였으며 그림 5와 같다. 그림에서 보는 바와 같이 copper, indium, tellurium에 해당하는 특성 X선 봉우리가 나타나고 있다. 이들 특성 X선 봉우리들의 면적을 계산하여 표 1에

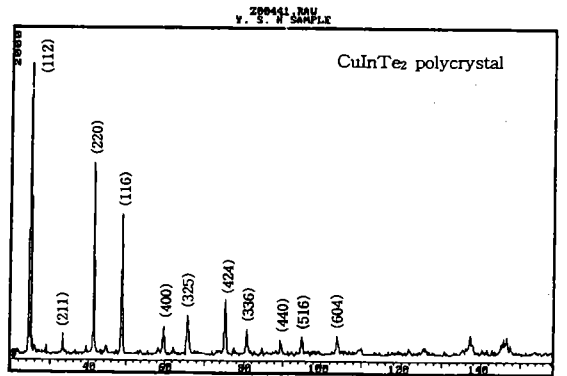


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of  $\text{CuInTe}_2$  polycrystal powder.

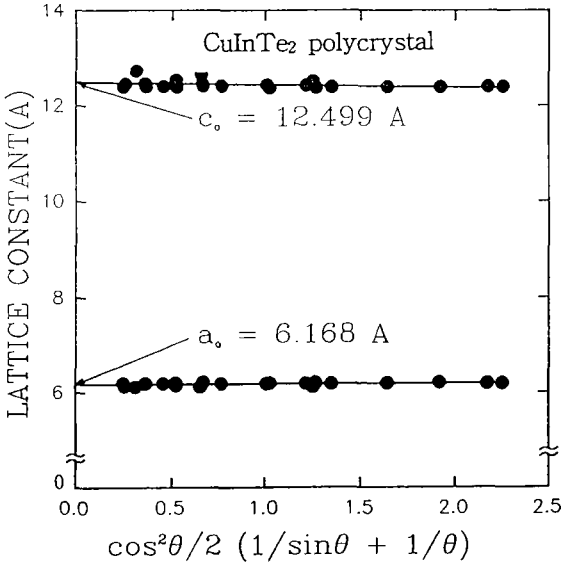


Fig. 4. Lattice constant of CuInTe<sub>2</sub> polycrystals.

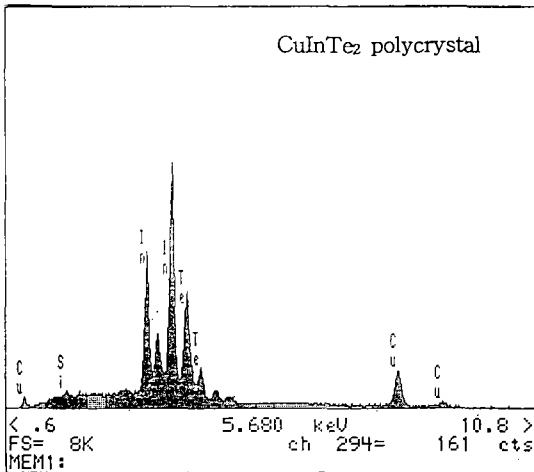


Fig. 5. EDX spectra of CuInTe<sub>2</sub> polycrystals.

정리하였다. 표 1에서 보는 바와 같이 CuInTe<sub>2</sub> 다결정의 화학양론적 조성비가 copper 는 24.383%, indium이 24.982%, tellurium이 49.826%로 합성되었으며 이들은 각 원소들의 mole 비 칭량에 의한 25%, 25%, 50%에 비해 각각 0.617%, 0.018%, 0.174% 부족하게 합성되었음

을 알 수 있다. Silicon 이 미량 검출된 것은 CuInTe<sub>2</sub> 다결정 합성과정에서 석영관으로부터 유입된 것으로 사료된다.

Table 1. All elements analyzed for CuInTe<sub>2</sub> polycrystal and single crystal.

Elmt.	Atom. %		
	Starting	CuInTe <sub>2</sub> polycrystal	CuInTe <sub>2</sub> single crystal
Cu	25	24.383	23.803
In	25	24.982	23.872
Te	50	49.826	51.306
Si	0	0.809	1.019
Total	100%	100%	100%

② CuInTe<sub>2</sub> 단결정

본 실험에서 성장한 CuInTe<sub>2</sub> 단결정의 결정 구조는 CuInTe<sub>2</sub> 다결정의 결정구조 조사과정과 마찬가지로 분말법으로 측정된 X선 회절무늬를 분석하여 조사하였다. CuInTe<sub>2</sub> 단결정에 대한 X선 회절무늬는 그림 6과 같으며 JCPDS카드 (No. 34-1498)와 비교하면 정방정계 구조로 성장되었음을 알 수 있다. Nelson-Riley의 보정식을 이용하여 CuInTe<sub>2</sub>의 격자상수를 구하면 그림 7과 같다. 그림에서 보는 바와 같이 a는 6.186Å 이고 c는 12.453Å, 그리고 c/a는 2.013 이었다. 이 값은 타 연구자의 보고된 값<sup>26-33)</sup>과 잘 일치하였다. 여기서 c/a 의 값이 합성된 다결정 CuInTe<sub>2</sub> 의 값인 2.026보다 작은 것은 다결정에서 단결정으로 상전이 과정에서 원자들이 제자리를 차지한 것으로 사료된다.

