

## In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>와 Cu<sub>2</sub>Se를 이용한 CuInSe<sub>2</sub> 박막제조 및 특성분석

허경재 · 권세한 · 송진수\* · 안병태

한국과학기술원 재료공학과

\*한국에너지기술연구소 신발전연구부

### Fabrication and Characterization of CuInSe<sub>2</sub> Thin Films from In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> and Cu<sub>2</sub>Se Precursors

Gyung Jae Huh, Se Han Kwon, Jinsoo Song\* and Byung Tae Ahn

Department of Materials Science and Engineering, KAIST, Taejeon, Korea

\*New Energy Research Department, Korea Institute of Energy Research, Taejeon, Korea

초 록 CdS/CuInSe<sub>2</sub> 태양전지의 광흡수층인 CuInSe<sub>2</sub> 박막을 In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>와 Cu<sub>2</sub>Se 이원화합물을 precursor로 하여 진공증발법으로 제조하였고 특성을 분석하였다. 먼저 유리기판위에 0.5 $\mu$ m 두께의 In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>를 susceptor온도를 변화시켜가면서 증착한 결과 400 $^{\circ}$ C에서 가장 평탄하고 치밀한 박막이 형성되었다. 그 위에 Cu<sub>2</sub>Se를 진공증발시켜 증착함으로써 in-situ로 CuInSe<sub>2</sub> 박막을 형성시키고 In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>를 추가로 증발시켜 CuInSe<sub>2</sub>박막내에 존재하는 제 2상인 Cu<sub>2</sub>Se를 제거시켰다. 이 경우 susceptor온도가 700 $^{\circ}$ C일 때 미세구조가 가장 좋은 CuInSe<sub>2</sub>박막이 형성되었으며 약 1.2 $\mu$ m 두께에서 약 2 $\mu$ m의 결정립크기와 (112) 우선배향성을 가졌다. 추가 In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>양이 증가함에 따라 CuInSe<sub>2</sub>박막의 조성편차보상으로 hole농도가 감소하고 전기 비저항이 증가하였고, optical bandgap은 거의 일정한 값인 1.04eV의 값을 가졌다. Mo/유리기판 위에 증착한 CuInSe<sub>2</sub>박막도 유리기판 위에 증착한 박막과 비슷한 미세구조를 가졌으며, 이 박막을 토대로 ZnO/CdS/CuInSe<sub>2</sub>/Mo 구조를 갖는 태양전지 구현이 가능할 것으로 생각된다.

**Abstract** CuInSe<sub>2</sub> thin films as a light absorber layer were fabricated by vacuum evaporation using In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> and Cu<sub>2</sub>Se precursors and their properties were analyzed. Indium selenide films of 0.5 $\mu$ m thickness were first deposited by vacuum evaporation of In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> on a Corning 7059 glass substrate. The films deposited at susceptor temperature of 400 $^{\circ}$ C showed a flat surface morphology with densely packed grain structure. CuInSe<sub>2</sub> films directly formed by evaporating Cu<sub>2</sub>Se on the predeposited In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> films also showed a very flat surface when the susceptor temperature was 700 $^{\circ}$ C. Cu<sub>2</sub>Se, a second phase in the CuInSe<sub>2</sub> film, was removed by evaporating additional In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> on the CuInSe<sub>2</sub> film at 700 $^{\circ}$ C. The grain size of 1.2 $\mu$ m thick CuInSe<sub>2</sub> film was about 2 $\mu$ m and the film had a (112) preferred orientation. As the amount of deposited In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> increased, the electrical resistivity of CuInSe<sub>2</sub> films increased because of the decrease of hole concentration. But the optical band gap was almost constant at the value of 1.04eV. The CuInSe<sub>2</sub> film grown on a Mo/glass substrate had a similar smooth microstructure compared to that on a glass substrate. A solar cell with ZnO/CdS/CuInSe<sub>2</sub>/Mo structure may be realized based on the above CuInSe<sub>2</sub> films.

### 1. 서 론

CuInSe<sub>2</sub> 반도체는 약 1.04eV의 에너지 금지대 폭과  $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 보다 큰 광흡수 계수를 가지면서도 열적으로 매우 안정하기 때문에 이중접합 태양전지 구조에서 광흡수층 재료로 널리 연구되어지고 있다. 실제로 다결정

CuInSe<sub>2</sub>박막을 광흡수층 재료로 사용한 ZnO/CdS/CuInSe<sub>2</sub> 박막형 태양전지는 그 효율이 이미 16% 이상을 나타낼 뿐만 아니라 열적으로 매우 안정한 것으로 알려져 있다<sup>1~3)</sup>. CuInSe<sub>2</sub> 박막을 제조하는 증착방법은 vacuum coevaporation, compound electroplating, sputtering, two-stage process<sup>3~9)</sup> 등이 있다. 그중

에서 실용화가 가능한 우수한 태양전지를 제조하는 방법으로는 vacuum coevaporation과 two-stage process가 있다. 그러나 two-stage process로 제조된  $\text{CuInSe}_2$  박막은 많은 pore와 제2상을 가지고 있어 문제가 된다. 최근에는 위와 같은 미세구조상의 문제를 해결할 수 있는 vacuum coevaporation법이 보고되고 있다<sup>9)</sup>. 특히, In-selenide와 Cu-selenide을 이용한 방법으로 먼저 In과 Se원소를 함께 진공증착하여 평탄하고 치밀한  $\text{In}_2\text{Se}_3$  박막을 제조하고 그 위에 Cu와 Se원소를 함께 진공증착하여  $\text{In}_2\text{Se}_3$ 의 우수한 미세구조가 최종적인  $\text{CuInSe}_2$  박막에 남아 있게 하는 방법이다. 그러나, 이때 각각의 selenide의 조성비를 정확히 제어하기가 어려울 뿐만 아니라, Se의 증발은 매우 낮은 온도에서 급격히 일어나기 때문에 조절하기가 힘든 문제점이 있다. 따라서 본 연구에서는 In, Cu, Se 등의 elemental source를 사용하는 대신  $\text{In}_2\text{Se}_3$ 와  $\text{Cu}_2\text{Se}$  이원화합물을 진공증착시켜 증착된 In-selenide와 Cu-selenide의 조성비를 두께와 susceptor온도만을 제어함으로써  $\text{CuInSe}_2$  박막을 형성하기 위한 조성비를 정확히 얻을 수 있었다.

