

## S를 고용한 CuInSe<sub>2</sub> 박막의 광학 특성

김규호, 이재춘, 김민호, 배인호\*

영남대학교 금속·재료공학부, 영남대학교 물리학과\*

### Optical properties of S solute CuInSe<sub>2</sub> thin film

K. H. Kim, J. C. Lee and M. H. Kim, I. H. Bae\*

School of Metallurgical and Materials Eng., \*Department of Physics.

Yeungnam Univ., Kyongsan. 712-749, Korea

#### Abstract

The photovoltaic power system has received considerable attention as the petroleum-alternative energies to solve the environmental problems in the world scale. CuInSe<sub>2</sub> is one of the most promising materials for the fabrication of large-area modules and low cost photovoltaic devices.

Sulfur solute CuInSe<sub>2</sub> thin films were prepared by RF sputtering using powder target which were previously compacted by powder of Cu<sub>2</sub>Se, In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, Cu<sub>2</sub>S, and In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> in various ratios.

The results indicated that the sulfur ratio, the (112) texture, and the energy band gap were increased by the increase of the S/(S+Se) that was controlled by stoichiometric compound.

The energy band gap can be shifted from 1.04eV to 1.50eV by adjusting the S/(S+Se) ratio, which makes it possible to obtain a perfect match to the solar spectrum.

#### 1. 서 론

화석 연료 대체에너지와 청정에너지 개발이라는 관점에서 태양광 발전에 대한 관심이 고조되고 있으며 많은 반도체 재료가 태양전지 소자 재료로 연구 개발되고 있다. 태양전지 소자 재료는 크게 Si 계 및 화합물 반도체계 등<sup>1)</sup>으로 분류할 수 있는데, 최근에는 태양광 방사 에너지 스펙트럼에 근접하게 금지대 폭을 제어할 수 있는 화합물 반도체 재료에 대하여 관심이 고조되고 있으며 GaAs,

InP, CdTe, CuInSe<sub>2</sub> 등의 재료들이 활발한 연구의 대상이 되고 있다<sup>2)</sup>. 이들 중, CuInSe<sub>2</sub>는

① 직접 천이형이고 금지대 폭이 약 1.04eV으로 비교적 광변환 조건에 근접하며,

② 광흡수 계수가 약  $5 \times 10^5 \text{cm}^{-1}$ 로 나결정 박막으로는 지금까지 발표된 반도체 중에서 비교적 높으며

③ 조성비의 제어에 의하여 N형, P형 제조가 가능하며

④ 대면적 module에서 변환 효율이 우수하여,

최근  $\alpha$ -Si와 tandem형 전지에서 15.6%의 높은 변환율이 얻어졌으며

⑤ 장기간 옥외 폭로 시험에서도 열화가 거의 일어나지 않는 등, 뛰어난 특성으로 인하여 박막형 태양전지 재료로서 활용이 유망한 것으로 평가<sup>2~4)</sup>되고 있다.

그러나, 화합물 반도체는 대체로 원소 조성이 복잡하여 제조 조건이 까다로우며, 아직 고변환 효율에 대한 과학적 원인 규명이 이루어지지 않고 있어 성능의 향상 및 안정된 제조법의 확립에는 아직 많은 연구가 필요한 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 많은 연구자들에 의해 태양전지 소자 재료로 유망한 것으로 평가되고 있는 CuInSe<sub>2</sub>계 소자에 대해 금지대 폭이 1.50eV인 CuInS<sub>2</sub>를 다양한 S/(S+Se)조성비로 혼정시켜, 금지대 폭이 태양광 방사 스펙트럼이 강한 1.4~1.7eV<sup>3)</sup> 범위에 정합되어 태양광 방사 에너지 흡수가 보다 효율적으로 이루어질 수 있는 CuIn(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub> 조성의 태양전지 소자 재료의 개발과 광학 특성 평가에 대해 다루고자 한다. 또한, 이때의 안정된 박막 제조 조건의 확립과 생성된 박막의 조성 및 조직, 구조 등에 대해서도 조사하고자 한다.