CuInTe<sub>2</sub> 단결정의 화학 양론적 조성비 조사는 CuInTe<sub>2</sub> 다결정 조사방법과 같으며 CuInTe<sub>2</sub> 단결정에 대한 EDX 스펙트럼은 그림 8과 같고 EDX 스펙트럼의 특성 X선 봉우리들의 면적을 계산하면 표 1과 같다. 표에서 보는 바와 같이 CuInTe<sub>2</sub> 단결정은 copper, indium, tellurium 의 atom%가 각각 23.804%, 23.872%, 51.306%로 성장되었으며 이것은 합성하기 위해

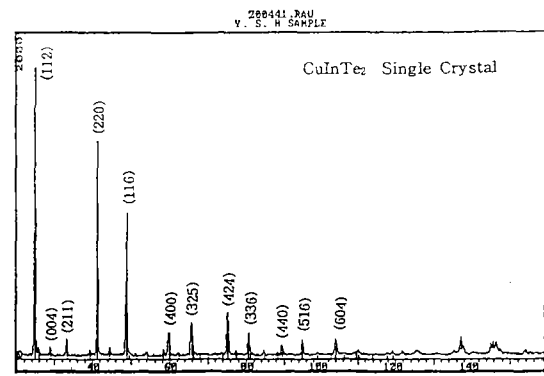


Fig. 6. X-ray diffraction patterns for the powders of CuInTe<sub>2</sub> single crystal.

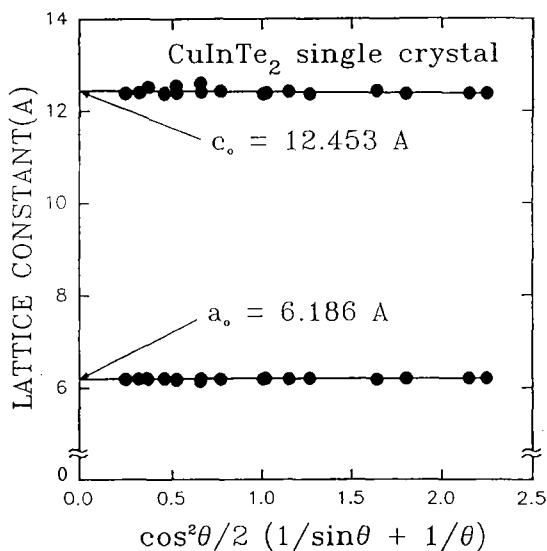


Fig. 7. Lattice constants of CuInTe<sub>2</sub> single crystal.

mole 비로 칭량한 25%, 25%, 50%에 비하여 copper와 indium이 각각 1.196%, 1.128% 부족하게, tellurium이 1.306% 증가하여 성장되었음을 알 수 있었다. Tellurium이 1.306% 증가하여 성장된 것은 Te의 증기압을 이용하여 결정성장을 돕고 Te vacancy를 줄이기 위해서 설치한 reservoir의 Te이 기화하여 결정에 유입된 것으로 사료되며, Si이 1.019% 검출된 것은 단결정 성장장에서도 석영관으로부터 유입되었음을 알 수

있다.

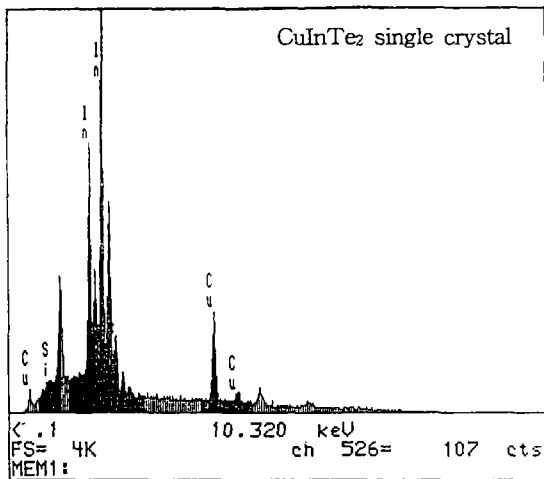


Fig. 8. EDX spectra of CuInTe<sub>2</sub> single crystal.

### ③ CuInTe<sub>2</sub>의 Laue 사진과 결정구조

CuInTe<sub>2</sub>는 space group I4̄2d 에 속하는 황동광구조의 반도체이다. 그 구조는 II-VI족 삼아연광구조의 경우와 매우 유사하나 양이온 sublattice가 Cu와 In에 의해 번갈아 가며 채워져 있으므로 입방정계가 아닌 정방정계 구조를 형성한다. 따라서 단위세포는 삼아연광구조의 단위세포를 c축 방향으로 2배한 것과 같으며 단위세포당 8개의 원자를 포함한다. 단위세포는 양이온 Cu와 In의 이온반경과 전기음성도(electronegativity)의 차이 때문에 두개의 기본 화학결합 Cu-Te, In-Te의 결합길이가 같지 않아 약간 일그러진 정방정계로 되어 있으며 이는 일그러짐 변수  $\delta (=c/2a) \neq 1$ 로 표시된다. 따라서 황동광구조의 (112)면 또는 (hk2l)면은 삼아연광구조에서 (111)면의 경우로 생각하고, 입방정계의 (111) 면에 대한 입체투영과 비교하여 결정의 방향을 정할 수 있다. 그리고 황동광구조의 (110)면 또는 (hk0)면은 입방정계의 (110)면의 경우로, 황동광구조의 (001)면은 입방정계의 (001)면으로 생각하고 입방정계의 (001)면의 입체투영과 비교하여 결정의 방향을 정할 수 있다.