Kazmerski<sup>10)</sup>와 Tuttle<sup>11)</sup> 등에 의하면  $\text{CuInSe}_2$  박막의 결정립 성장에 의한 carrier lifetime의 증가가  $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}$  태양전지의 특성을 향상시킨다고 보고하였다. 또  $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}$  접합면에 lattice mismatch가 존재하는데 lattice mismatch는 태양전지의 특성을 저하시킨다<sup>10)</sup>. 따라서 lattice mismatch를 줄이기 위해서 CdS의 (0001)면과  $\text{CuInSe}_2$ 의 가장 조밀한 면인 (112)면을 접촉시키는 것이 바람직하다. 결과적으로  $\text{CuInSe}_2$  태양전지의 광전성질을 향상시키기 위해서는 (112) texture와 큰 결정립 크기를 가진  $\text{CuInSe}_2$  박막을 제조하여야 한다. 위와 같은 특성을 갖는  $\text{CuInSe}_2$  박막의 제조 조건을 확립하기 위하여  $\text{In}_2\text{Se}_3$ 의 진공증착시의 기판온도와  $\text{Cu}_2\text{Se}$ 의 진공증착시의 기판온도,  $\text{In}_2\text{Se}_3$ 의 추가 진공증착량을 변화시키면서  $\text{CuInSe}_2$  박막을 제조하고 미세구조와 전기적 성질 및 광학적 성질을 분석하였다.

## 2. 실험 방법

본 연구에 사용한 진공증착장비의 vacuum system은 diffusion pump system (Varian 0187

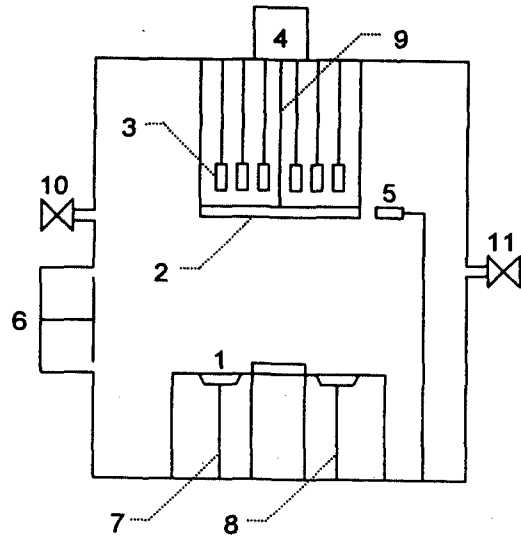


Fig. 1. Schematic diagram of the vacuum evaporator : (1) boat, (2) substrate holder, (3) halogen lamp heater, (4) rotator, (5) thickness sensor, (6) view port, (7), (8), (9) thermocouple, (10) chamber bleed valve, (11) input gas valve.

-F8265-301)을 채용하였고, 증착전의 진공도는  $1 \times 10^{-6}$  torr였고, 증착중에는  $5 \times 10^{-5}$  torr였다. Fig. 1은 chamber의 개략적인 그림이다. Source의 가열을 위해 W boat를 사용하였으며 susceptor holder의 위쪽에 halogen lamp heater를 연결하여 susceptor온도를 최고 750 °C까지 올릴 수 있도록 하였다. 고진공에서는 기판의 온도와 기판 holder(susceptor)의 온도 차이가 날 수 있으므로 실험변수는 편의상 susceptor온도로 나타내었다. 증착두께와 속도를 측정하기 위하여 susceptor와 같은 높이에 측정센서(IPN 007-216)를 설치하였다. 시편 제작을 위해서 본 실험에서 사용한  $\text{In}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{Se}$  분말은 Cerac사 제품으로 순도가 99.999%이다. 기판으로는 1inch × 1inch 크기의 Corning 7059 glass를 사용하였다.  $\text{In}_2\text{Se}_3$ 의 source 온도는 450~550°C 사이에서 변화시켰으며  $\text{Cu}_2\text{Se}$ 의 source온도는 850~950°C 사이에서 변화시켰다. 증착순서는 먼저  $\text{In}_2\text{Se}_3$ 를 증착온도를 바꾸어가며 약 0.6 $\mu\text{m}$  증착시켰고 다음으로  $\text{In}_2\text{Se}_3$  박막에  $\text{Cu}_2\text{Se}$ 를 증착시켜  $\text{CuInSe}_2$ 를 바로 형성시켰으며 마지막으로  $\text{In}_2\text{Se}_3$ 를 추가 증착시켜 조성을 조절하였다.  $\text{CuInSe}_2$  박막의 제조순서를 Fig. 2.에 나타내었다.

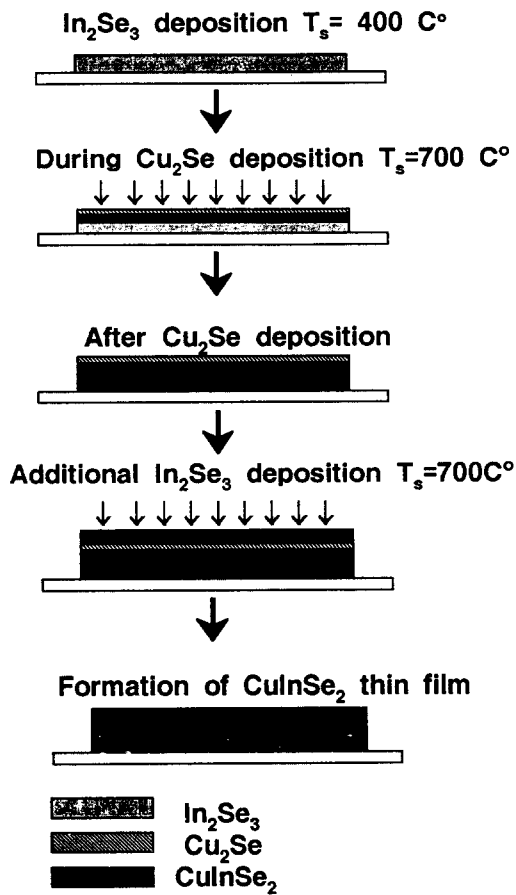


Fig. 2. Fabrication sequences of CuInSe<sub>2</sub> thin films.