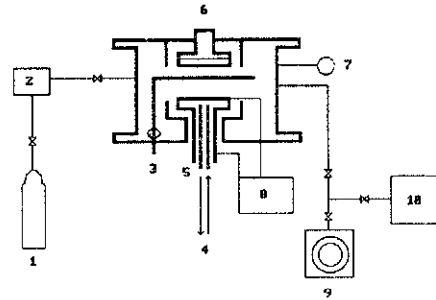
## 2. 실험 방법

### 2.1 장치 및 재료

본 실험에서 박막의 증착에는 RF스퍼터링 장치를 사용하였다(Fig. 1).

타겟은 조성 제어가 용이한 혼합 분말 성형 타겟을 사용하며, 원료 분말로는 ALDRICH의 Cu<sub>2</sub>Se, In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, Cu<sub>2</sub>S, In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 4종류의 고순도(99.999%) 분말을 사용하였으며, CuIn(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>의 조성의 조성이 각각 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00이 되도록 배합한 후 mortar로 약 2시간 동안 충분히 혼련하였다. 이 분말을 프레스로 80MPa으로 가압성형하여 직경 2"의 원반형 타겟을 제조하였다.

기판으로는 Corning 7059 유리를 크기 15×15×1(mm)로 제작하여 사용하였다.



1. Ar gas 2. MFC 3. Shutter 4. Water 5. Target holder  
6. Substrate holder 7. Vacuum gauge 8. Power supply  
9. Rotary pump 10. Turbomolecular pump

Fig. 1. Schematic diagram of the sputtering system.

증착 전 기판표면의 유기 및 무기 오염물질을 제거하기 위해서 트리클로로 에틸렌, 아세톤, 메틸알코올 순으로 각각 15분간 초음파 세척하였으며, 각 공정 사이에 초순수로 수세하고 마지막으로 건조 자국이 남지 않도록 N<sub>2</sub>가스를 이용하여 시편을 건조시켰다.

### 2.2 증착방법 및 조건

준비한 타겟을 진공 용기 하부에 설치하고, 기판은 상부의 기판지지대 중앙에 장착한 상방향 스퍼터링을 행하였다.

용기 중의 잔류 불순 기체에 의해 박막층 내부에 형성될 수 있는 불순물을 최소화하기 위해 로터리 펌프와 터보몰리클러 펌프를 사용하여 초기 압력을 10<sup>-6</sup>Torr로 배기하였다. 이어, Ar가스를 MFC로 12SCCM으로 주입하며 약 10분간 안정화시켰다. 이때 진공 용기 내의 압력은 10<sup>-6</sup>Torr로 유지하였다.

시편 온도를 400℃로 승온하고 RF전력 공급 장치로부터 입력 전력 100W로 120분 동안 스퍼터링하였으며, 예비 실험을 통하여 얻어진 조건으로 박막의 두께를 약 2 $\mu$ m가 되도록 조절하였다.

스퍼터링 후, 진공 용기 벽을 충분히 깨끗이 하여 흡착된 입자가 다음 스퍼터링에서 불순물로 혼입되는 것을 최소화하였다.

### 2. 3. 박막관찰 및 측정

#### 2. 3. 1. 조성분석, 표면조직 관찰 및 구조확인

생성 박막의 조성은 EPMA 분석에 의하였으며, 표면 조직은 주사전자현미경으로 표면 조직 변화를 관찰하였다.

또한, 생성 박막의 상(phase), 결정 구조, 우선 배향(preferred orientation)의 확인에는 X-ray diffractometer를 사용하였다.

#### 2. 3. 2. 박막의 광흡수도 및 Band gap 측정

생성 박막의 광흡수도는 UV-visible spectrophotometer를 사용하여 가시광선 영역에서 측정하였으며, 금지대 폭은 Photoreflectance로 측정하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3. 1 박막의 조성

Fig. 2는 타겟의 S/(S+Se)조성비와 생성 박막의 S/(S+Se)조성비의 관계를 나타낸 것이다.

타겟의 S/(S+Se)조성비를 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00으로 변화시키면서 제조한 박막의 EPMA 분석치는 0, 0.18, 0.4, 0.65, 0.8로 나타났다.