본 실험에서는 성장된 CuInTe<sub>2</sub> 단결정의 밀

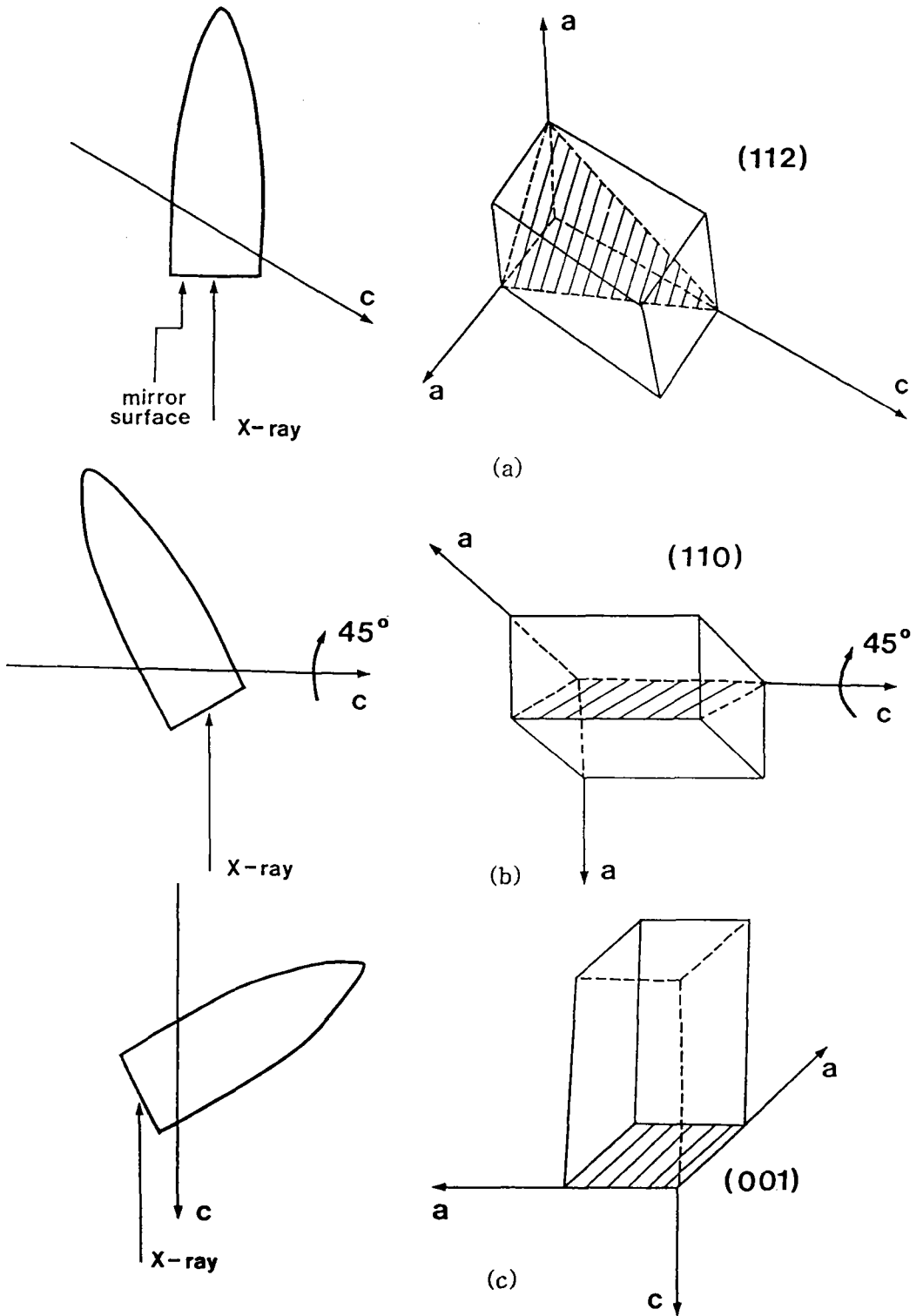


Fig. 9. Measurements of back - reflection Laue method

면을 SiC paper (#1200)로 갈고,  $Al_2O_3$  ( $0.3\mu m$  와  $0.05\mu m$ ) 분말을 묻힌 광택천으로 연마하여 경면을 만들고, trichloro ethylene, acetone, alcohol 및 증류수 순으로 세척하여 시료를 준비하였다. 준비된 시료를 그림 9과 같은 측정순서에 의해 Laue 배면반사 사진을 얻었다. 먼저 그림 9의 (a)와 같이 연마한 경면에 수직으로 X선을 입사시켜 배면반사 Laue 사진을 얻어 그림 10에 보였다. 이 사진의 회절점에 대응하는 각좌표와 Greninger 도표<sup>34)</sup>를 이용하여 읽고 Wulff 망을 이용하여 필름위의 회절점들을 투영하였다. 이 투영된 점들이 만드는 여러 쌍곡선에 대응하는 점을 연결하여 대원을 그려  $CuInTe_2$  결정 (chalcopyrite structure)에 대한 입체투영을 그렸다. 이것을 입방정계의 (111)면에 대한 입체투영과 비교한 결과 c축을 중심으로 좌우 대칭임을 알 수 있고 첨아연광구조의 (111)면과 같음을 알 수 있었다. 따라서  $CuInTe_2$  결정은 (hk2l) 면 즉 (112)면 방향으로 성장 되었음을 알 수 있었다. 이렇게 하여 c축 방향으로 생각되는 방향을 정하고 그림 9 (b)와 같이 X선이 c