박막의 전기비저항과 Hall측정은 van der Pauw방법<sup>12)</sup>으로 측정하였고 결정구조와 미세구조는 X-ray diffractometer (XRD)와 scanning electron microscope(SEM)으로 관찰하였다. 박막의 조성분석은 energy dispersive spectroscopy(EDS)로 분석하였고 박막의 두께측정은 Tencor-200 stylus( $\alpha$ -step)를 사용하였다. 광투과도는 Shimadzu UV-3100 (UV-VIS-NIR Recording spectrophotometer)를 이용하여 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### In-selenide 박막형성

먼저 평탄하고 치밀한 In-selenide박막을 얻기 위해 In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>의 진공증착조건을 변화시켰다. 초음파 세척한 Corning 7059 glass 위에 susceptor온도를 변화시켜가면서 60nm/min의

증착속도로 0.5 $\mu$ m의 두께를 가지는 박막을 증착시키고 기판온도를 그대로 30분동안 유지한 후 진공상태에서 냉각했다.

Fig. 3은 susceptor온도가 250, 350, 400, 450°C일 때의 SEM 표면 및 단면 미세구조이다. Susceptor온도가 250°C일 때는 0.1 $\mu$ m이하의 결정립크기와 그 위에 약 0.3 $\mu$ m 크기의 제 2상이 존재하고 있고 기판온도가 350°C일 때는 결정립크기가 약간 커지면서 제 2상의 모양이 흐릿해진다. 그러나, 기판온도가 400°C일 때는 결정립을 알아볼 수 없을 정도로 표면이 평탄하며 제 2상도 없고 치밀한 표면 및 단면 미세구조를 보인다. 그런데 기판온도가 450°C로 증가하면 결정립의 크기가 급격히 커지고 매우 불규칙한 미세구조로 변한다. 결국 400°C일 때 In-selenide박막의 미세구조가 가장 치밀하고 평탄하고 큰 결정립크기를 가짐을 알 수 있다.

Fig. 4는 Fig. 3의 각 시편의 XRD pattern들이다. In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>를 증착시켰지만 실제로 형성된 박막의 구성화합물들은 In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>뿐만아니라 InSe, In<sub>6</sub>Se<sub>7</sub> 등이 혼재한다. In-Se이원계 상태에서 보면 In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, In<sub>6</sub>Se<sub>7</sub>, InSe, In<sub>4</sub>Se<sub>3</sub> 등 많은 안정한 In-selenide가 존재한다. In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>를 진공증착시킨 경우 기판온도가 높으면 휘발성이 강한 Se의 dissipation으로 인하여 박막의 화학량론이 변화할 뿐만아니라 결정구조도 변화함을 보여준다. 전반적으로 In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> source조성보다 Se양이 줄어들어 InSe나 In<sub>6</sub>Se<sub>7</sub>이 생기나 susceptor온도가 400°C인 경우에는 대부분의 상이 In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>상임을 알 수 있다. 비록 박막결정은 여러상으로 구성되어 있으나, 400°C In-selenide박막이 우수한 미세구조를 갖고 있어 결과적으로 여기에 형성되는 CuInSe<sub>2</sub>박막이 가장 좋은 미세구조를 가질 것으로 생각되고 이후 실험은 400°C에서 증착된 In-selenide박막을 사용하였다.

#### CuInSe<sub>2</sub>박막 형성

위와같이 susceptor온도 400°C에서 약 0.6  $\mu$ m 두께의 In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>를 진공증착하여 30분 유지한 후 다시 susceptor온도를 약 2~7분 동안 600~730°C로 상승시켜서 Cu<sub>2</sub>Se를 60nm/min의 증착속도로 진공증발시켜 In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 박막과 반응시켜 CuInSe<sub>2</sub> 박막을 형성시킨다. 이때 첨가한 Cu<sub>2</sub>Se는 두께측정모니터에서는 약 0.6

