

진공증착에 의해 제조된 CuInS_2 박막의 제작 및 특성

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

Fabrication and Characteristics of CuInS_2 thin films produced by Vacuum Evaporation

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

Abstract : CuInS_2 thin films were synthesized by sulfurization of Cu/In Stacked elemental layer deposited onto glass Substrates by vacuum furnace annealing at temperature $200[^\circ\text{C}]$.

And structural and electrical properties were measured in order to certify optimum conditions for growth of the ternary compound semiconductor CuInS_2 thin films with non-stoichiometry composition. CuInS_2 thin film was well made at the heat treatment $200[^\circ\text{C}]$ 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 $9.10568 \times 10^{17} [\text{cm}^{-3}]$, $312.502 [\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}]$ and $2.36 \times 10^{-2} [\Omega \cdot \text{cm}]$, respectively.

Key Words : CuInS_2 , non-Stoichiometry, ternary compound

1. 서론

최근 I-III-VI₂ 화합물 반도체는 sphalerite II-VI족 화합물 반도체에서 금속원자 대신 같은 수의 I,III족 금속원자가 규칙적으로 배치된 quasi-cubic ($c/a \approx 2$) tetragonal chalcopyrite 구조를 갖고 있으며, 그 성질이 II-VI족 반도체와 유사하다. I-III-VI₂ 화합물 반도체는 1953년 Hahn 등에 의하여 처음으로 합성되었으며, 1954년 Goodman 등에 의하여 반도체로서의 이용 가능성이 제시되었다. 대부분 chalcopyrite 화합물은 녹는 온도 이하에 두 곳의 상변이점을 갖고 있을 뿐만 아니라 압축왜곡($c/2a < 1$)이나 신장왜곡($c/2a > 1$)이 있어 양질의 결정성장이 어렵다. 이 때문에 그 동안 연구가 등한시 되어 오다가 최근에 상(phase) 관계에 대한 연구의 진전과 결정성장 방법의 발전 등으로 많은 연구가 진행되고 있다.

그러나 CuInS_2 는 밴드갭이 $1.50[\text{eV}]$ 로서 태양광 스펙트럼과 동일정합일때 이용효율이 $27 \sim 32[\%]$ 로 발표 되고, Se보다 풍부한 원료인 S원소의 함유성분을 달리함으로써 n형 또는 p형 반도체의 제작이 용이하며, CuInS_2 와 함께 직렬(tandem)구조 태양전지로도 개발이 검토되고 있으나 현재까지 CuInS_2 에 비교해 거의 연구가 진행되어 있지 않은 상태이다.

따라서 본 실험에서는 CuInS_2 박막이 S의 조성비율에 따라 전도성(n형,p형)이 크게 변한다고 알려져 있어 확실한 n형 또는 p형 CuInS_2 를 얻고자 하며, Cu/In 조성비율에 따라서도 저항률과 전도성의 변화가 보고되어 여러 가지 증

착인자와 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 그림. 1의 전자선 가열 진공증착기(KV-660, 10^{-7} [Torr])표시된 2개의 전극인 W boat와 Mo boat를 사용하여, CuInS_2 박막을 제조하였다.

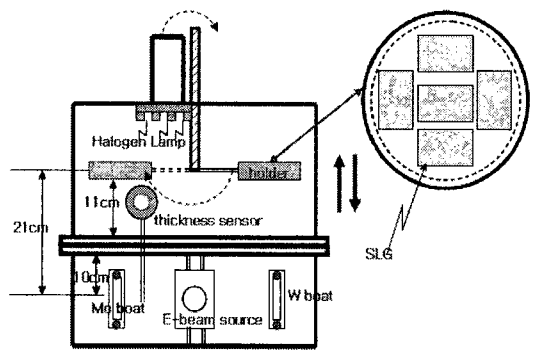


그림 1. 전자선가열 진공증착기. (KV-660, 10^{-7} [torr])