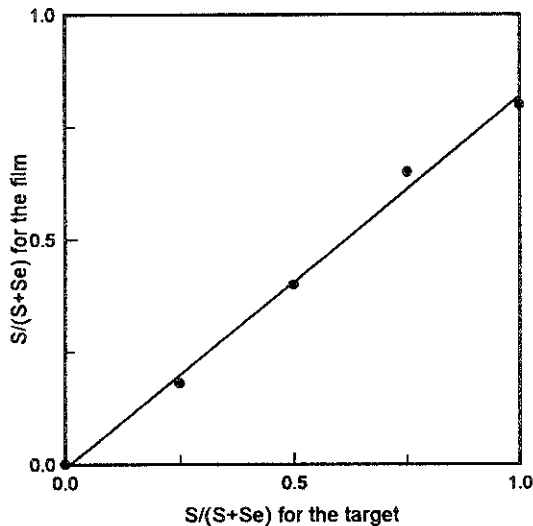


Fig. 2 Variation of the S/(S+Se)mole ratio.

타겟의 S/(S+Se)조성비에 비해 생성 박막의 S/(S+Se)조성비는 다소 작은 값을 나타내고 있으나 두 조성은 직선적으로 비례하는 상관관계를 가지고 있다. 이것은 S의 스퍼터율(sputter yield)이 Se에 비해 다소 작으나 조성이 바뀌어도 스퍼터율은 일정한 것에 기인하는 것으로 판단되며, 이로서 분말 성형 타겟을 사용하여 생성 박막의 조성을 용이하게 제어할 수 있음을 알 수 있다. 특히 타겟의 S/(S+Se)조성비가 1.00일 때 박막의 S/(S+Se)조성비가 0.8로 Se이 함유된 것으로 나타나고 있는데, 이것은 본 실험 과정 중 CuInSe<sub>2</sub> 박막을 먼저 증착하고 점차 S 함량이 증가된 조성의 증착 실험 순서 중에서 선 행한 실험에서 진공 용기 벽에 흡착되어있던 Se가 혼입된 것에 의한 것으로 판단된다.

### 3. 2 박막의 상 및 구조

Fig. 3은 타겟의 S/(S+Se)조성비 0, 0.50, 1.00에서의 생성 박막의 X-선 회절상이다. S/(S+Se)조성비가 0일때 생성된 박막에서는 (112), (220)(204), (312)(116)등의 CuInSe<sub>2</sub>의 전형적인 회절 피크<sup>6)</sup>가 관찰되었으며, 타겟의 조성비가 0.50, 1.00으로 변화함에 따라 (112)피크가 점차 강하게 나타났으며, (220)(204), (312)(116) 피크의 강도는 감소하였다. 또한, S/(S+Se)조성비 증가에 따라 회절 각도가 다소 높게 나타나고 있으나 모든 조성에서 chalcopyrite구조의 회절 피크만 관찰되었다.

이것은, 본 실험의 범위에서 S/(S+Se)조성비의 변화에 관계없이 chalcopyrite구조의 단상의 고용체를<sup>7)</sup> 형성함을 나타내고 있다. S/(S+Se)조성비가 증가함에 따라 회절 피크의 회절 각도가 증가하는 것은 Se에 비해 원자 반경이 작은 S의 치환에 따른 격자 상수의 감소, 즉 면간 거리 감소에 의한 것으로 생각된다.

Fig. 4는 결정 격자면에 대하여 측정된 X-선 회절 적분 강도(integrated intensity)를 상대 적분 강도로 박막의 우선배향을 나타낸 것이다. 우선