축에 수직으로 입사 할 수 있도록 하여 c축에 평행한 (hkl) 면의 배면반사 Laue 사진을 얻어 그림 11에 보였다. 이 사진을 위와 같은 방법으로 입체투영하여 입방정계의 (110)면에 대한 입

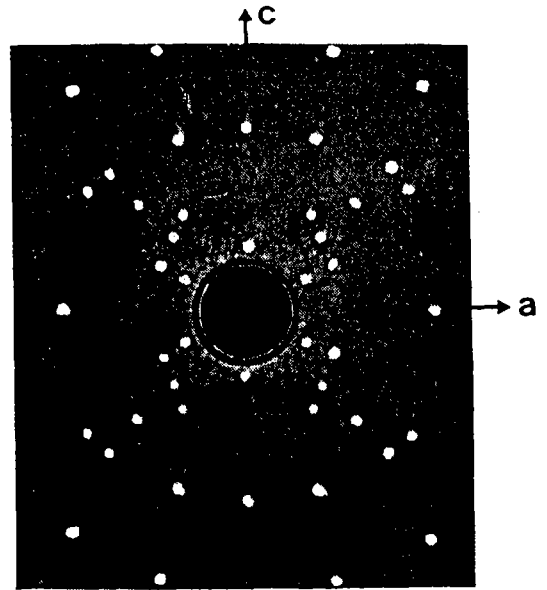


Fig. 11. Back-reflection Laue patterns for the (110) planes.

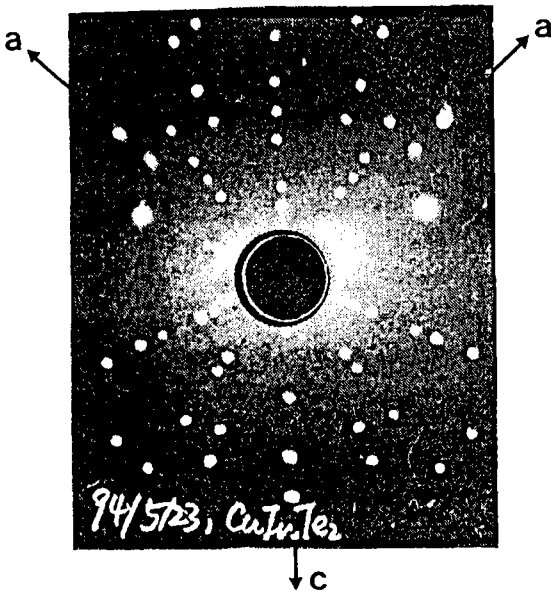


Fig. 10. Back-reflection Laue patterns for the (112) planes.

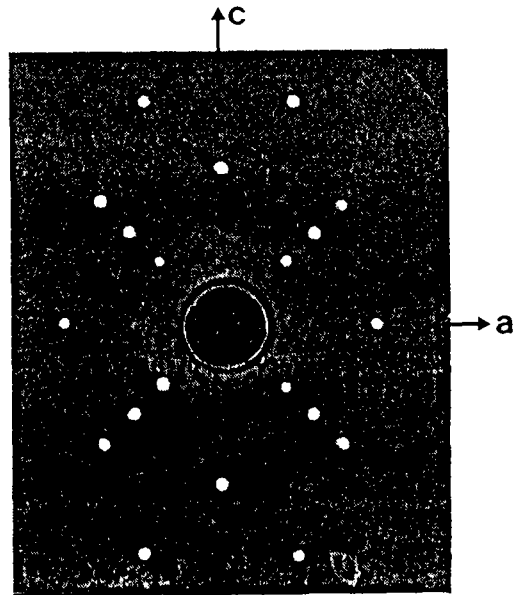


Fig. 12. Back-reflection Laue patterns for the (001) planes.



## CuInTe<sub>2</sub> 단결정 성장과 특성연구 (I)

체투영과 비교 해석한 결과 c축과 평행한 (110) 면임을 알 수 있었다. 또 그림 9 (c)와 같이 X 선이 c축에 평행하게 입사할 수 있도록 하고 X 선을 입사시켜 그림 12와 같은 c축에 수직한 (001)면의 배면반사 Laue 사진을 얻었다. 마찬가지로 이 사진의 입체투영을 입방정계의 (001) 면에 대한 입체투영과 비교 해석한 결과 c축에 수직한 (001)면임을 알 수 있었다.