나는 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. 본 연구에서는 n-type의 CuInS₂를 얻는 것이 목적인데, 이 경우에는 캐리어 농도는 약 $10^{17} \sim 10^{18} [\text{cm}^{-3}]$ 정도로 적절하나 이동도는 약 $30 \sim 300 [\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}]$ 로서 변동 폭이 크게 나타났다. 일반적으로 태양전지의 n-type층으로서 사용되기 위해서는 캐리어 농도와 이동도의 값은 $10^{17} \sim 10^{18} [\text{cm}^{-3}]$, $100 \sim 300 [\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}]$ 범위 안에 속하면 되므로 제조된 박막을 사용하는 데는 큰 무리가 없을 것으로 사료된다.

표 3. CuInS₂의 성분비와 전기적 특성과의 관계.

Sample No.	(ΔS)	type	Carrier concentration [cm^{-3}]	mobility [$\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$]	Resistivity [$\Omega \cdot \text{cm}$]
CIS2-8h200	-0.132	p	7.7470×10^{20}	2.22580	3.62×10^{-3}
CIS2-6h200	-0.112	n	4.2139×10^{17}	26.65097	4.65×10^{-1}
CIS2-5h200	+0.018	p	2.5656×10^{18}	461.28653	3.40×10^{-2}
CIS2-3h200	-0.193	n	2.1170×10^{19}	34.09999	1.95×10^{-2}
CIS2-3h200-3	-0.231	n	9.1056×10^{17}	312.50208	2.36×10^{-2}
CIS2-3h200-1	-0.096	n	4.9813×10^{18}	7.49163	1.66×10^{-1}
CIS2-3h200-2	-0.140	n	4.9813×10^{18}	7.88583	1.59×10^{-1}

3.3 CuInS₂의 광학적 특성

Chalcopyrite 구조로 성장된 CuInS₂ 박막의 에너지 밴드갭을 구하기 위해 상온에서 광흡수 스펙트럼을 측정하고 그 결과를 그림 5에 나타내었다. 직접천이형의 경우 흡수 계수 a 는 다음과 같이 주어진다.

$$\alpha(h\nu) = (A/h\nu)(h\nu - E_g)^{1/2}$$

여기서 E_g 는 띠 간격의 에너지이고, A는 물질의 종류에 관계하는 상수이다. 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.

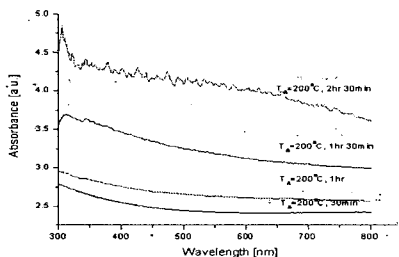


그림 5. CuInS₂의 흡수 스펙트럼.

본 연구에서는 Sputtering법과 Evaporation법을 이용하여 유리기판 위에 기판온도와 열처리 온도 및 성분비

를 변화시켜 CuInS₂ 박막을 성장시키고 이들의 특성을 조사하였으며, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

4. 결론

- (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) CuInS₂는 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] F.O.Adurodija, M.J.Carter, R.Hil, "Synthesis and Characterization of Ternary CuInS₂ Nanorods via a Hydrothermal Route", Solar Energy Materials & Solar Cells, Vol.40, 1996, pp.359-369.
- [2] Y.yamamoto, T.Yamaguchi, T.Tanaka, N.Tanagashi, A.Yoshida, "Characterization of CuInS₂ films prepared by sputtering from binary compounds", Solar Energy and Solar Cells, Vol.49, 1997, pp.399-405.
- [3] R.Scheer, M.Alt, I.Luck, H.J.Liwerez, "Electrical properties of coevaporated CuInS₂ thin films", Solar Energy Materials & Solar Cells, Vol.49, 1997, pp.423-430.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] M. Krunk, O. Bijakina, T. Varema, "Structural and optical properties of sprayed CuInS₂ films", Thin Solid Films, Vol.1338, 1999, pp.125-130.