

Cu/In 비에 따른 CuInS₂ 박막의 특성에 관한 연구

양현훈, 김영준, 소순열, 정운조, 박계춘, 이진, 정해덕
목포대학교

A Study on Properties of Cu/In ratio on the CuInS₂ thin film

Hyeon-Hun Yang, Young-Jun Kim, Soon-Youl So, Woon-Jo Jeong, Gye-Choon Park, Jin Lee, Hae-Deok Chung
Mokpo national university

Abstract : CuInS₂ thin films were synthesized by sulphurization of Cu/In Stacked elemental layer deposited onto glass Substrates by vacuum furnace annealing at temperature 200[°C].

And structural and electrical properties were measured in order to certify optimum conditions for growth of the ternary compound semiconductor CuInS₂ thin films with non-stoichiometry composition. CuInS₂ thin film was well made at the heat treatment 200 [°C] of SLG/Cu/In/S stacked elemental layer which was prepared by thermal evaporator, and chemical composition of the thin film was analyzed nearly as the proportion of 1 : 1 : 2.

Physical properties of the thin film were investigated at various fabrication conditions substrate temperature, annealing and temperature, annealing time by XRD, FE-SEM and hall measurement system.

At the same time, carrier concentration, hall mobility and resistivity of the thin films was 9.10568×10^{17} [cm⁻³], 312.502 [cm²/V · s] and 2.36×10^{-2} [Ω · cm], respectively.

Key Words : CuInS₂, non-Stoichiometry, ternary compound

1. 서론

CuInS₂는 밴드갭이 1.50[eV]로서 태양광 스펙트럼과 동일접합일때 이용효율이 27~32[%]로 발표 되고, Se보다 풍부한 원료인 S원소의 함유성분을 달리함으로써 n형 또는 p형 반도체의 제작이 용이하며, CuInSe₂와 함께 직렬(tandem)구조 태양전지로도 개발이 검토되고 있다.

따라서 본 실험에서는 Cu/In 조성비율에 따라서도 저항률과 전도성의 변화가 보고되어 여러 가지 증착인자와 열처리 조건을 다양하게 변화시키고 구조적, 전기적 특성 측정을 통하여 최적의 공정변수를 도출하였다.

2. 실험

본 실험에서는 Cu, In, S(Aldrich Chem. Co., 99.99[%]이상, Powder)의 3원물질을 화학량론적 조성비가 되도록 박막을 제조하기 위해 각 단위원소를 원자비(atom%)에 맞춰 전자선 가열 진공증착기(KV-660, 10⁻⁷ [Torr])를 사용하여, CuInS₂ 박막을 제조하였다.

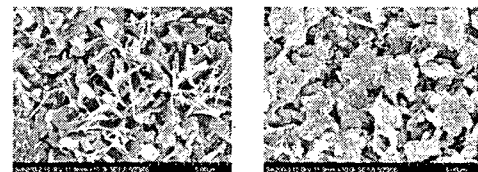
3. 결과 및 고찰

3.1 CuInS₂의 구조적 특성

연구에 사용된 Evaporation 시스템의 저진공은 로타리 펌프, 고진공은 Diffusion pump를 사용하여 초기 진공도가 약 2×10^{-6} [Torr]까지 도달되며, S의 박막 형성용으로 사용되었다. Evaporation은 보통 10⁻²[Torr]정도의 증기압이 요구되

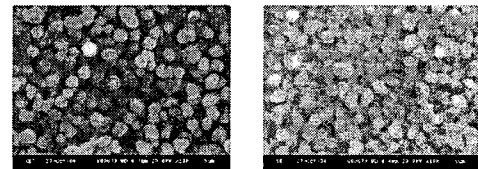
며, 이를 얻기 위해서는 1000~2000[°C]의 온도가 필요하다.

더불어 Cu, In, S을 순차적으로 증착하여 Sulfurization하는 방법과 Cu, In만 순차적으로 증착하고 Sulfurization하는 방법의 두 가지를 사용하여 single-phase CuInS₂ 박막을 제조하였다.



(a) Cu 과잉

(b) In 과잉



(c) Cu 과잉, S 부족 (d) In 과잉, S 부족

그림 2. CuInS₂의 성분비에 따른 표면 형상.

표 1. 그림 2의 EDX 분석 결과.

No.	Cu : In : S [atom%]	Cu/In	S/(Cu+In)
(a)	31.23 : 23.20 : 45.57	~1.35	~0.84
(b)	24.87 : 30.45 : 44.68	~0.82	~0.81
(c)	43.57 : 29.39 : 27.04	~1.48	~0.37
(d)	29.16 : 62.04 : 8.80	~0.47	~0.10

Cu와 In 그리고 S의 비율에 따라서 여러 가지 형태를 나타내고 있으며, 이에 대한 EDX 분석결과를 표 1에 나타내었으며, Cu/In 비율은 0.47~1.48, S/(Cu+In) 비율은 0.10~0.84의 분포를 보였다. 그림 2에서 CuInS₂ 박막의 미세구조는 Cu와 In 그리고 S의 성분비에 밀접하게 관계되는데, 박막 중의 S의 함량이 비슷할 때 Cu의 함량이 많으면 그림 2(a)와 같이 침상 구조를 많이 보이다가, 상대적으로 In의 함량이 늘어날수록 그림 2(b)처럼 침상 구조는 사라지는 현상을 나타냈다. 또한 Cu와 In의 함량에 비해 S의 함량이 과도하게 부족할 때는 그림 2(c), (d)와 같은 둥근 형상이 나타나고 있다.

