

n-type CuGaS₂ 3원 화합물 박막의 제작과 분석에 관한 연구

양현훈, 백수웅, 나길주, 소순열, 박계춘, 이진, 정해덕
목포대학교

A Study on th properties and Fabrication of n-type CuGaS₂ Ternary Compound thin film.

Hyeon-Hun Yang, Su-Ung Baek, Kil-Ju Na, Soom-Youl So, Gye-Choon Park, Jin Lee, Hae-Deok Chung
Mokpo National University.

Abstract : For the manufacture of the CuGaS₂, Cu, Ga and S were vapor-deposited in the named order. Among them, Cu and Ga were vapor-deposited by using the Evaporation method in consideration of their adhesive force to the substrate so that the composition of Cu and Ga might be 1 : 1, while the surface temperature having an effect on the quality of the thin film was changed from R.T.[°C] to 150[°C] at intervals of 50[°C]. As a result, at 300[°C]of the Annealing temperature, their chemical composition was measured in the proportion of 1 : 1 : 2. It could be known from this experimental result that it is the optimum condition to conduct Annealing on the CuGaS₂ thin film under a vacuum when the CuGaS₂ thin film as an optical absorption layer material for a solar cell is manufactured.

Key Words : CuGaS₂, Evaporation, vapor-deposition, thin film(박막)

1. 서 론

I-III-VI계(III=Ga,In, VI=S,Se) 화합물 반도체는 제작조건 및 구성원소의 성분비율에 따라 다양한 에너지 밴드갭(1.0eV~2.4eV까지 조절 가능) 및 격자상수를 갖게 함으로서 넓은 파장에 걸친 광조사 및 반도체 레이저 등에 응용할 수 있다. 태양의 짧은 파장영역에서 넓은 영역의 광까지 흡수할 수 있도록 적층함으로써 고효율 갖는, I-III-VI계 박막 태양전지를 개발할 수 있다. CuGaS₂은 약 510nm 이하의 파장대를 갖는 photon이 강하게 흡수되면서, 광여기된 캐리어의 수는 적게 된다. 이상적인 tandem형 태양전지는 CuInS₂ (E_g=1.5eV)과 CuGaS₂ (E_g=2.43eV)의 조합으로서 달성될 수 있는데, CuGaS₂ 박막에 관한 연구는 많이 부족한 실정이다.

2. 실험

CuGaS₂ 박막은 2.43eV의 에너지 밴드갭을 갖는 직접 천이형 반도체로서, 연구에 사용된 Evaporation 시스템은 저진공은 로타리 펌프, 고진공은 Diffusion pump를 사용하여 초기 진공도가 약 2×10⁻⁶Torr까지 도달되며, 저항가열 Source는 Joule열을 이용하여 Evaporant를 가열하고자 한다. 특히Cu, Ga, S를 순차적으로 증착하고 Sulfurization하는 법으로 GuGaS₂ Single-phase 화합물 박막을 제작하고자한다.

3. 결과 및 토론

3.1 CuGaS₂ 박막의 구조적 특성

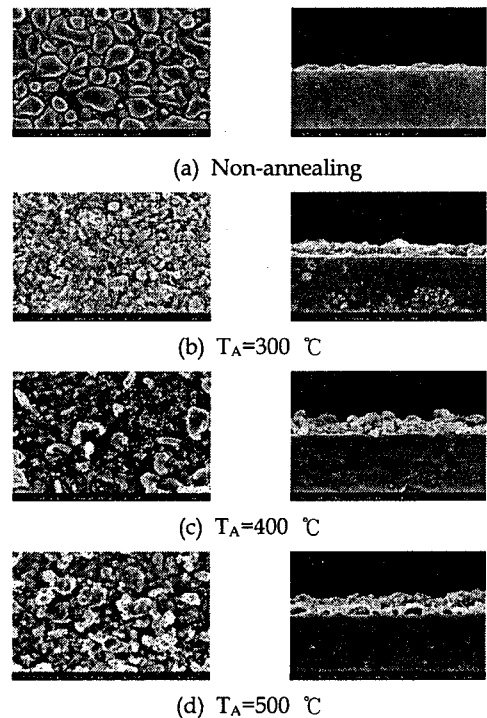


그림 1. CuGaS₂의 표면 및 단면 형상(T_s=R.T.).

