

기판온도에 따른 CuInSe₂ 박막의 특성

박정철^{1,a}, 추순남²

¹ 경원대학교 전자공학과

² 경원대학교 전기공학과

Properties of CuInSe₂ Thin Film with Various Substrate Temperatures

Jung-Cheul Park^{1,a} and Soon-Nam Chu²

¹ Department of Electronics Engineering Kyungwon University, Seongnam 461-701, Korea

² Department of Electrical Engineering Kyungwon University, Seongnam 461-701, Korea

(Received September 27, 2010; Revised October 12, 2010; Accepted October 21, 2010)

Abstract: In this paper, the CuInSe₂ thin film was prepared by using co-evaporation method in four different substrate temperatures 100°C, 200°C, 300°C and 400°C. When the substrate temperature was at 200°C and 300°C, the single-phase CuInSe₂ was crystallized. As the temperature increased, it was shown that the thickness of the thin film was decreased with increment of the hall coefficient. When the sample was prepared at 200°C of the substrate temperature, the values of band gap energy (E_g), sheet resistor and resistivity were measured 0.99 eV, 89.82 Ω/□ and 103×10⁻⁴ Ω·cm, respectively.

Keywords: CuInSe₂ thin film, Co-evaporation method, Single-phase CuInSe₂, Band gap energy, Sheet resistor

1. 서론

1974년 Shay와 Wagner가 CuInSe₂ 단결정을 이용하여 이중접합 태양전지 제작에 성공한 이후 CuInSe₂ 박막형 태양전지에 대한 연구가 증대되기 시작되었다 [1]. CuInSe₂의 에너지밴드갭은 1.04 eV로 응용범위가 넓은 물질중 하나로 알려져 있다. 광자에너지 1.5 eV에서 광 흡수계수가 ~105 cm⁻¹로 태양전지 재료로 적합하며, 또한 광 흡수계수와 직접 밴드갭이 광변환 조건에 적합한 조건을 가지며 조성비의 제어에 의해 p-type, n-type 반도체 제조가 가능한 화합물이다 [2]. 제조방법으로 스퍼터링법 (sputtering method)과 진공증발법 (evaporation method) [3], Selenization 방법 등이 있다. 이중 진공증발법으로 제작된 박막을 이용하여 가장 높은 효율의 태양전지를 얻을 수 있으며, Selenization 방법은 H₂Se기체는 맹독성이기 때문

에 사용시 안전장치의 추가로 인한 비용의 증대 등이 문제가 있다 [4]. CuInSe₂ 박막의 경우 현재 진공증발법을 이용한 제작 방법이 활발히 개발되고 있는 중이며 [5-7], 본 연구에서는 동시진공증발법 (co-evaporation method) [8]을 이용하여 효율개선을 위한 방법으로 기판온도를 변화시키면서 CIS박막을 제작하였고, 제작된 시편을 XRD, SEM 등을 이용하여 광학적, 전기적 특성을 조사였다.

2. 실험 방법

본 실험은 동시진공증발법으로 CIS 박막을 제작하였다. Cu, In, Se 세가지 분말의 증발보트는 120° 되게 균일하게 평면증발대위에 배치하였으며 3개 증발대 위쪽에 모두 가리개를 설치하였다.