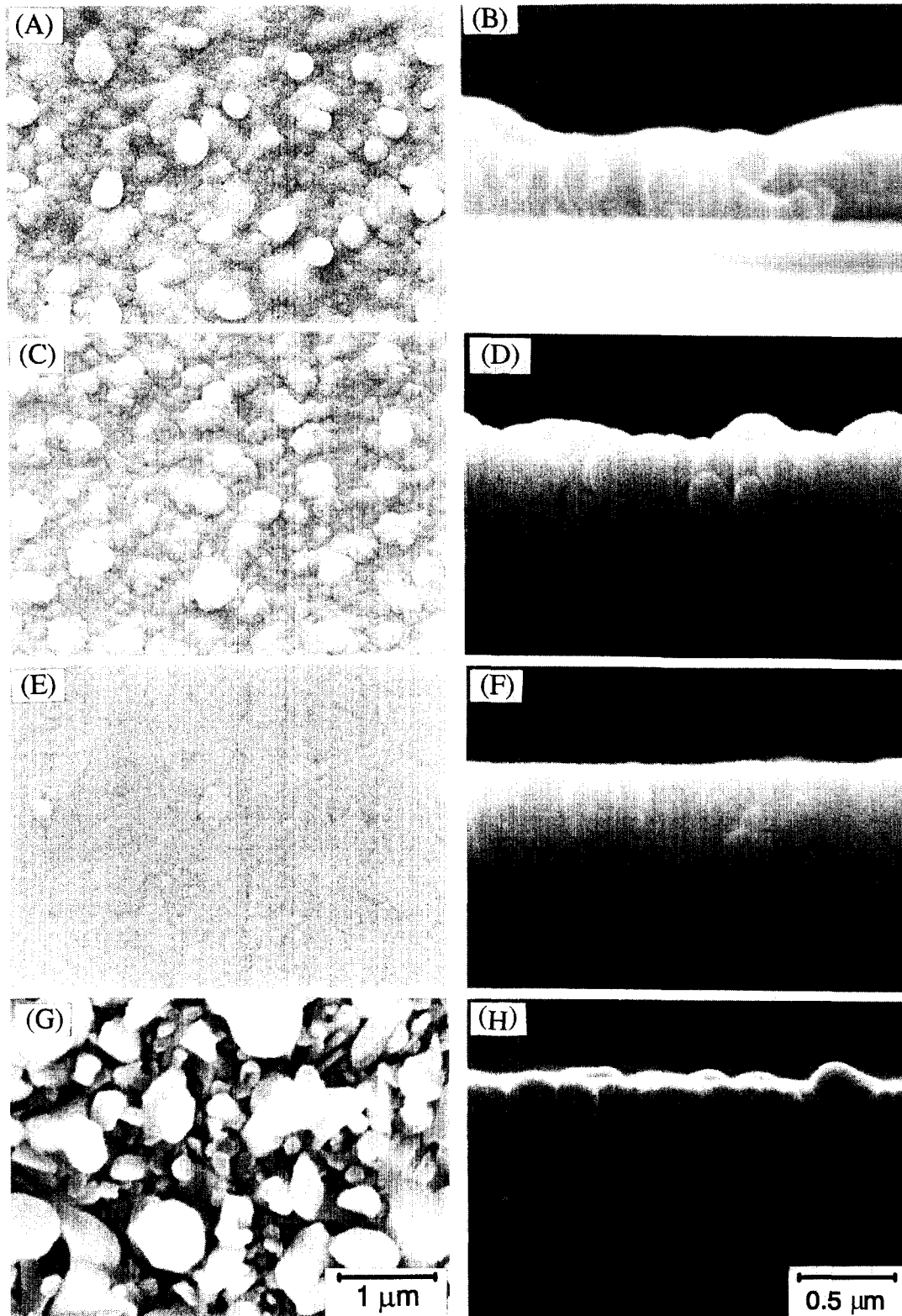


Fig. 3. SEM surface and cross sectional morphologies of  $\text{In}_2\text{Se}_3$  films grown on glasses at the susceptor temperature of (A)(B) 250°C, (C)(D) 350°C, (E)(F) 400°C and (G)(H) 450°C.

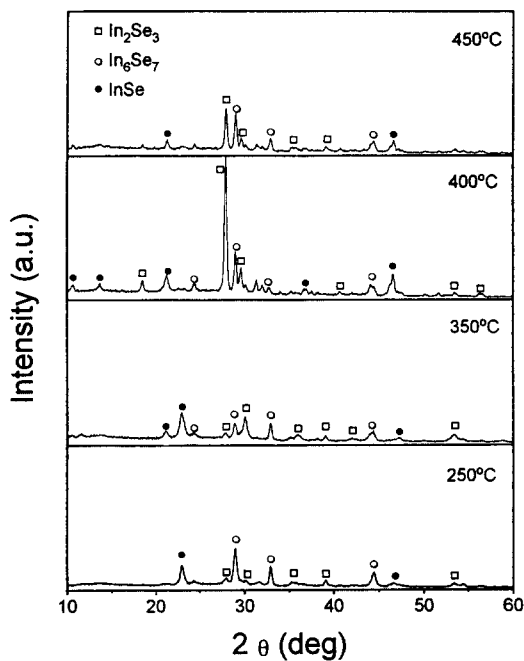


Fig. 4. XRD patterns of  $\text{In}_2\text{Se}_3$  films deposited on glass at various susceptor temperatures and annealed for 30min at each susceptor temperature.

$\mu\text{m}$ 였으며 표면에 제 2상인  $\text{Cu}_2\text{Se}$ 가 존재하였다.  $\text{Cu}_2\text{Se}$ 를 제거하기 위하여 같은 온도에서  $\text{In}_2\text{Se}_3$ 를 60nm/min의 증착속도로 추가로 첨가하였는데 이때 두께측정 monitor에서의 In-selenide 두께는 0.3 $\mu\text{m}$ 이었다. 증착된 박막을 각각의 온도에서 30분간 열처리한 후 진공냉각하였다. Fig. 5는 susceptor 온도를 600, 650, 680, 700, 730 $^{\circ}\text{C}$ 로 변화시켜서 위와같이 제조한  $\text{CuInSe}_2$  박막의 표면 미세구조이다.  $\text{CuInSe}_2$ 의 결정립은 600 $^{\circ}\text{C}$ 에서는 0.5 $\mu\text{m}$ 이하로 작으나, 650 $^{\circ}\text{C}$ 에서 급격히 증가함을 알 수 있다. Susceptor 온도가 증가함에 따라 결정립의 크기가 증가하고 더 치밀한 미세구조를 갖게 되며 700 $^{\circ}\text{C}$ 에서 가장 평탄한 미세구조를 갖는다. 이 때의 결정립의 크기는 약 2 $\mu\text{m}$ 이며  $\text{CuInSe}_2$  박막 두께는 약 1.2 $\mu\text{m}$ 이다. 그러나 susceptor 온도가 730 $^{\circ}\text{C}$ 에서는 제 2상이 다량 석출되는데 이는 In과 Se이 고온에서 휘발되기 때문으로 생각되어지며 제 2상을 EDS로 분석한 결과 Cu와 Se만으로 구성되어 있었다. 가장 치밀하고 평탄한 미세구조가 700 $^{\circ}\text{C}$ 에서 얻어져 유리기관 사용온도로는 다소 높

으나, 추후  $\text{In}_2\text{Se}_3$ 에  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ 를 추가하면  $\text{CuInSe}_2$  형성온도가 낮추어질 것으로 예상되고 있다.

