

Cu/In 성분비에 따른 CuInS₂ 박막의 전기적특성

Electrical Properties of CuInS₂ Thin Film
by Cu/In Composition Ratio

박계춘*, 정우성, 장영학, 이진, 정해덕
목포대학교 전기공학과

Gye-Choon Park*, Woo-Seong Jeong, Young-Hak Chang,
Jin Lee, Hae-Duck Jeong
Department of Electrical Engineering, Mokpo University

<Abstract>

CuInS₂ thin film was prepared by heat treatment at vacuum 10⁻³ Torr of S/In/Cu stacked layer which was deposited by sequential. And so, the polycrystalline CuInS₂ with chalcopyrite structure was well made at heat treatment temperature of 250 °C and heat treatment time of 60 min. Single phase of CuInS₂ was formed from Cu/In composition ratio of 0.84 to 1.3. p conduction type of CuInS₂ thin film was appeared from Cu/In composition ratio of 0.99. The highest resistivity of CuInS₂ with p type was 1.608×10²Ωcm at Cu/In composition ratio of 0.99 and The lowest resistivity was 5.587×10⁻²Ωcm at Cu/In composition ratio of 1.3.

I. 서론

I-III-VI 족 계열인 CuInS₂ 3원 화합물은 에너지 밴드갭이 태양광 스펙트럼의 피크파장과 잘 일치하는 약 1.50 eV이며 직접천이형 반도체로 구성 원소의 조성비에 따라서 p형 또는 n형 조절이 가능하여 현재, 수광 및 광기전력변환 소자로 주목받고 있다. 더욱 CuInS₂의 동종 및 이종접합에서는 이론적인 광전변환 효율이 27%~32%까지 예견되고 있어 지상용 태양전지 재료로서 사용가능성도 검토되고 있는 실정이며, 같은 I-III-VI 족 계열인 CuInSe₂와 직렬구조 태양전지로도 개발이 검토됨에 따라 많은 관심을 불러일으키고 있다.

한편 CuInS₂ 박막제조는 설팅증착법, 단일원 증착법, 2원 증착법, 화학기상 수송법, 용액산포법, 인쇄법과 스퍼터링법등으로 시도되었으나 이는 것도 양질의 CuInS₂를 얻지 못하고 아직까지 제조 방법에 따른 여러가지 특성분석도 미흡한 상태이다. 따라서 본 연구에서는 적층된 S/In/Cu 박막을 진공 및 별도 S 공급하면서 열처리하여 단상의 CuInS₂ 박막을 제작하고, Cu와 In의 조성비에 따른 전기적 특성을 분석하여서 광소자에 응용될 수 있는 단상 CuInS₂ 박막을 제작하기 위한 최적조건을 얻고자 하였다.

II. 실험 및 방법

Cu, In, S (Aldrich Chem. Co., 99.99% 이상, Powder)의 삼원 물질을 화학양론적 조성비가 되도록 각각 칭량하여 전자선 가열 진공 증착기 (KV-660, 10⁻⁷ Torr)로서 3개의 도가니를 사용하여 S, In, Cu 순으로 세척된 기관 유리(Slide Glass, Superior Co.)위에 증착하였다. 즉 S, In, Cu은 각각 7500Å, 5500Å, 2400Å의 두께가 되도록 칭량한 다음 증착하여 적층된 3층막의 총 두께를 약 1.5 μm로 하였다. 또한 기관 온도는 할로겐 램프(250 W×5 EA)로 가열하여 S증착이 가장 잘 되는 70 °C로 유지하였으며 기관과 가열도가니의 간격은 균일한 증착 두께를 위해서 21 cm로 하였다. 증착된 3층 막을 CuInS₂ 삼원 화합물로 만들기 위해 10⁻³ Torr의 진공 중에서 열처리하였으며 열처리 시간은 15분 간격으로 180분까지 하였고 열처리 온도는 50 °C간격으로 박리(peeling)가 일어나는

350 ℃까지 변화를 주었다. 또한 CuInS₂ 는 Cu/In 조성비율에 따라서 저항율과 전도형의 변화가 보고 되고 있으므로 확실한 n형 또는 p형 CuInS₂ 를 얻고자 Cu와 In의 증착비율을 달리하면서 제작을 하였다.