박막을 만드는 과정에서 Cu, In은 전류제어, Se는 온도조절기를 통해 증발과정을 제어하였다. Se의 가

열방식은 실온에서 90℃까지 3분, 그리고 100℃ 까지 5분 동안 가열한 후, 160℃까지 20분 가열을 통해 증발을 완료시켰다. In의 가열방식은 전류를 30 A로 조절하여 2분간 예열한 다음 전류를 51 A로 10분간 유지하여 증발을 완료시켰다. Cu의 가열방법은 전류를 60 A까지 조절하여 2분간 예열한 다음 전류를 90 A 올려 10분간 유지함으로써 증발과정을 종료시켰다. 증착과정에서 진공도는 5×10^{-4} Pa 유지하였다. Se이 160℃, 10분이 지나면 Cu 증발보트의 전류를 90 A로 조절하고, In 증발보트의 전류를 51 A로 조절하여 박막을 제작하였다. 본 실험에 사용한 기판은 ITO가 200 nm 코팅된 투명전도성 유리로서 아세톤, 에틸알코올 순으로 초음파 세척기를 이용하여 10분 동안 세척한 후 적외선 건조기에서 20분 정도 건조시킨 후 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 기판온도 변화에 따른 CIS박막의 XRD그림이다. 그림 1에서와 같이 기판온도 변화(100℃, 200℃, 300℃, 400℃)에 따라 제작된 박막은 모두 황동광구조의 CuInSe_2 을 얻었다. (112), (220), (116), (2 θ 각각 26.6°, 44.2°, 52.4°)의 회절피크가 관찰되었다. 기판온도가 100℃일 때 박막은 주요성분으로 CuInSe_2 및 InSe, Cu_7In_3 이 소량 나타났다. 이것은 기판의 온도가 비교적 낮아서 기판에 증착된 Cu, In, Se 원자의 확산이 불균일한 결과로 인해 부분구역에는 어떠한 종류 혹은 두종류의 원소가 많이 모여 이원화합물이 생성된 것으로 생각된다. 기판온도가 200℃, 300℃일 때, 박막은 단일상 CuInSe_2 을 얻었고 이 온도에서 박막의 성장이 비교적 좋으며 결정상태도 양호한 것으로 나타났다. 기판의 온도가 400℃일 때 박막성장이 비교적 좋게 나타났지만, 기판온도가 높아서 In과 Se 원소의 결합이 나타나는 것으로 관찰되었다. 이것은 In과 Se의 증발온도가 기판온도보다 높아서 In과 Se의 원자가 기판에 증착되자마자 다시 증발됨으로써 박막에는 Cu가 많이 생성되기 때문이다. 이런 이유로 CIS 박막을 제작 할 때 기판의 온도 설정이 박막 제작 조건에 중요한 요소임을 확인할 수 있다.

그림 2는 기판온도 변화에 따른 CIS박막의 SEM사진이다. 기판온도가 100℃일 때 박막은 막구조가 비교적 우수하게 형성되고 결정입자 밀도는 조밀한 것으로 관찰되었다. 기판온도가 200℃로 올라감에 따라 결정상태가 현저히 좋아지며 결정입자는 작은 형태로 균일하게 분포되었으나 많은 구멍이 존재함을 확인할

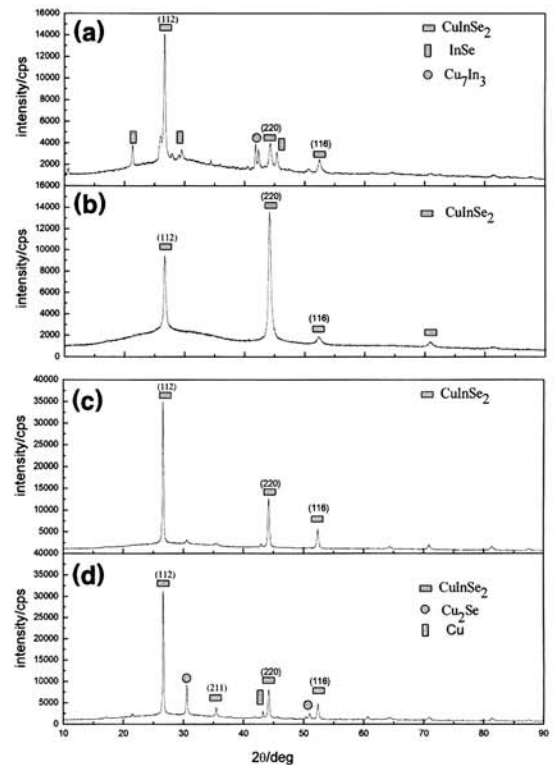


Fig. 1. XRD patterns of CIS films deposited at different substrate temperatures; (a) 100℃, (b) 200℃, (c) 300℃ and (d) 400℃

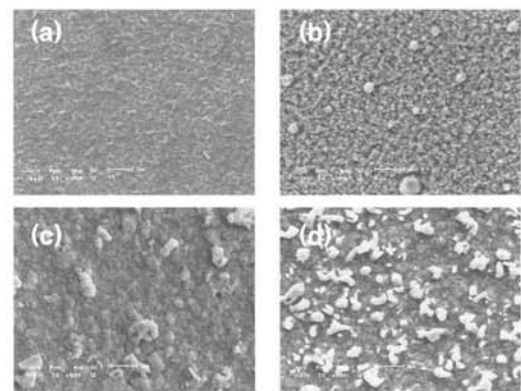


Fig. 2. SEM photographs of CIS films deposited at different substrate temperatures.