그림 3는 CuInS₂ 박막을 200[°C]에서 30분부터 2시간 30분까지 Sulfurization한 경우의 XRD 분석결과이다. 이들은 CuInS₂, In₂S₃, Cu₁₁In₉, In₅S₄ 등이 혼재하여 나타나고 있는 것을 볼 수 있다.

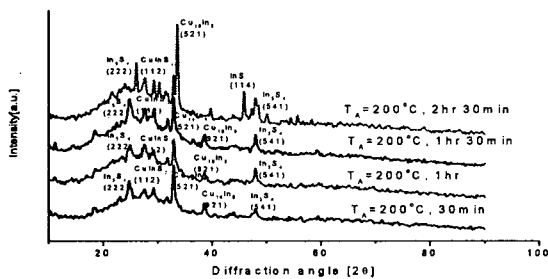


그림 3. CuInS₂의 열처리 시간에 따른 XRD 분석.

3.2 CuInS₂의 전기적 특성

화학양론적 조성에 근접하고 있는 박막들은 Cu/In을 Thermal Evaporation법으로 증착하고, S 분위기에서 200 [°C]로 Sulfurization한 경우이므로 이들 중 대표적인 박막들에 대하여 Hall effect 측정을 하였다. 본 실험에서는 p-type과 n-type의 CuInS₂이 교대로 나타나고 있다. 그 원인을 분석하기 위해 Stoichiometry에서 벗어나는 오차 정도를 잘 표현하는 ΔS 값을 구해 보았다.

($\Delta y = \{2S / (Cu + 3In) - 1\}$) 값이 (+)이면 p-type이고 (-)이면 n-type으로 알려져 있는데, 약간의 오차가 발견되기는 하지만 대체적으로 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. 그러므로 각 원소의 성분비를 적절히 조절하면 p-type 혹은 n-type을 인위적으로 얻을 수 있음을 알 수 있다.

3.3 CuInS₂의 광학적 특성

Chalcopyrite 구조로 성장된 CuInS₂ 박막의 에너지 밴드갭을 구하기 위해 상온에서 광흡수 스펙트럼을 측정하고 그 결과를 그림 4에 나타내었다. 전반적으로 보았을 때 단결정 CuInS₂의 에너지 밴드갭 값과 유사한 약 1.5 [eV] 내외의 결과가 나타났으며, 2시간 30분 이상의 너무 긴 열처리 시간에서는 그 광흡수단이 장파장 쪽으로 천이함을 알 수 있었다.

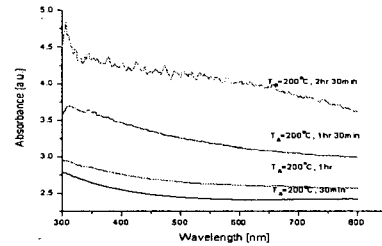


그림 4. CuInS₂의 흡수 스펙트럼.

본 연구에서는 Sputtering법과 Evaporation법을 이용하여 유리기판 위에 기판온도와 열처리 온도 및 성분비를 변화시켜 CuInS₂ 박막을 성장시키고 이들의 특성을 조사하였으며, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

4. 결 론

- (1) Cu(2400 Å), In(5500 Å), S(7500 Å)의 각 증착률을 컨트롤하여 Cu : In : S = 1 : 1 : 2 조성비의 CuInS₂ 박막을 얻을 수 있는 공정조건을 확립하였다.
- (2) CuInS₂은 본질적으로 p-type의 박막이 쉽게 얻어지고, n-type은 구현하기가 어렵다고 알려져 있지만, 본 연구에서는 n-type CuInS₂ 박막을 구현할 수 있었다.
- (3) 열처리 온도 200[°C] 부근에서 얻어진 CuInS₂ 박막의 캐리어 농도, 홀 이동도, 저항률 그리고 광학적 에너지 밴드갭은 각각 $10^{17} \sim 10^{18} [\text{cm}^{-3}]$, $30 \sim 300 [\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}]$, $10^{-1} \sim 10^{-2} [\Omega \cdot \text{cm}]$ 및 1.5[eV]이었다.

감사의 글

본 연구는 에너지관리공단 에너지 자원 기술개발 위탁 사업 일환으로 수행되었습니다.

참고 문헌

- [1] R.Scheer, M.Alt, I.Luck, H.J.Liwerenz. "Electrical properties of coevaporated CuInS₂ thin films", Solar Energy Materials & Solar Cells, Vol.49, 1997, pp.423-430.
- [2] K. Kondo, S. Nakamura, H. Sano, H. Hirasawa, K. Sato, "Growth of CuInS₂ films by rf ion plating and their characterization", Solar Energy Materials & Solar Cells, Vol.49, 1997, pp.327-335.
- [3] T.Nakabayashi, T.Miyazawa, Y.Hashimoto, K.Ito, "Over 10% efficient CuInS₂ solar cell by sulfurization", Solar Energy Materials & Solar Cells, Vol.149, 1997, pp.375-381.
- [4] M.Abaab, M.Kanzari, B.Rezig, M.Brunel. "Structural and optical properties of sulfur-annealed CuInS₂ thin films", Solar Energy Materials & Solar Cells, Vol.59, 1999, pp.299-307.