한편 각물질의 증착율은 두께 콘트롤러(XTC, Leybold Inficon Inc.)를 사용하여 조절하였고 제작된 박막의 두께는 Interferometer (Å-Scope, Varian) 및 Surface profiler (α-step 200, Tencor)로 확인하였다. 제작된 박막의 결정구조는 X선 회절장치(D/MAX-1200, Rigaku Co.)로 조사하였으며 제작된 막의 구성원소는 ESCA(SSX-100, Surface Science Instrument Co.)로 표면에 산소 및 탄소 존재하므로 4분 에칭(약 0.2 μm)하여 분석하였다. 또한 제작 직후에 열전효과를 이용한 Hot Probe 방법으로 전도형을 판정하였으며 저항율, 캐리어 농도 및 이동도는 전자석(Walker Scientific Inc.)으로 3 KG의 자장을 인가하면서 Vander Pauw 장치(Keithley System 300)로 상온 및 암상태에서 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. XRD 분석

제작된 CuInS₂ 박막의 열처리 온도 및 시간에 따른 X선 회절무늬를 조사하였다. 전체적으로 열처리 온도가 열처리 시간보다 chalcopyrite 구조를 갖는 CuInS₂ 다결정 성장에 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있었다.

먼저, 그림 1에 나타난 바와 같이 열처리 온도 200 ℃까지 CuInS₂와 더불어 In₂S₃ 및 Cu₂S 인 이원 화합물 회절강도의 피크가 순서적으로 크게 나타났으며 250 ℃일 때 회절각 27.7 °에서 면지수 (112), 46.25 °에서 면지수 (220)를 갖는 단상의 CuInS₂만으로 성장되었다. 그러나 온도 300 ℃에서 열처리된 경우에는 도리어 단상 CuInS₂의 회절강도가 작아지고 회절무늬의 반치폭(FWHM)은 커졌는데 이것은 과한 열처리 온도로 인하여 결정성이 오히려 250 ℃일 때보다 나빠진 것으로 판단되었다. 또한 열처리 시간은 60분이 가장 양호한 결과임을 보여주었으며 그 이전까지는 CuInS₂ 다결정이 성장되고 있음을 확인할 수 있었고 그 이후에는 CuInS₂의 회절강도 피크가 60분일 때 보다 오히려 작아졌다. 따라서 chalcopyrite 구조를 갖는 단상 CuInS₂ 박막 제작의 최적 열처리 온도는 250 ℃이고 열처리 시간은 60 분이 가장 좋음을

알았다.

한편 Cu/In 증착비율에 따른 XRD 결과는 그림 2에 나타나있는데 증착비율이 0.79에서 1.27 안에 있을 때만 단상의 CuInS₂가 나타났으며 그 외의 증착비율에서는 Cu 증착이 과잉일 때 Cu₂S 및 CuS의 피크가 보였고 과잉 In 증착일 때는 In₂S₃ 및 InS와 함께 단일 원소 In의 피크까지 나타남을 알았다.

2. Cu/In 성분 분석

최적 열처리 조건에서 단상으로 제작된 CuInS₂ 박막들의 원소 성분비를 알아 보기위해 ESCA로 분석하고 그 결과를 표 1에 정리하였다. 초기 증착비율과 ESCA 분석으로 얻은 각 구성비율의 비교로 Cu/In 성분비율이 1.3에서 0.84 안에 있을 때 단상의 CuInS₂ 다결정이 됨을 알았으며 이것 중에서 Cu/In 성분비율이 1.3과 0.99일 경우의 ESCA 분석도를 그림 3에 나타내었다.

3. 저항율 및 전도형 분석

각각의 저항율을 측정하고, 전도형은 열전효과로 조사하여 그 결과를 원소 성분비에 따라서 표 2와 그림 4에 나타내었다. 성장된 CuInS₂ 박막에서 Cu/In 성분비율이 1.3일 때 저항율이 최저값 $5.587 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$ 을 가졌으며 Cu/In 성분비율이 작아질수록 저항율이 커져 최고 저항율은 성분비율 0.99일 때 $1.068 \times 10^2 \Omega\text{cm}$ 를 가졌고 이 성분비를 까지 전도형은 p형임을 확인하였다. 그 이하의 성분비율 0.96에서 0.84까지는 저항율이 크게 떨어지지 않고 약간 적어졌는데 이때 전도형은 n형을 나타내었다. 따라서 저항율의 변화는 Cu와 In 성분비율로 조절 가능하고 CuInS₂ 박막중 p형은 Cu/In 성분비율이 0.99 이상에서 형성됨을 알 수 있었다.

그리고 저항율의 변화 관계를 보다 구체적으로 분석하기 위해 홀효과로 측정한 캐리어 농도와 이동도는 그림 5에 나타내었는데 CuInS₂ 박막이 n형일 때는 저항율이 증가함에 따라 캐리어 농도와 이동도가 같이 감소하였고 $\rho = 1/nq\mu$ 관계식을 잘 만족하고 있다.