그림 1.은 열처리 온도가 높아질수록 각각의 그레인들이 서로 녹아서 결합하는 현상이 공통적으로 관찰되지만, 자세한 결합 상황은 SEM 사진만으로는 판단할 수 없었으며, 500℃의 S분위기에서 열처리한 경우 기판의 가장자리에서 심한 박리현상이 관찰되었다.

3.2 CuGaS₂ 박막의 결정학적 특성

그림 2는 기판온도 R.T.~150℃에서 제작된 샘플을 300℃로 1시간 30분 동안 열처리 한 경우로, 실온에서는 GaS, Ga₂S₃ 등의 2원상들만 나타나다가 50~100℃의 기판온도에서는 이러한 2원상 외에 CuGaS₂의 3원상 피크도 미약하게 보이고 있다. 이것은 Cu 층이 맨 아래쪽에 위치하는 적층 순서에 그 원인이 있다고 생각되며, 기판온도 150℃에서는 이러한 모든 상들이 사라지고 완전한 비정질 상이 관측되고 있다.

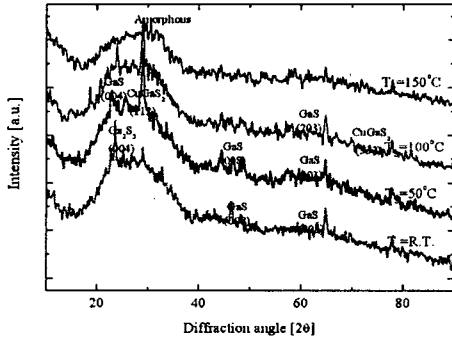


그림 2. CuGaS₂의 XRD patterns(T_A=300℃)

3.3 CuGaS₂ 박막의 전기적 특성

기판온도는 실온~150℃, 열처리 온도는 200~400℃로 변화시켰는데, p-type과 n-type이 교대로 나타나고 있다. 그 원인을 분석하기 위해 stoichiometry에서 벗어나는 오차 정도를 잘 표현하는 ΔS 값을 구해 보았다.

$$\Delta S = \frac{2[s]}{[Cu] + 3[Ga]} - 1$$

값이 (+)이면 p-type이고 (-)이면 n-type으로 알려져 있는데, 약간의 오차가 발견되기는 하지만 대체적으로 잘 일치하고 있음을 알 수 있다.

표 1. CuGaS₂의 성분비와 전기적 특성과의 관계.

Substrate Temp.	Annealing Temp.	Cu : Ga : S [at%]	Non-stoichiometry (ΔS)	Conduction type	Carrier concentration [cm ⁻³]	Hall mobility [cm ² /V·s]	Resistivity [Ω·cm]
T _S =R.T.	T _A =200[℃]	47.96 : 9.48 : 42.56	+0.114	n	1.4517·10 ²⁰	9.32695	4.5656·10 ²
	T _A =300[℃]	37.84 : 24.80 : 37.36	-0.332	n	6.9055·10 ¹⁸	211.49946	2.0600·10 ²
	T _A =400[℃]	27.61 : 26.34 : 46.04	-0.136	n	3.4084·10 ¹⁸	1.74307	1.0521·10 ³
T _S =50[℃]	T _A =300[℃]	38.44 : 24.71 : 36.85	-0.345	p	6.0701·10 ¹⁷	51.10656	1.4073·10 ³
	T _A =400[℃]	13.50 : 32.08 : 54.41	-0.008	n	3.3760·10 ¹⁵	59.86678	1.5812·10 ³
T _S =100[℃]	T _A =300[℃]	31.80 : 19.00 : 49.20	+0.118	p	2.4997·10 ¹⁷	90.1597	1.4450·10 ³
	T _A =400[℃]	28.94 : 24.01 : 47.04	+0.021	p	2.7394·10 ¹⁷	9.54347	3.6703·10 ³
T _S =150[℃]	T _A =300[℃]	27.23 : 24.71 : 48.06	-0.051	n	7.7816·10 ¹⁷	38.25185	2.7924·10 ⁴
	T _A =400[℃]	30.33 : 18.94 : 50.73	+0.164	p	1.3473·10 ¹⁷	3.6607	1.2803·10 ⁴