Fig. 6은 위와같이 제조한  $\text{CuInSe}_2$  박막의 XRD pattern들이다. 모든 시편들은 susceptor 온도와 관계없이 (101), (112), (103), (211), (204/220), (116/312)의 chalcopyrite  $\text{CuInSe}_2$  상이 나타내는 특성 peak을 가지고 있다. Susceptor 온도가 650 $^{\circ}\text{C}$  이상으로 증가하면 13 $^{\circ}$  부근에  $\text{Cu}_2\text{Se}$  peak이 발생하며 기판온도가 700 $^{\circ}\text{C}$ 에 이를 때는 13 $^{\circ}$   $\text{Cu}_2\text{Se}$  peak의 강도가 급격히 증가함을 볼 수 있다. 따라서 Fig. 5에서 볼 수 있는 제 2상은  $\text{Cu}_2\text{Se}$  상임을 알 수 있다. 기판온도가 증가하면서 제 2상이 형성되는 것은 In과 Se의 휘발에 기인함을 알 수 있다. 특히, 700 $^{\circ}\text{C}$ 에서 미세구조가 가장 평탄하기는 하나  $\text{Cu}_2\text{Se}$ 가  $\text{CuInSe}_2$  박막에 포함되어 있음을 알 수 있다. 따라서,  $\text{In}_2\text{Se}_3$ 의 추가 증착량을 더욱 증가시켜야 함을 알 수 있다. Fig. 7은 Fig. 6의 XRD patterns으로부터 (112) peak과 (204) peak의 강도의 비를 계산하여 나타낸 것이다. Susceptor 온도가 증가할수록  $\text{CuInSe}_2$  박막의 (112) 우선배향성이 증가하다가 700 $^{\circ}\text{C}$ 에서 최대가 되고 730 $^{\circ}\text{C}$ 에서는 다시 감소하였다. 이것은 Fig. 5에서 볼 수 있는 미세구조의 변화와 일치하는 결과이다. 이상으로부터  $\text{In}_2\text{Se}_3$ 와  $\text{Cu}_2\text{Se}$ 를 진공증착하여  $\text{CuInSe}_2$  박막을 제조할 때 susceptor 온도는 700 $^{\circ}\text{C}$ 로 하여야 가장 평탄하고 치밀하며 결정립 크기가 크고 (112) 우선배향성이 가장 큰  $\text{CuInSe}_2$  박막을 얻을 수 있다는 것을 알았다. 그러나, 제 2상인  $\text{Cu}_2\text{Se}$ 를 제거시키기 위하여  $\text{In}_2\text{Se}_3$ 를 추가로 첨가하여야 함을 알 수 있다.

$\text{In}_2\text{Se}_3$ 의 추가 진공증착 두께가  $\text{CuInSe}_2$  박막의 특성에 미치는 영향을 알아보기 위해 이상의 실험과 같은 조건에서 susceptor 온도를 700 $^{\circ}\text{C}$ 로 고정하고  $\text{In}_2\text{Se}_3$ 의 추가 진공증착 두께를 0.3, 0.4, 0.5, 0.6 $\mu\text{m}$  등으로 변화시켜  $\text{CuInSe}_2$  박막을 제조하였다. Fig. 8은 위와같이 제조한 시편들에 대한 XRD patterns이다.  $\text{In}_2\text{Se}_3$ 의 추가 진공증착 두께가 증가할수록  $\text{Cu}_2\text{Se}$  peak이 감소하다가 0.5 $\mu\text{m}$  이상 추가 진공증착하면 사라지게 된다. Fig. 9는 이와같이 제조한 시편들에 대해 van der Pauw 방법과