수 있다. 기판온도가 300℃일 때 결정입자는 균일하게 분포되어 박막구조가 비교적 치밀하게 조성되는 것으로 나타났다. 기판온도가 400℃로 올렸을 때, 기판온도가 높아 재증발이 쉽게 조성되어 Se와 In 원소가 잃게 되고 결정입자가 커지는 것을 확인할 수 있다.

그림 3은 CIS박막의 측면 SEM 사진이다. 사진에서와 같이 박막의 접착성이 비교적 좋고 막두께도 비

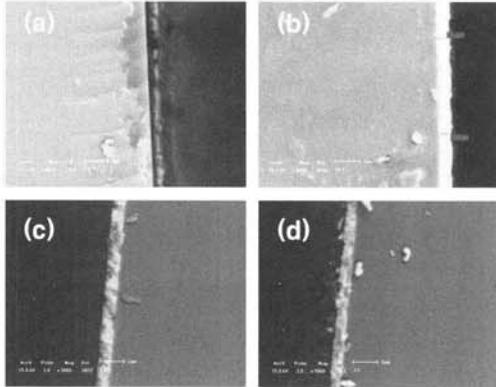


Fig. 3. The cross section photographs of CIS films deposited at different substrate temperatures; (a) 100°C, (b) 200°C, (c) 300°C, (d) 400°C

교적 균일하다. 기판온도가 100°C에서는 박막의 두께는 1.2 μm, 200°C는 1.15 μm, 300°C에서는 1.11 μm, 400°C에서는 0.89 μm로 측정되었으며, 기판온도가 증가함에 따라 박막의 두께가 감소되는 것으로 확인되었다. 이것은 기판온도가 증가하면 증착된 원자가 다시 증발될 확률이 커져서 증착된 원자가 기판에 있는 시간이 단축되어 박막의 형성에 영향을 준 것으로 사료된다.

그림 4는 CIS박막의 흡수스펙트럼이다. 박막의 가시광에 대해 흡수지수는 모두 1.2를 초과하여 차별이 크지 않다. 300 nm~600 nm 파장의 범위 안에서 각 기판온도 하에서 박막의 흡수지수는 변화가 없으며, 600 nm~1000 nm 범위에서 기판온도가 400°C일 때 흡수지수가 미량 감소하였다. 기판온도가 낮을 때 박막의 흡수지수가 상대적으로 높아지는 이유는 저온 하에서 증착된 원소의 손실이 적어 단결정 CIS 박막을 형성하기 때문이며, 기판온도가 100°C~300°C일 때 박막 두께는 모든 샘플의 두께가 1 μm를 초과하므로 흡수지수가 우수하게 나타났다. 다만 기판온도가 400°C일 때 박막의 두께가 얇아져서 흡수지수가 내려간 것으로 나타났다. 결론적으로 흡수지수는 기판온도 변화보다는 박막의 두께에 결정된다는 것을 알 수가 있었다.

그림 5는 기판온도가 200°C일 때 박막의 $(ah\nu)^2-h\nu$ 관계곡선이다. E_g 는 0.99 eV로 계산되었다 [9,10].

표 1은 CIS박막의 전기적 특성이다. 기판온도가 100°C일 때 면저항은 높고 기판온도가 200°C와 300°C일 때 작아졌다가 400°C일 때 커지는 것으로 관찰되었다. 기판온도가 낮을 때 결정입자가 조밀하고 결정 구조는 일정한 형태로 유지가 되기 때문에 면저항이 낮게 측정된다는 것을 확인할 수 있었다.

400°C일 때는 박막에 빈 구멍이 비교적 많이 존재

Table 1. The electrical properties of CIS thin film deposited at different substrate temperatures.

substrate temperature (°C)	100°C	200°C	300°C	400°C
hall coefficient (cm ² /c)	2.01	2.23	2.48	3.27
sheet resister (Ω/□)	184.44	89.824	95.4	200.5
resistivity (Ω·Cm)	221×10 ⁻⁴	103×10 ⁻⁴	105×10 ⁻⁴	178×10 ⁻⁴
thin film thickness (μm)	1.2	1.15	1.11	0.89

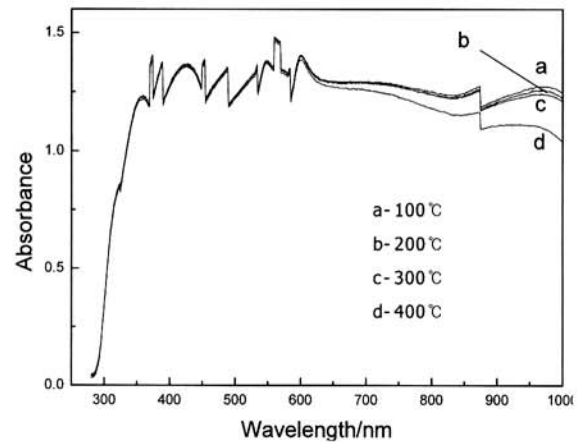


Fig. 4. Absorbency spectra of CIS films deposited at different substrate temperatures.