### 2) Hall 효과

Bridgman 방법으로 성장시킨 CuInTe<sub>2</sub> 단결정을 c축에 수직하게 잘라 역학적 연마를 하고 중크롬산칼륨(K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)과 황산(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)를 7:3의 비율로 혼합한 용액속에서 에칭하여 세척한 다음 전극을 부착하여 Hall 효과를 van der Pauw 방법으로 온도를 293K에서 30K까지 변화시키면서 측정된 운반자 농도, 전기전도도 그리고 이동도의 값들을 표 2에 정리하였다. 표 2에서 보는 바와 같이 상온에서 운반자 농도 p는 2.14×

10<sup>23</sup>holes/m<sup>3</sup>, 전도도 σ는 739.58 Ω<sup>-1</sup> m<sup>-1</sup> 그리고 이동도 μ는 2.16×10<sup>-2</sup> m<sup>2</sup>/V·s이었다. Hall 계수들이 온도변화에 관계없이 양의 값(positive values)들 이어서 CuInTe<sub>2</sub> 단결정의 c축에 수직한 시료는 p형 반도체임을 알 수 있다.

이동도의 온도의존성은 그림 13과 같다. 그림에서 보는 바와 같이 이동도는 상온에서 2.16×10<sup>-2</sup> m<sup>2</sup>/V·s 였으며 온도가 30K에서 130K까지는 이동도가 증가하는데 이것은 쌍극자 산란(dipole scattering)에 의한 것으로 보여지며 130K에서 293K까지는 이동도가 감소하는데 이것은 격자 산란(lattice scattering)에 기인한 것으로 여겨진다. 서로 반대로 이온화된 불순물이 너무나 가까이 있어서 쌍극자를 만들어 쌍극자 산란을 일으킨다. 그러나 쌍극자 산란은 격자 산란과 달리 고온에서 우세(dominant)하지 않다. 온도가 상승하면 운반자들이 빨리 움직여서 쌍극자 근처에 머무는 시간이 짧아 효과적으로

**Table 2.** Hall data of CuInTe<sub>2</sub> single crystal(c<sub>⊥</sub>).

Temp. (K)	carrier density p(holes/m <sup>3</sup> )	Hall coefficient R <sub>H</sub> (m <sup>3</sup> /C)	conductivity σ(Ω <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup> )	mobility μ(m <sup>2</sup> /V·sec)
293	2.14×10 <sup>23</sup>	2.92×10 <sup>-5</sup>	739.58	2.16×10 <sup>-2</sup>
270	1.68×10 <sup>23</sup>	3.72×10 <sup>-5</sup>	709.63	2.64×10 <sup>-2</sup>
250	1.47×10 <sup>23</sup>	4.25×10 <sup>-5</sup>	696.19	2.96×10 <sup>-2</sup>
230	1.17×10 <sup>23</sup>	5.34×10 <sup>-5</sup>	636.48	3.40×10 <sup>-2</sup>
200	9.42×10 <sup>22</sup>	6.64×10 <sup>-5</sup>	675.23	4.48×10 <sup>-2</sup>
180	8.41×10 <sup>22</sup>	7.43×10 <sup>-5</sup>	651.27	4.84×10 <sup>-2</sup>
150	7.59×10 <sup>22</sup>	8.23×10 <sup>-5</sup>	786.93	6.48×10 <sup>-2</sup>
130	6.53×10 <sup>22</sup>	9.57×10 <sup>-5</sup>	805.96	7.71×10 <sup>-2</sup>
100	6.35×10 <sup>22</sup>	9.84×10 <sup>-5</sup>	647.19	6.37×10 <sup>-2</sup>
77	5.74×10 <sup>22</sup>	1.08×10 <sup>-4</sup>	507.88	5.53×10 <sup>-2</sup>
50	5.01×10 <sup>22</sup>	1.25×10 <sup>-4</sup>	321.44	4.01×10 <sup>-2</sup>
30	4.44×10 <sup>22</sup>	1.41×10 <sup>-4</sup>	219.51	3.09×10 <sup>-2</sup>

**Table 3.** Hall data of CuInTe<sub>2</sub> single crystal (c<sub>//</sub>).

Temp. K)	carrier density p(holes /m <sup>3</sup> )	Hall coefficient R <sub>H</sub> (m <sup>3</sup> /C)	conductivity σ(Ω <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup> )	mobility μ(m <sup>2</sup> /V·sec)
293	1.51×10 <sup>23</sup>	4.14×10 <sup>-5</sup>	717.55	2.97×10 <sup>-2</sup>
270	1.35×10 <sup>23</sup>	4.63×10 <sup>-5</sup>	730.08	3.38×10 <sup>-2</sup>
250	1.13×10 <sup>23</sup>	5.53×10 <sup>-5</sup>	735.86	4.07×10 <sup>-2</sup>
230	9.53×10 <sup>22</sup>	6.57×10 <sup>-5</sup>	712.08	4.67×10 <sup>-2</sup>
200	7.49×10 <sup>22</sup>	8.34×10 <sup>-5</sup>	738.21	6.16×10 <sup>-2</sup>
180	6.32×10 <sup>22</sup>	9.89×10 <sup>-5</sup>	672.45	6.65×10 <sup>-2</sup>
150	5.55×10 <sup>22</sup>	1.13×10 <sup>-4</sup>	703.23	7.92×10 <sup>-2</sup>
130	3.92×10 <sup>22</sup>	1.59×10 <sup>-4</sup>	560.09	8.93×10 <sup>-2</sup>
100	3.85×10 <sup>22</sup>	1.62×10 <sup>-4</sup>	479.25	7.78×10 <sup>-2</sup>
77	3.42×10 <sup>22</sup>	1.83×10 <sup>-4</sup>	369.91	6.76×10 <sup>-2</sup>
50	3.40×10 <sup>22</sup>	1.83×10 <sup>-4</sup>	299.20	5.50×10 <sup>-2</sup>
30	3.39×10 <sup>22</sup>	1.84×10 <sup>-4</sup>	230.52	4.25×10 <sup>-2</sup>