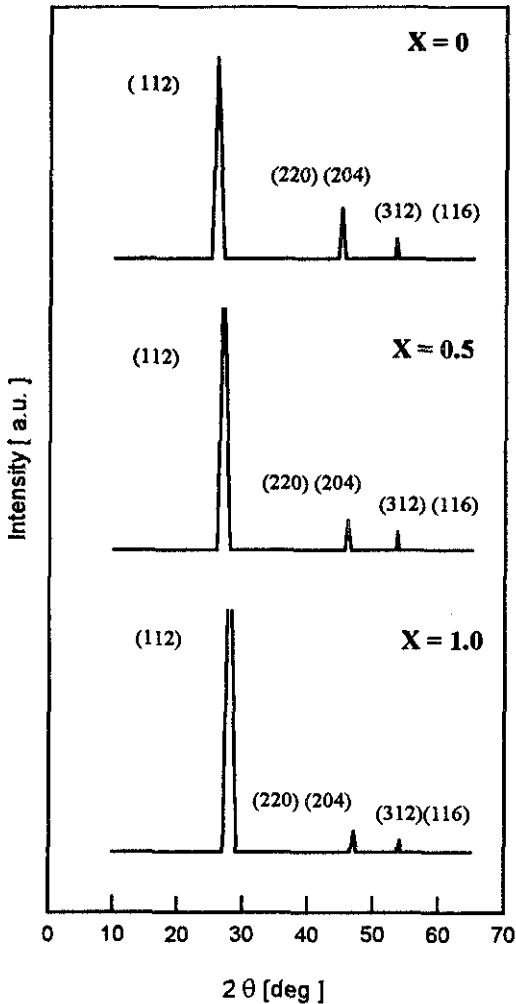


Fig. 3 X-ray diffraction spectra for CuIn(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub> thin films.

배향에 있어서는 S/(S+Se) 조성비가 증가할수록 (112) 우선배향이 강하게 나타남을 알 수 있었다. 이것은 Yamaguchi 등<sup>5)</sup>의 CuInSe<sub>2</sub>에 대한 연구에서 (112) 배향이 강할수록 광변환 효율이 증가한다는 결과로부터 S 고용이 광변환 효율 증대에 효과적일 것으로 예상된다.

Fig. 5는 S/(S+Se)비의 변화가 격자 상수에 미치는 영향을 나타낸 것이다. XRD 측정에서 각각의 피크로부터 구한 d값과 격자상수 a, c사이

의 관계식

$$\frac{1}{d^2_{hkl}} = \frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

으로 구한 격자 상수를 나타낸 것으로 S/(S+Se)가 0인 CuInSe<sub>2</sub>에서는 a=5.74Å, c=11.49Å으로 P. W. Yu와 J. Parkes<sup>7)</sup>의 결과 a=5.775Å,

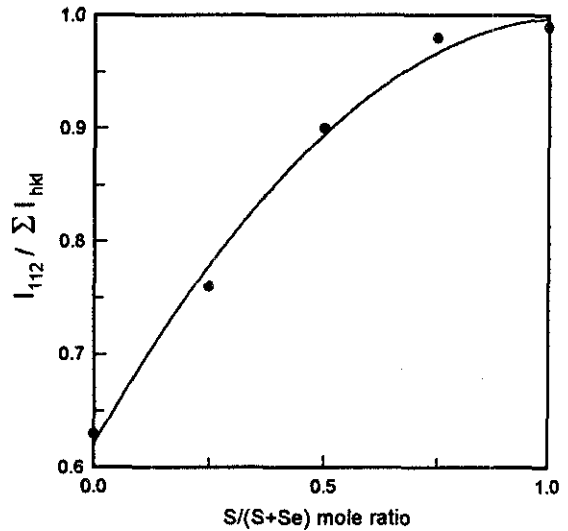


Fig. 4 Orientation of the(112)plane as a function of S/(S+Se).  
↑값은 S/(S

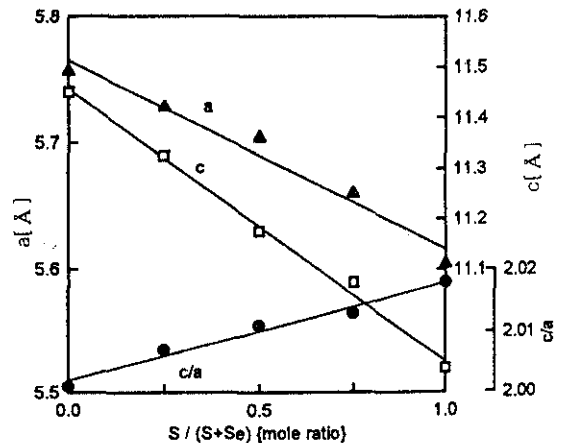


Fig. 5 Lattice parameters as a function of S/(S+Se)