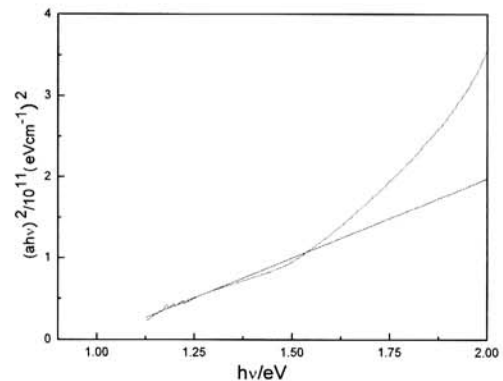


Fig. 5. The variations of $(ah\nu)^2$ vs photon energy ($h\nu$) of CIS thin film deposited at 200°C.

하기 때문에 전도성을 감소시켜 상대적으로 면저항이 높게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 또한 In과 Se 원자의 재증발로 인하여 박막은 Cu가 많은 구조로 되기 때문에 흡계수도 높게 측정되었다. 이것은 Cu가 많은 P형상과 같으며 박막의 성분과 CIS 화학양론비

가 상대적으로 많이 떨어져 박막의 저항이 다시 신속히 커진 것으로 사료된다.

4. 결론

본 논문은 삼원동시진공증발법으로 기판온도를 100°C ~ 400°C로 변화시키면서 CIS박막을 제작하였고, 표면 및 단면형태, 광학특성 및 전기적 특성에 대하여 아래와 같은 결론을 얻었다.

1. 기판온도가 200°C, 300°C일 때 단결정 CuInSe₂를 얻었으며, 400°C일 때 In과 Se의 원자가 재증발되어 Cu가 많은 박막구조로 나타남을 확인하였다.
2. 기판온도의 증가에 따라 박막의 두께가 감소하는 것을 확인하였다.
3. 기판온도가 증가하여도 모든 박막은 가시광에 대하여 흡수지수가 1.2를 초과하였으며, 200°C일 때 E_g는 0.99 eV로 측정되었다.
4. 기판온도의 증가에 따라 홀계수가 증가하였으며, 200°C일 때 면저항은 89.82 Ω/□, 비저항은 10³×10⁻⁴ Ω·cm로 가장 낮게 측정되었다.

감사의 글

이 연구는 2010년도 경원대학교 지원에 의한 결과임.

REFERENCES

- [1] G. Cernivec, A. Jagomagi, F. Smole, and M. Topic, *Solid-State Electronics*, 52, 78 (2008).
- [2] L. Djellal, S. Omeiri, A. Bouguelia, and M. Trari, *J. of Alloys and compounds*, 476, 584 (2009).
- [3] L. C. Yang, C. Y. Cheng, and J. S. Fang, *J Phys Chem solids*, 69, 435 (2008)
- [4] H.-H. Yang, W.-J Jeong, and G.-C Park, *J. KIEEME* 20, 600 (2007).
- [5] M. C. Artaud, F. Oechen, L. Martin, and S. Duchemin, *Thin Solid Films*, 324, 115 (1998)
- [6] K. Kondo, H. Sano, K. Sato, *Thin Solid Films*, 326, 83 (1998).
- [7] D. Lincota, J. F. Guillemoles, S. Tauniera, D. Guimarda, J. Six-Kurdia, A. Chaumont, O. Roussela, O. Ramdania, C. Huberta, J.P. Fauvarquea, N. Bodereaua, L. Parissia, P. Panheleuxa, P. Fanouillerea, N. Naghavia, P.P. Granda, M. Benfaraha, P. Mogensen and O. Kerrec, *Solar Energy*, 77, 725 (2004).
- [8] M. A. Contreras, K. Ramanathan, J. AbuShama, F. Hasoon, D. L. Young, and B. Egaas, *Preoress in Photovoltaic Research and Applications*, 13, 209 (2005).
- [9] R. Caballero and C. Guillen, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 86, 1 (2005).
- [10] J. Muller, J. Nowoczin, and H. Schmitt, *Thin Solid Films*, 496, 364 (2006).