영향을 줄 수 없기 때문이다. 그러므로 쌍극자 산란에 의한 이동도는 T<sup>1/2</sup>에 비례하여 증가한다. 또한 격자 산란은 0K이상의 온도에서 격자 원자의 열진동 결과이며 이들 진동은 격자의 주기적 퍼텐셜을 방해하고 운반자와 격자 사이에 에너지를 전달한다. 격자 진동은 온도가 증가함에 따라서 커지며 격자 산란은 고온에서 우세하게 된다. 따라서 이동도는 온도가 증가함에 따라 감소하며 격자 산란에 기인한 이동도는 T<sup>-3/2</sup>에 비례하여 감소한다.

운반자 농도는 온도 1/T에 대한 음의 지수형태에 따라 변하고 있으며 이때에 온도의 역수에 대한 p값은 그림 14와 같다. 활성화 에너지 E<sub>A</sub>는 ln p대 온도 1/T의 그래프에서 곡선의 기울기로부터 구하며 그 값은 0.14eV였다.

한편 CuInTe<sub>2</sub> 단결정을 c축에 평행하게 잘라 위의 수직한 시료의 경우와 같은 방법으로 시료를 제작하고 같은 조건으로 Hall 효과를 측정하

여 얻은 운반자 농도, 전기전도도, 그리고 이동도 값을 표 3에 정리하였다. 표 3에서 보는 바와 같이 293K에서 운반자 농도 p는 1.51×10<sup>23</sup>holes/m<sup>3</sup>, 전기전도도 σ는 717.55Ω<sup>-1</sup>m<sup>-1</sup> 그리고 이동도 μ는 2.97×10<sup>-2</sup> m<sup>2</sup>/V·s 이었다.

이동도의 온도의존성은 그림 15와 같다. 그림에서 보는 바와 같이 이동도가 30K에서 130K까지는 증가하는데 이것은 쌍극자 산란(dipole scattering)에 기인하고, 130K에서 293K까지는 감소하는데 이것은 격자산란(lattice scattering)에 기인하고 있음을 알 수 있다.

운반자 농도의 온도의존성은 그림 16과 같으며 그림에서 보는 바와 같이 운반자 농도 p는 온도의 역수(1/T)에 대해 음의 지수형태로 변하고 있으며 활성화 에너지 E<sub>A</sub>는 ln p대 온도 1/T의 그래프에서 곡선의 기울기로부터 구하며 그 값은 0.31 eV였다.

CuInTe<sub>2</sub> 단결정 성장과 특성연구(I)

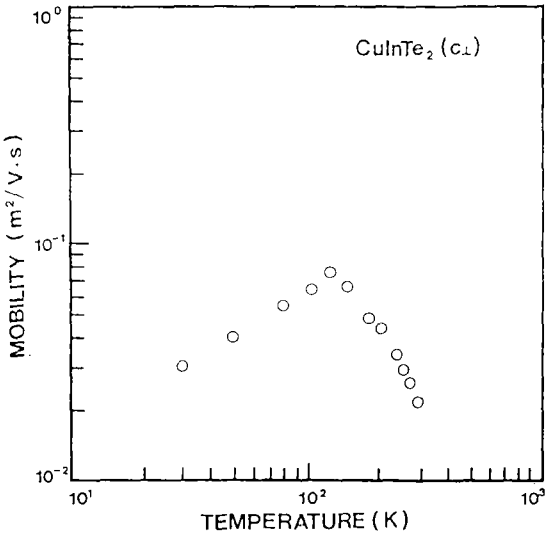


Fig. 13 Temperature dependence of mobilities for CuInTe<sub>2</sub> single crystal (c<sub>⊥</sub>).

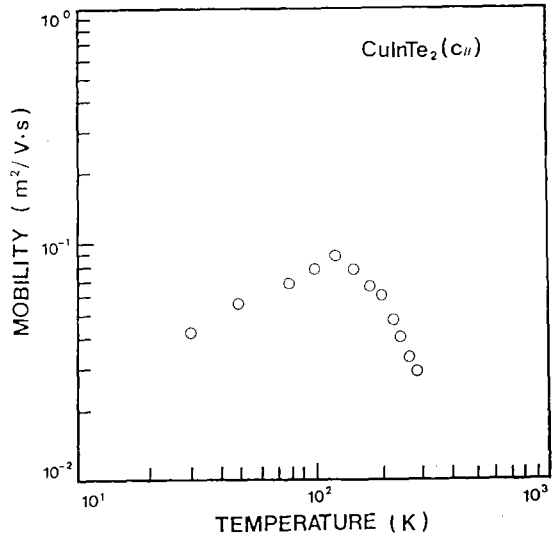


Fig. 15 Temperature dependence of mobilities for CuInTe<sub>2</sub> single crystal (c<sub>∥</sub>).