3.4 CuGaS₂ 박막의 광학적 특성

일반적으로 광흡수는 반도체의 에너지 띵 간격의 성질을 규명하는데 널리 이용되고 있다. 직접천이형의 경우 흡수 계수 α는 다음과 같이 주어진다.

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

여기서 E_g는 띵 간격의 에너지이고, A는 물질의 종류에 관계하는 상수이다. 광흡수단은 자유 운반자와 흡수물

에 의한 효과나 음양자가 관계한 천이로 인해 E_g보다 더 작은 광에너지에서 흡수단이 형성된다. 그림3은 UV/VIS/NIR Spectrophotometer로 300~800nm의 파장 범위에서 CuGaS₂의 흡수도를 측정 한 결과를 나타내었다.

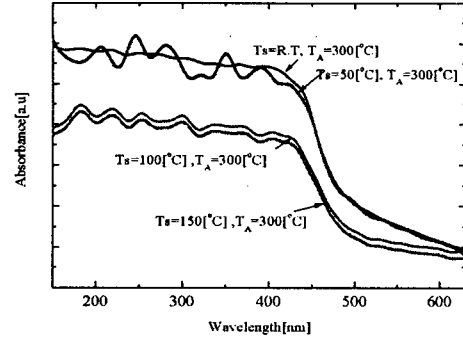


그림 3. CuGaS₂의 흡수 스펙트럼.

전반적으로 보았을 때 기판온도를 주었을 때가 주지 않았을 때보다 단결정 CuGaS₂의 에너지 밴드갭 값과 유사한 결과가 나타났으며, 기판온도가 150℃이고 열처리 온도 300℃일 때 약 2.4eV의 광흡수단을 나타내었다.

4. 결론

본 실험에서는 Evaporation 법을 이용하여 유리기판 위에 기판온도와(T_S)및 열처리온도(T_A)및 성분비를 변화시켜 CuGaS₂박막을 성장시키고 이들의 특성을 조사하였으며, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. Cu(2500 Å), Ga(4200 Å), S(11000 Å)의 각 증착률을 컨트롤하여 Cu:Ga:S=1:1:2 조성비의 CuGaS₂박막을 얻을 수 있는 공정조건을 확립하였다.
2. n-type의 CuGaS₂는 화학양론적 조성비에 가까울수록 구현할 수 있었고, 열처리 온도는 300℃에서 달성되었으며, single-phase가 얻어졌다.
3. 위의 조건에서 만들어진 n-type의 CuGaS₂박막의 캐리어 농도, 홀이동도, 저항률 및 광학적 에너지밴드갭은 각각 7.7816×10¹⁷[cm⁻³], 38.25185[cm²/V·s], 2.7924×10⁻¹[Ω·cm] 및 약 2.4[eV]이었다.

감사의 글

본 연구는 에너지기술연구원 기술개발 위탁사업 일환으로 수행되었습니다.

참고 문헌

- [1] Gye-Choon Park, Hae-Duak Chung, Chang-Dae Kim, Hyuk-Ryeol Park, Woon-Jo Jeong, Jong-Uk Kim, Hal-Bon GU, Ki-Sik Lee, "Photovoltaic characteristics of CuInS₂ CdS solar cell by electron beam evaporation", Solar Energy Materials & Silar Cells, Vol.49, 1997, pp.365-374.
- [2] 최인환, 장보현, 이완호, 김영규. "CuGaS₂ 화합물 반도체의 전기적 광학적 특성에 관한 연구", New physics, Vol.32, No.1, 1992, pp.159-165.