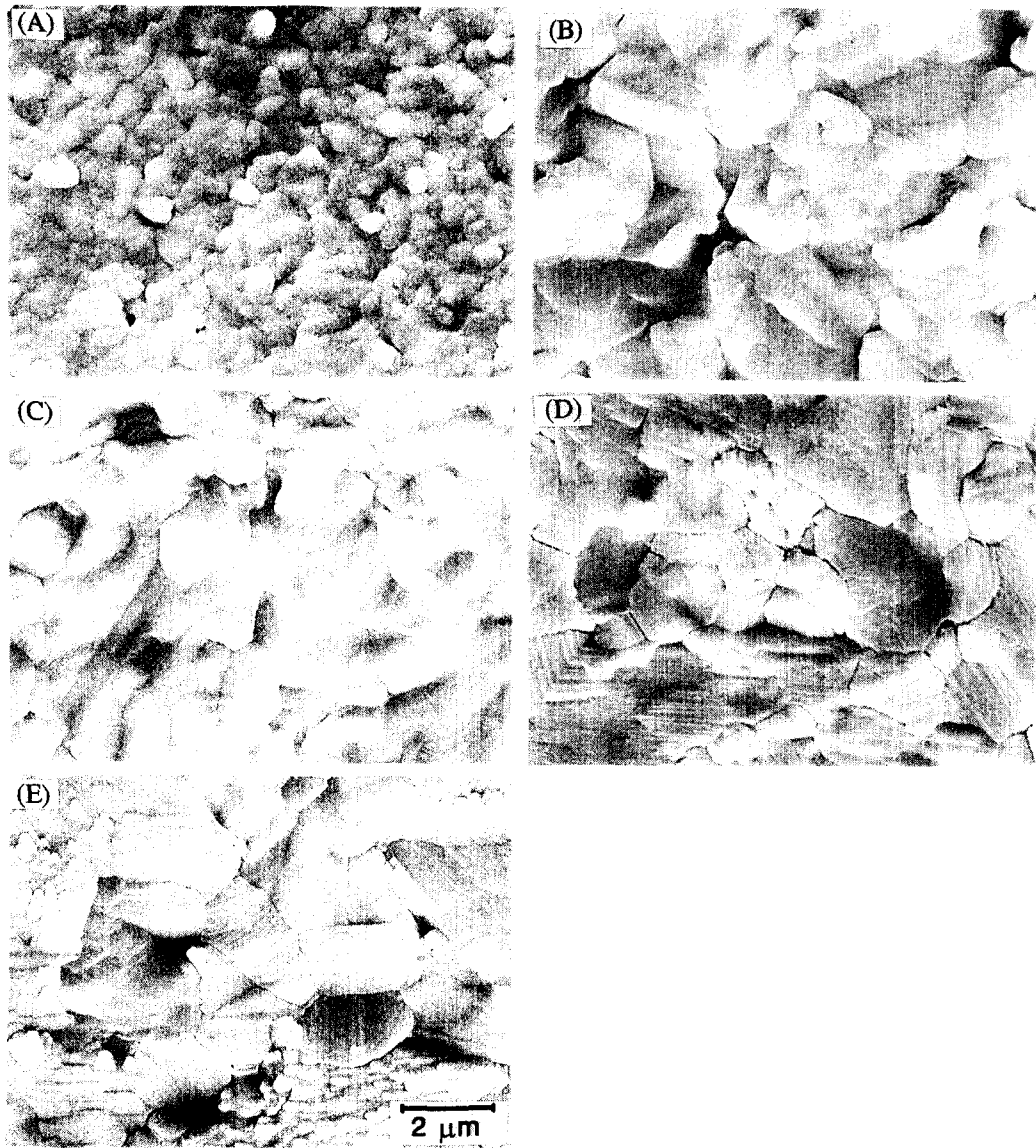


Fig. 5. SEM surface morphologies of  $\text{CuInSe}_2$  thin films grown on  $\text{In}_2\text{Se}_3$  films by the sequential evaporation of  $\text{Cu}_2\text{Se}$  and  $\text{In}_2\text{Se}_3$  at the susceptor temperature of (A)  $600^\circ\text{C}$ , (B)  $650^\circ\text{C}$ , (C)  $680^\circ\text{C}$ , (D)  $700^\circ\text{C}$  and (E)  $730^\circ\text{C}$ .

Hall 측정으로부터 전기비저항과 hole 농도를 구하여 나타낸 것이다.  $\text{In}_2\text{Se}_3$ 의 추가 진공증착두께가 증가할수록  $\text{CuInSe}_2$  박막의 전기비저항은 증가하고 hole 농도는 감소한다. 이것은 추가로 진공증착된  $\text{In}_2\text{Se}_3$ 가 In과 Se의 dissipation으로 인한  $\text{CuInSe}_2$  박막의 화학량론적 조성편차를 보상하여 acceptor로 작용하는 intrinsic defects를 감소시키기 때문이다<sup>13)</sup>. 또한 추가로 진공증착된  $\text{In}_2\text{Se}_3$ 가 hole 농도가 큰 제 2상인  $\text{Cu}_2\text{Se}$ 를 소모하여 hole 농도를 감소

시킬 것이라고 생각된다<sup>14)</sup>. 그러나, 추가  $\text{In}_2\text{Se}_3$  양이 증가해도 비저항값이 상대적으로 작다( $10^{-1}\Omega \cdot \text{cm}$ ). 이는  $\text{Cu}_2\text{Se}$ 를 제거시키더라도  $\text{CuInSe}_2$  박막내 Se의 조성이 진공중에서 정확히 조절이 되지 않아 박막내의 Cu 원소가  $\text{Cu}^+$ 과  $\text{Cu}^{+2}$ 로 존재하여 비저항값이 낮은 것으로 생각되며 셀렌화열처리를 통하여 Cu 원소를  $\text{Cu}^{+2}$ 로 만들어주어야 한다. 비저항값을  $1\Omega \cdot \text{cm}$ 에서 수천  $\Omega \cdot \text{cm}$ 까지 임의로 조절하기 위해서는 본 실험실에서 연구된 ( $\text{Se} + \text{H}_2$ ) 열처

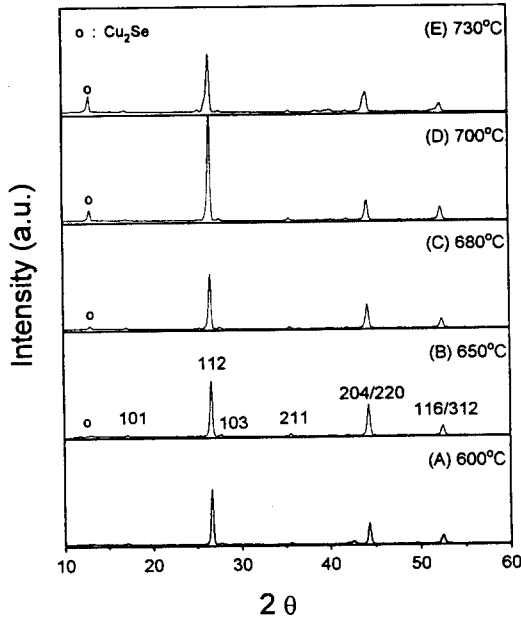


Fig. 6. XRD patterns of CuInSe<sub>2</sub> thin films with various susceptor temperatures.

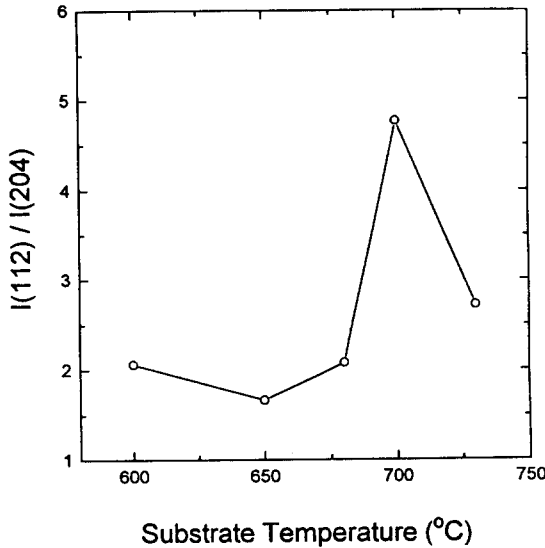


Fig. 7. (112)/(204) peak ratio from XRD patterns of CuInSe<sub>2</sub> thin films with various susceptor temperatures.

리가 추가로 필요하다<sup>15)</sup>. 본 논문에서는 아주 평탄한 미세구조를 갖는 CuInSe<sub>2</sub> 박막을 제조할 수 있는 방법을 찾아 낸 것이 가장 핵심내용이라 생각된다. Sakurai 등<sup>16)</sup>이 제시한 광투과도 spectra로부터 optical band gap을 구하는 간단한 방법을 사용하여 구한 In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>의

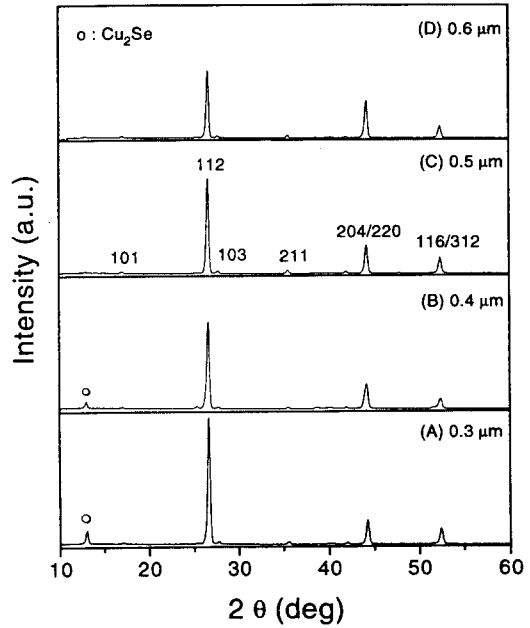


Fig. 8. XRD patterns of CuInSe<sub>2</sub> thin films grown on In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> films by the sequential evaporation of Cu<sub>2</sub>Se and In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> at 700°C varying the additional In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> thickness.