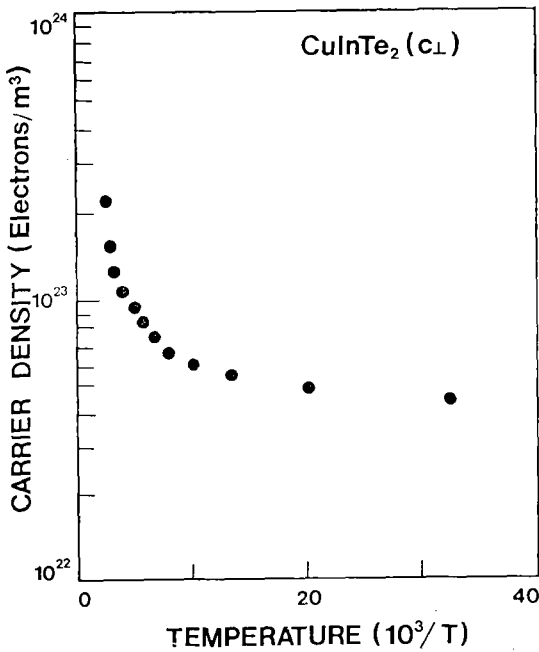


Fig. 14. Temperature dependence of carrier concentrations for CuInTe<sub>2</sub> single crystal (c<sub>⊥</sub>).

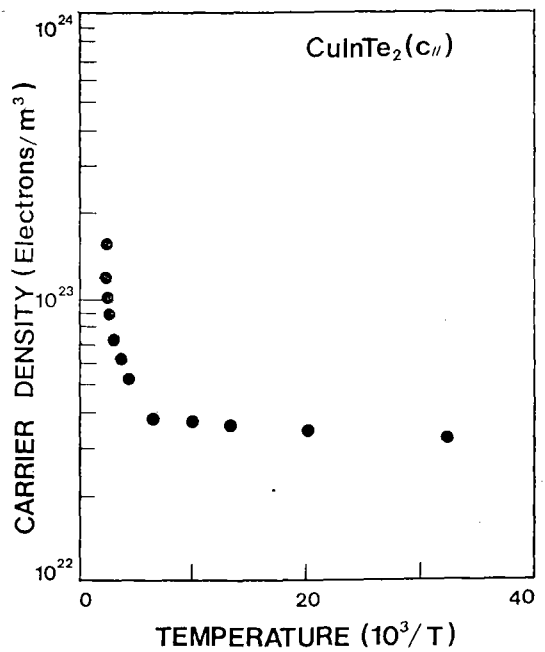


Fig. 16. Temperature dependence of carrier concentrations for CuInTe<sub>2</sub> single crystal (c<sub>∥</sub>).

#### 4. 결 론

CuInTe<sub>2</sub> 다결정을 합성하고 Bridgman 방법으로 CuInTe<sub>2</sub> 단결정을 성장시켜 결정구조 및 전기적 특성을 측정하여 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 합성한 CuInTe<sub>2</sub> 다결정 및 성장한 CuInTe<sub>2</sub> 단결정은 X선 회절장치로 분말법을 이용하여 측정한 X선 회절무늬를 분석한 결과 (112), (004), (211), (220), (116), (400) 등의 면을 가진 정방정계로 성장되었으며 격자상수가 CuInTe<sub>2</sub> 다결정은 a는 6.168Å, c는 12.499Å, c/a는 2.026이었으며 CuInTe<sub>2</sub> 단결정은 a는 186Å, c는 12.453Å, c/a는 2.013임을 알 수 있었다. 이들 값들은 타연구자들이 보고한 값과 잘 일치하였다. CuInTe<sub>2</sub> 다결정에 비해 단결정의 c/a의 값이 작은 것은 다결정에서 단결정으로 상전이 과정에서 원자들의 위치가 재배치된 것으로 사료된다.

2) CuInTe<sub>2</sub> 다결정 및 단결정의 화학양론적 조성비는 각 원소들의 mole비 칭량에 의한 25%, 25%, 50%와 비교하여 CuInTe<sub>2</sub> 다결정은 Cu, In 및 Te이 각각 0.617%, 0.018%, 0.174% 부족하게 합성되었으며 CuInTe<sub>2</sub> 단결정은 Cu와 In이 각각 1.196%, 1.128% 부족하게, Te은 1.306% 증가하여 성장되었다. Te이 증가한 것은 단결정 reservoir의 Te이 성장과정에서 유입된 것으로 생각되며, Si이 미량 검출된 것은 다결정 및 단결정 성장과정에서 석영판으로부터 유입된 것으로 사료된다.

3) CuInTe<sub>2</sub> 단결정 Laue 사진의 회절점들로부터 얻은 황동광구조의 각 결정면에 대한 입체투영을 석아연광구조에 대한 입체투영과 비교한 결과 CuInTe<sub>2</sub> 단결정의 성장방향은 (112) 면이었고, c 축에 평행한 면은 (110)면, 그리고 c축에 수직인 면은 (001)면으로 성장된 단결정임을 알 수 있었다.

4) CuInTe<sub>2</sub> 단결정의 Hall 효과를 van der

Pauw 방법으로 상온에서 측정하였으며 측정결과 c축에 수직인 시료의 운반자 농도 p는  $2.14 \times 10^{23}$  holes/m<sup>3</sup>, 전도도  $\sigma$ 는  $739.58 \Omega^{-1}m^{-1}$  그리고 이동도  $\mu$ 는  $2.16 \times 10^2$  m<sup>2</sup>/V·s 이었고, c축에 평행한 시료는 운반자 농도 p가  $1.51 \times 10^{23}$  holes/m<sup>3</sup>, 전도도  $\sigma$ 는  $717.55 \Omega^{-1}m^{-1}$  그리고 이동도  $\mu$ 는  $2.97 \times 10^2$  m<sup>2</sup>/V·s이었으며 c축에 수직 및 평행한 시료 모두 p형 반도체이었다.