$c=11.595\text{\AA}$ 와 거의 일치하고 있음을 알 수 있다. S/(S+Se) 조성비가 0.25에서 격자 상수  $a=5.69\text{\AA}$ ,  $c=11.42\text{\AA}$ , 0.50에서는  $a=5.63\text{\AA}$ ,  $c=11.36\text{\AA}$ , 0.75에서는  $a=5.59\text{\AA}$ ,  $c=11.25\text{\AA}$ , 1.00에서는  $a=5.52\text{\AA}$ ,  $c=11.11\text{\AA}$ 으로 조성비가 증가함에 따라  $a$ ,  $c$ 축 모두 감소하는 경향을 나타내고 있다.  $a$ 축과  $c$ 축이 감소 하는 이유는 S와 Se가 각각 그 원자반지름이  $1.02\text{\AA}$ ,  $1.18\text{\AA}$ 로서 Hume-Rothery 인자에 의해 치환형 고용체를 형성할 수 있으며, S의 원자반경이 Se의 원자반경보다 작으므로 치환되어 들어가는 원자의 반경 차이에 의한 감소로 예상된다.

또한, S/(S+Se) 조성비 변화에 따른 격자 상수  $a$ ,  $c$ 의 변화는  $a$ 축,  $c$ 축 모두 감소하였지만  $c$ 축 감소 기울기에 비하여  $a$ 축의 감소 기울기가 현저하였다. 즉,  $\text{CuInSe}_2$ 의  $c/a$ 는  $2.001^{10)}$ 인데 비하여 S/(S+Se) 조성비가 0.50일 때는 2.011, 0.75일 때는 2.013, 1.00일 때는 2.018로 조성비가 증가할수록 증가하는 경향을 나타내었다. 여기서  $a$ 축의 감소량이  $c$ 축의 감소량보다 큰 이유는 Se에 S의 치환이  $a$ 축과 나란한 방향의 자리에 먼저 치환되어 들어감에 따른 것으로 추측할 수 있다.

### 3.3 박막의 표면조직

Fig. 6은 S/(S+Se) 조성비 변화에 따른 생성 박막의 결정립 크기를 X-선 회절 피크의 FWHM (Full width at half maximum)으로 나타낸 것이다. FWHM도 S/(S+Se) 증가에 따라 증가하였다.

Photo. 1은 박막의 SEM 표면 조직 사진이다. S/(S+Se) 조성비가 0일 때는 Photo. 1의 (a)에서 보는 바와 같이 결정립의 크기가 비교적 조대함을 알 수 있었다. 그러나, S/(S+Se) 조성비가 (b) 0.50, (c) 1.00로 증가할수록 조직이 미세하여짐을 나타내고 있다. 이는 FWHM 측정에 의한 결과와도 일치하고 있다. 그러나 이러한 실험 결과는 다결정 박막에서는 결정립이 조대할수록 광흡수율이 증가하여 태양전지의 효율 증가에 효과적이라

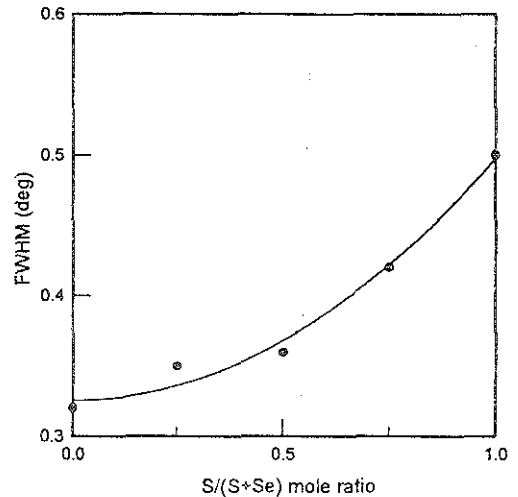


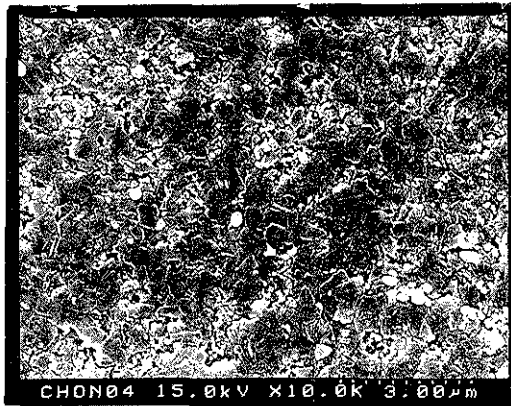
Fig. 6 FWHM variation as a function of S/(S+Se)