추가 진공증착두께에 따른 CuInSe<sub>2</sub> 박막의 optical band gap을 Fig. 10에 나타내었다. CuInSe<sub>2</sub> 박막의 optical band gap은 In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>의 추가 진공증착두께에 따라 큰 변화없이 문헌상에 보고된 1.04 eV와 일치하였다.

CdS/CuInSe<sub>2</sub> 이중접합 태양전지는 back contact으로 Mo를 사용한다. 따라서 Mo 위에서 CuInSe<sub>2</sub> 박막의 특성변화를 연구하였다. 유리기판 위에 molybdenum 박막을 1μm 두께로 sputtering증착한 후 Mo를 증착하지 않은 유리기판과 함께 기판 holder에 loading한 후 이상의 실험과 같은 조건에서 In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>의 추가 진공증착두께를 0.3μm로 하여 CuInSe<sub>2</sub> 박막을 제조하였다. Fig. 11은 위와같이 유리기판과 Mo를 증착한 유리기판 위에 진공증착한 CuInSe<sub>2</sub> 박막의 주사전자현미경의 표면 및 단면 미세구조 분석사진이다. 유리기판 위에 증착한 CuInSe<sub>2</sub> 박막은 평균적으로 직경 2μm, 두께 1.5μm인 한 층의 결정립이 연결되어 이루어진 평탄하고 치밀한 미세구조를 보이고 있다. Mo/glass기판 위에 증착한 CuInSe<sub>2</sub> 박막도 Mo의 미세한 columnar 구조위에 유리

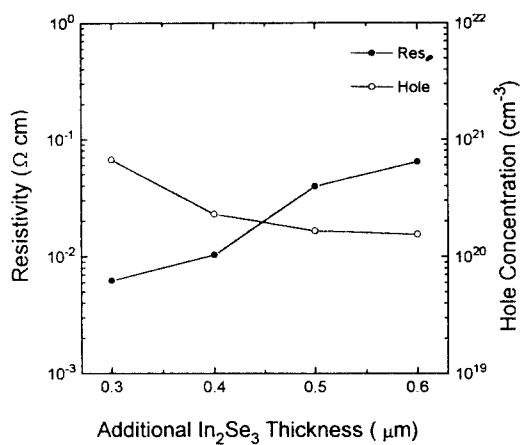


Fig. 9. Resistivity and hole concentration of  $\text{CuInSe}_2$  thin films grown on  $\text{In}_2\text{Se}_3$  films by the sequential evaporation of  $\text{Cu}_2\text{Se}$  and  $\text{In}_2\text{Se}_3$  at  $700^\circ\text{C}$  varying the additional  $\text{In}_2\text{Se}_3$  thickness.

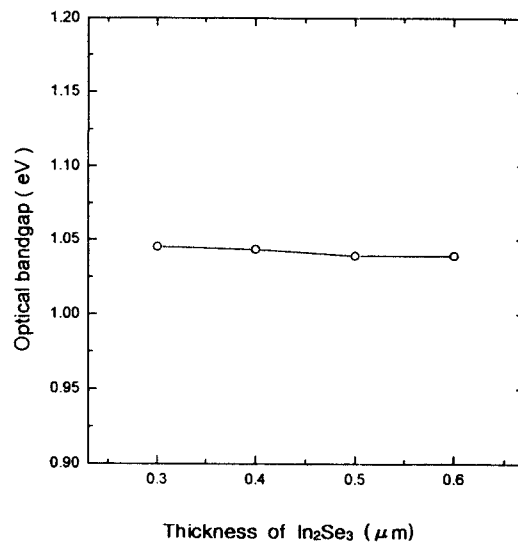


Fig. 10. Optical bandgaps of  $\text{CuInSe}_2$  thin films grown on  $\text{In}_2\text{Se}_3$  films by the sequential evaporation of  $\text{Cu}_2\text{Se}$  and  $\text{In}_2\text{Se}_3$  at  $700^\circ\text{C}$  varying the additional  $\text{In}_2\text{Se}_3$  thickness.