Hall 이동도의 온도의존성은 c축에 수직 및 평행한 시료 모두 30K에서 130K까지의 온도변화에서는 증가하고 130K에서 293K의 온도변화에서는 감소하였는데 30K에서 130K에서는 쌍극자 산란에 기인하며, 130K에서 293K에서는 격자산란의 영향인 것으로 사료된다.

운반자 농도에서 ln p에 대한 1/T의 그래프로 부터 구한 활성화 에너지는 c축에 수직인 시료는 0.14eV, c축에 평행한 시료는 0.31eV 이었다.

#### 감사의 글

본 논문은 1994년도 조선대학교 학술연구비 지원에 의하여 연구되었음.

#### 참 고 문 헌

1. H. Hahn, G. Frank, W. Klingler, A. D. Meyer and G. Störger, Z. anorg. allg. Chemie. Bd, 271, 153(1953).
2. C. H. L. Goodman and R. W. Douglas, Physica, 20, 1107(1954).
3. S. M. Zalar, J. Electrochem. Soc. 113, 1988 (1964).
4. V. P. Chernyavskii, Yu. I. Polygalov and A. S. Poplavoni, Ukrainskii Fizicheskii Zhurnal 7, 1535(1972).
5. M. J. Thwaites, R. D. Tomlinson and M. J. Hampshire, Sol. Stat. Comm. 23, 905(1977).
6. I. G. Austin, C. H. L. Goodman and

- A. E. Pengelly, J. Electrochem. Soc. 103, 609(1956).
7. J. G. Davis, P. M. Bridenbaugh and S. Wagner, J. Elec. Mat. 7, 39(1978).
  8. N. V. Joshi and H. Aguilar, J. Phys. and Chem. Sol. 43, 797(1982) .8. N. V.
  9. L. S. Palatnik and E. I. Rogacheva, Neorganicheskie Materialy, 2, 568(1966).
  10. S. C. Abrahams and J. L. Bernstein, J. Chem. Phys. 59, 5415(1973).
  11. M. E. Lines and J. V. Waszczak, J. Appl. Phys. 48, 1395 (1977).
  12. L. L. Kazmerski, M. S. Ayyagari, G. A. Sanborn, F. R. White and A. J. Merrill, Thin Solid Films, 37, 323 (1976).
  13. L. L. Kazmerski and Y. J. Juang, J. Vac. Sci. Technol. 14, 769(1977).
  14. M. J. Thwaites, R. D. Tomlinson and M. J. Hampshire, Phys. Stat. Sol.(b) 94, 211(1979).
  15. Brian R. Pamplin, Teru Kiyosawa and Katashi Masumoto, Prog. Crystal Growth Charact. 1, 331(1979).
  16. Y. Kokubun and M. Wada, Jpn. J. Appl. Phys. 16, 879(1977).
  17. A. N. Georgobiani, S. I. Radautsan and I. M. Tiginyanu, Sov. Phys. Semicond. 19, 121(1985).
  18. S. Nomura, S. Endo and T. Irie, Jpn. 電子 情報 通信 學會論文紙 C, J70-C, 902 (1987).
  19. S. M. Wasim, G. Marcano and G. S. Porras, Jpn. J. Appl. Phys. 19, 133 (1980).
  20. A. L. Gentile, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materia, 10, 241(1985).
  21. T. Fukui and Y. Horikoshi, Jpn. J. Appl. Phys. 19, L53(1980).
  22. A. Lacruz, C. Rinc n, G. S nchez P rez and S. M. Wasim, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materia, 10, 283(1985).
  23. S. I. Dawar, A. Kumar, R. P. Maii and P. C. Maihur, Thin Solid Films, 112, 107(1984).
  24. D. Sridevi and K. V. Reddy, Thin Solid Films, 141, 157(1986).
  25. B. Schumann and G. K hn, Crys. Res. Technol. 19, 1079(1984).
  26. N. A. Goryonova, The Chemistry of Diamond-Like Semiconductor,( Chapman & Hall, London, 140, 1965).
  27. A. Tempel and B. Schumann, Kris. und Tech. 14, 571(1979).
  28. H. G. Brühl, H. Neumann, T. Pfeiffer and G. K hn, Phys. Stat. Sol.(a), 597 (1981).
  29. B. Grzeta-Plenkovic and B. Santic, J. Appl. Crystallogr. 16, 576(1983).
  30. I. V. Bodnar, T. E. Borisenko, B. V. Korzun, G. P. Popelnyuk and Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. 20, 1810 (1984).
  31. H. Neumann, P. Deus, R. D. Tomlinson, G. Kühn and B. Hintze, Phys. Stat. Sol.(a) 84, 87(1984).
  32. L. I. Haworth, R. D. Tomlinson and I. S. Al-Saffar, Jpn. J. Appl. Phys. 19, 77 (1980).
  33. L. S. Palatnik and E. I. Rogacheva, Sov. Phys. Dokl. 12, 503(1966).