그러나 p형일 때는 Cu/In 성분비율이 작을수록 저항율이 증가함에 따라 캐리어농도는 감소하고 이동도는 커지고 있는데 이것은 결정립 크기가 작아지면서 치밀한 미세구조 형성이 진전되고 결정내의 결함이 감소하여 캐리어이동에 대한 에너지 장벽이 작아짐으로 이동도가 향상되었다고 판단

할 수 있다. 한편 이온화된 불순물 산란에 의한 이동도를 나타내는 Brooks-Herrming식은 1식과 같다.

$$\mu = \frac{1}{300} \times \frac{2^{7/2} \epsilon_0^2 (k_B T)^{3/2}}{\pi^{3/2} e^3 (m_e^*)^{1/2} N_I g(x)} \quad (1)$$

여기서 N_I 는 이온화된 불순물 밀도를 나타내므로 격자 결함에 의한 불순물 밀도가 감소함에 따라 이동도가 커짐을 알 수 있다.

따라서 본 연구에서 얻은 이동도 변화 관계가 식 1과 잘 일치하고 있음을 확인할 수 있으며 제작된 CuInS_2 박막의 저항율은 캐리어 농도와 이동도에 반비례하는 관계식 $\rho = 1/nq\mu$ 및 각각의 값을 검토하여 본 때 캐리어 농도 변화에 큰 영향을 받는 것을 알 수 있다.

IV. 결론

1) 화학양론적 조성비를 갖도록 S, In, Cu를 순차적으로 각각 7500Å, 5500Å, 2400Å의 두께로 증착한 3층막을 10^{-3} Torr 진공중에서 열처리하여 chalcopyrite 구조를 갖으며 총 두께 약 1.5 μm인 단상 CuInS_2 삼원 화합물 다결정 박막을 얻었고 이때 가장 결정성장이 잘되는 열처리 조건은 온도 250 °C, 와 시간 60 분이었다.

2) Cu/In 증착비율에 따른 XRD 결과에서는 증착비율이 0.79에서 1.27안에 있을 때만 CuInS_2 단상의 회절피크를 보였고 그 외의 증착비율에서는 Cu_2S , CuS , InS , In_2S_3 와 In등 다상이 나타났는데 ESCA 분석 결과 단상 CuInS_2 는 Cu/In 성분비율이 0.84에서 1.3 일때 임을 확인하였다.

3) 제작된 CuInS_2 박막중 p형 전도형은 Cu/In 성분비율이 0.99이상에서 형성되었다. Cu/In 성분비율이 1.3일 때 최저저항율이 $5.587 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$ 이었고 Cu/In 성분비율이 0.99일 때 최고저항율은 $1.068 \times 10^2 \Omega\text{cm}$ 이었다.

참고문헌

- [1] H.L.Hwang, Proc. 2nd Seoul Int.Symp.(semicond.),1984,pp.195-222.
- [2] T.Miyauchi,N.Yamamoto and H.Higuchi, J.J.A.P., Vol.27,No.7,1988, pp. L 1178 - L 1180.
- [3] 飯田誠之,大家明廣, 應用物理,第 57卷, 第6號, 1988, pp.871-880.
- [4] 小林敏志, 應用物理, 第 62 卷,第 2號, 1993, pp.

120-126.

- [5] 堀中博道,山本信行, 應用物理, 第 60 卷, 第 2 號, 1991,pp.112-119.
- [6] S.Isomura, 應用物理, 第 43 卷,第 12號, 1974, p p.1184-1197.
- [7] B.Tell, J.L.Shay and H.M.Kasper,J.Appl.Phys., Vol.43,No.5,1972,pp.2469-2470.
- [8] S.K.Deb, Thin Solid Films,163,1988,pp.75-84.
- [9] M.Gorska, R.Beaulieu, J.J.Loferski and B.Roessler, Solar Energy Materials,1,1979,pp.313-317.
- [10] D.Haneman, S.N.Sahu,and R.D.L.Kristensen, Thin Solid Films,163,1988,pp. 167-174.

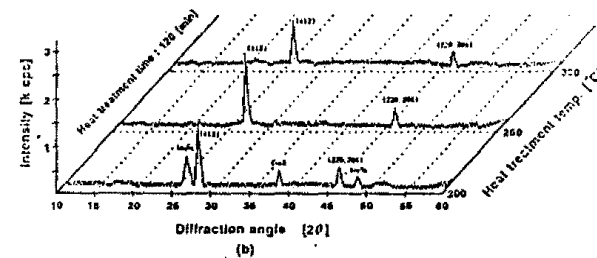
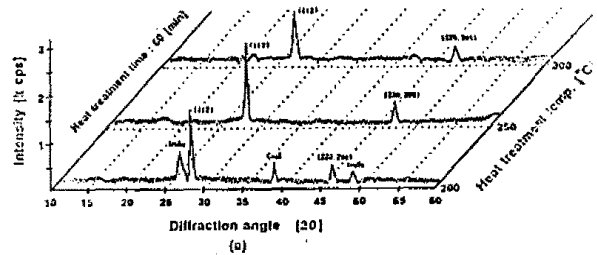


Fig. 1. XRD pattern of CuInS_2 thin films by heat treatment temperature and time.