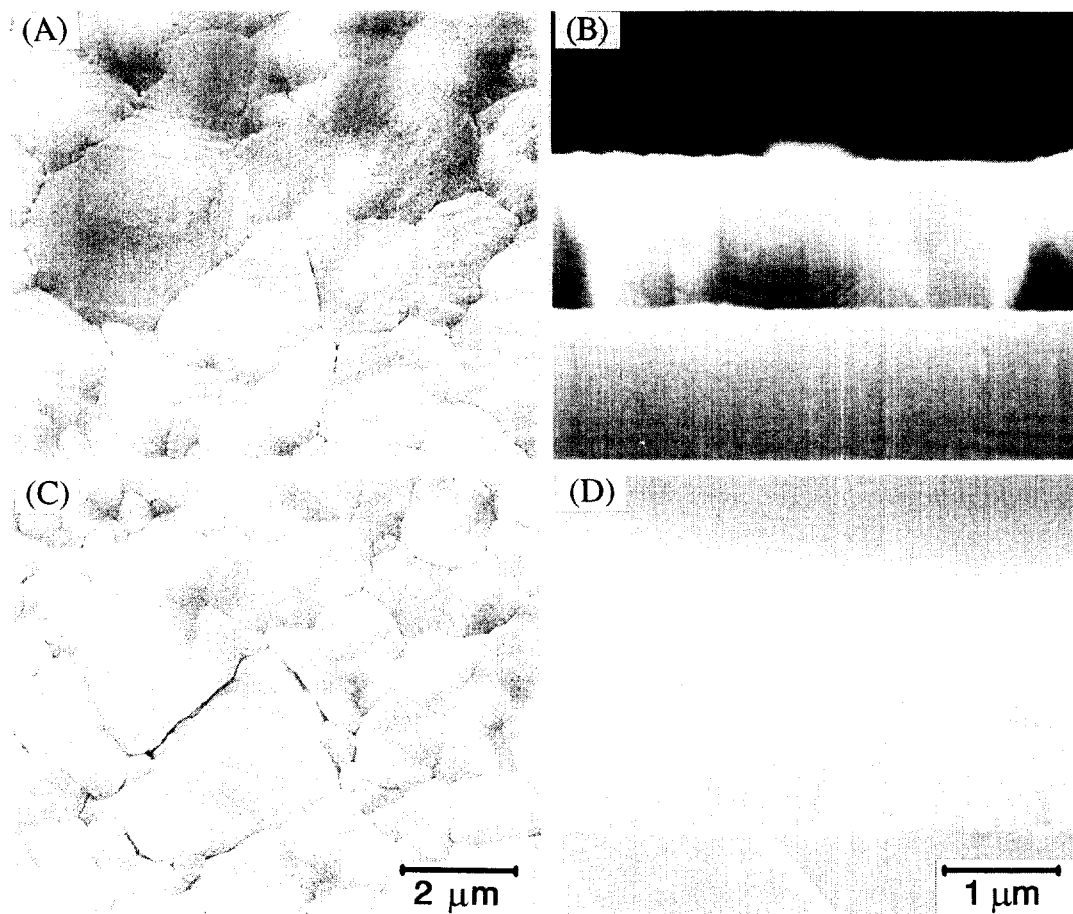


Fig. 11. SEM surface and cross sectional morphologies of  $\text{CuInSe}_2$  thin films grown at  $700^\circ\text{C}$  on a glass (A, B) and a Mo-glass (C, D)



기판 위에서 증착한 박막과 거의 비슷한 미세 구조를 가지고 있다.

#### 4. 결 론

CdS/CuInSe<sub>2</sub> 이종접합 태양전지에서 광흡수층 재료로 사용되는 CuInSe<sub>2</sub> 박막을 In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>와 Cu<sub>2</sub>Se를 진공증발하는 방법으로 제조하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

Susceptor온도 400°C에서 In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>를 진공증착할 때 평탄한 In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 박막이 형성되었고 그 위에 susceptor온도 700°C에서 Cu<sub>2</sub>Se를 진공증발함으로써 아주 평탄하고 치밀한 미세구조를 갖는 CuInSe<sub>2</sub>를 형성시킬 수 있었다. CuInSe<sub>2</sub>박막두께가 1.2μm일때 약 2μm의 결정립 크기와 (112) 우선배향성을 가졌다.

CuInSe<sub>2</sub>박막내의 제 2상인 Cu<sub>2</sub>Se를 제거시키기 위하여 추가로 In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>를 진공증발시켰으며, In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>의 추가 진공증착 두께가 증가할수록 CuInSe<sub>2</sub> 박막의 전기비저항은 증가하였고 hole 농도가 감소하였다. 그러나, 본 연구에서 원하는 미세구조는 얻었으나, 전기적 비저항 값이 너무 낮아 추후 셀렌화열처리과정을 거쳐 비저항을 조절하는 것이 필요함을 알 수 있다.

Mo/glass 위에 증착한 CuInSe<sub>2</sub> 박막도 Mo를 증착하지 않은 유리기판에 증착한 CuInSe<sub>2</sub> 박막과 비슷한 미세구조를 가졌으며, 추후 ZnO/CdS/CuInSe<sub>2</sub>/Mo 태양전지 제조에 적합할 것이라 생각된다.

#### 참 고 문 헌

1. K.W. Mitchell, C. Eberspacher, J. Ermer and D. Pier, Proc. 20th IEEE Photovoltaic Specialists' Conf., 1384 (1989).
2. R.H. Mauch, J. Hedström, D. Lincot, M. Ruckh, J. Kessler, R. Klinger, L. Solt, J. Vedel, H. W. Schock, 22th IEEE Photovoltaic Specialists' Conf., vol. II 898 (1991).
3. A.M. Gabor, J.R. Tuttle, M. Contreras, D. S. Albin, A. Franz, D.W. Niles and R. Noufi, 12th European Photovoltaic Solar Energy Conf., 1 (1994).
4. W.E. Devaney, R.A. Mickelsen and W.S. Chen, Proc. 18th IEEE Photovoltaic Specialists' Conf., 1773 (1985).
5. J.A. Thornton, T.C. Lommason, H. Talieh and B.H. Tseng, Solar Cells, 24, 1 (1988).
6. J.H. Ermer, R.B. Love, A.K. Khanna, S.C. Leiwis and F. Cohen, Proc. 18th IEEE Photovoltaic Specialists' Conf., 1655 (1985).
7. R.N. Bhattcharya and K. Rajeshwar, Solar Cells, 16, 237 (1986).
8. B.M. Basol and V.K. Kapur, Appl. Phys. Lett., 54, 1918 (1989).
9. S.P. Grindle and C.W. Smith, Appl. Phys. Lett., 35, 24 (1979).
10. L.L. Kazmerski, Solid-state Electronics, 21, 1545 (1978).
11. J.R. Tuttle, M. Contreras, D.S. Albin and R. Noufi, Proc. 22nd IEEE Photovoltaic Specialists' Conf., 1062 (1991).
12. L.J. van der Pauw, Philips Res. Repts., 13, 1 (1958).
13. Groenink and Janse, J. Phys. Chem., 110, 17 (1978).
14. S.J. Kim and H.B. Im, Thin Solid Film, 214, 194 (1992).
15. J.W. park, G.Y. Chung, B.T. Ahn, H.B. Im and J.S. Song, Thin Solid Films, 245, 174-179 (1994).
16. Y. Sakurai, Y. Kokubun, H. Watarabe and M. Wada, Jpn. J. Appl. Phys., 16, 2115 (1977).