는 선행 연구 결과<sup>10)</sup>로부터 광흡수율 증대에는 유효하지 않을 것으로 유추할 수 있다. 이에 대해서는 S 조성의 영향을 배제한 조직 특성에 따른 광흡수율에 미치는 영향에 대해 보충 확인 실험이 필요하다. 본 실험에서 얻어진 미세 조직 박막의 광변환 효율 증대를 위해서는 결정립 조대화<sup>10)</sup>를 위한 별도의 열처리가 필요할 것으로 생각된다.

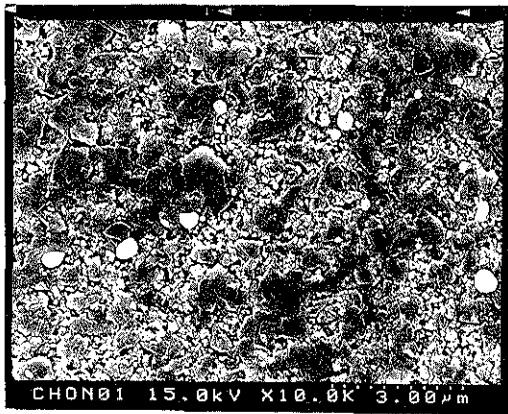
### 3.4 광흡수율 측정

Fig. 7은 UV-visible spectrophotometer를 이용하여 광흡수율을 측정한 결과이다. 본 실험의 범위에서는 광흡수 계수  $\alpha$ 가 S/(S+Se) 증가에 따라 다소 감소하는 경향을 나타내고 있으나 대체로  $10^4 \sim 10^5 [\text{cm}^{-1}]$ 의 흡수 계수를 나타내고 있다. 이는 태양전지의 광 흡수층 재료로 적합한 범위인 것으로 평가된다<sup>13)</sup>. 또한 흡수 계수  $\alpha$ 는 band 단 부근에서 급격히 감소하고 있어서 직접 천이형 반도체 특유의 경향을 나타내고 있다<sup>14)</sup>.

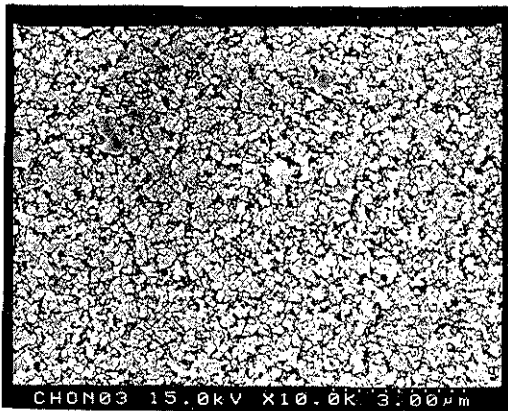
흡수 계수로 부터 Dubrovski<sup>15)</sup>식을 이용하여 계산한 금지대 폭은 S/(S+Se) 조성비가 증가할수록 금지대 폭이 1.02eV에서 1.48eV로 이동하여 S의 고용에 의해 금지대 폭의 증가가 가능함을 예상할 수 있다.



(a) X=0



(b) X=0.5



(c) X=1

Photo. 1. SEM micrograph of  $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})$  thin films.

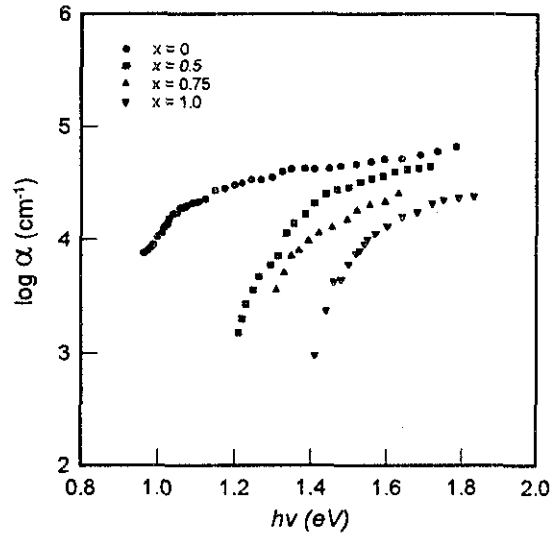


Fig. 7 Optical absorption spectra of thin films.