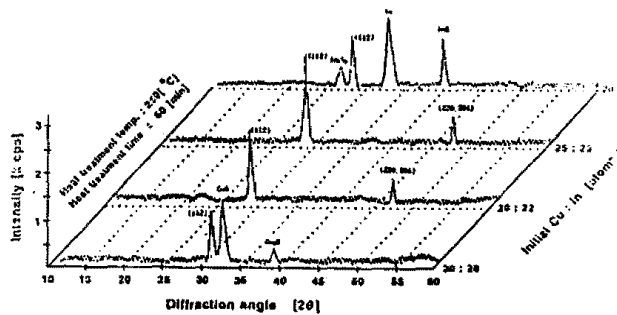


Fig. 2. XRD pattern of CuInS_2 thin films by initial deposition Cu:In ratio. (initial S ratio =50 atom%)

Table 1. Initial Deposition Ratio and ESCA Data of CuInS₂ Thin Films

Sample No.	Initial Condition(atoms)			Composition according to ESCA(atoms)		
	Cu	In	S	Cu	In	S
C25-60	28	22	50	27.93	22.15	49.92
D25-60	25	25	50	24.62	25.43	49.95
E25-60	22	28	50	24.84	25.12	50.04
H25-60	20	20	60	26.16	23.90	49.94
I25-60	18	18	64	25.08	24.90	50.02
J25-60	16	16	68	25.37	24.57	50.06

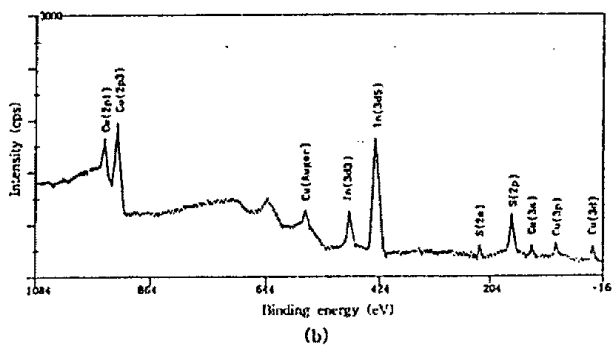
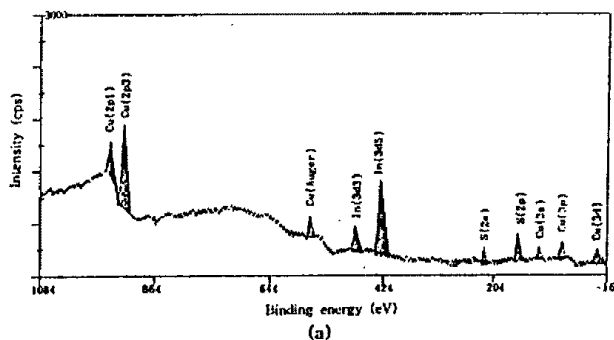


Fig. 3. ESCA spectra of CuInS₂ thin films by composition Cu:In ratio. ((a):C25-60, (b):E25-60)

Table 2. Electrical Properties of CuInS₂ Thin Films

Sample No.	Carrier con. (cm ⁻³)	Mobility (cm ² /Vsec)	Resistivity (Ωcm)	Hall coefficient	conduction type
C25-60	9.404 × 10 ¹⁴	11.88	5.587 × 10 ⁻²	6.673 × 10 ⁻⁴	P
D25-60	1.335 × 10 ¹⁵	44.8	1.045 × 10 ⁻²	-4.681 × 10 ⁻³	n
E25-60	2.084 × 10 ¹⁵	28.1	1.068 × 10 ⁻²	2.999 × 10 ⁻³	P
H25-60	1.045 × 10 ¹⁶	8.91	6.699 × 10 ⁻³	5.972 × 10 ⁻⁴	P
I25-60	1.618 × 10 ¹⁶	30.91	1.248 × 10 ⁻²	3.857 × 10 ⁻³	P
J25-60	7.551 × 10 ¹⁷	14.80	5.585 × 10 ⁻³	8.266 × 10 ⁻⁴	P

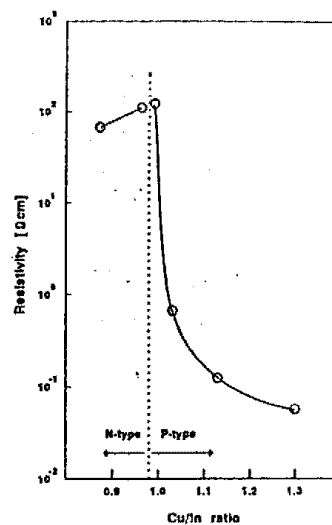


Fig. 4. Resistivity of CuInS₂ thin films by Cu/In ratio.