### 3.5 박막의 Band gap

Fig. 8은 Photoreflectance 측정 장치를 이용하여 금지대 폭을 조사한 결과이다.

각 시편의 여러 위치에서 측정된 금지대 폭의 평균값은 S/(S+Se)조성비가 0에서 0.98eV, 0.25에서 1.08eV, 0.50에서 1.25eV, 0.75에서 1.34eV, 1.00일때 1.48eV로 S/(S+Se)조성비가 증가함에 따라 각 시편의 금지대 폭도 비례 증가하였다.

여기에서 Walter 등<sup>11)</sup>의  $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$ 계에서 보고하고 있는 Bowing 현상은 나타나지 않고 있으며, Schock<sup>12)</sup> 등의 4원 증착에 의한  $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ 의 결과와는 동일한 경향을 나타내고 있다. 이 결과로부터 태양광의 광량이 많은, 1.4~1.5eV 범위의 Band gap을 갖는 박막의 S/(S+Se)조성비는 0.8~0.9가 적합할 것으로 예상된다.

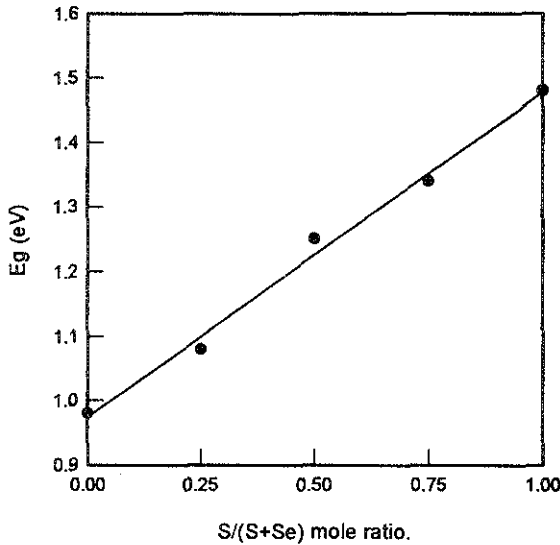


Fig. 8 Variation of optical band gap as a function of S/(S+Se)

#### 4. 결 론

S를 고용한  $\text{CuInSe}_2$  박막제조와 광학 특성 조사에 있어서, 타겟의  $S_x/(S_x+Se_{1-x})$  조성비 ( $x=0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00$ )를 제어하여  $400^\circ\text{C}$ 에서 RF 스퍼터링법으로 제조한  $\text{CuIn}(S_x\text{Se}_{1-x})_2$  박막의 조성과 조직, 생성상, 광흡수도 및 금지대 폭을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 2원 4종 화합물 분말로 성형한 타겟을 사용하여 제조한  $\text{CuIn}(S_x\text{Se}_{1-x})_2$  박막은 타겟의 조성에 비례하여 생성 박막의 조성도 비례 증가하였으며, 분말 성형 타겟 조성의 제어에 의하여 용이하게 박막의 조성을 제어할 수 있음을 알 수 있었다.

2) 생성 박막의 결정 구조는 S/(S+Se)가 0~1에서 chalcopyrite 구조를 가지며, 단상의 고용체 형성함을 알 수 있었다.

3) S/(S+Se) 조성비가 증가할수록 (112)의 우선배향이 강하게 나타났으며 (220)(312)는 감소하였다. 또한, 결정립이 미세하여졌다.

4) 모든 조성에서 광흡수계수( $\alpha$ )는  $10^3 \sim 10^5 \text{cm}^{-1}$ 로 태양전지 광 흡수층 재료로 적합한 것을 알

수 있었다.

5) 생성 박막의 금지대 폭은 S/(S+Se) 조성비 증가에 따라 1.04eV에서 1.48eV로 변화하였으며, 금지대 폭을 넓히는 것이 가능함을 알 수 있었다.

#### 후 기

본 연구는 서울대학교 반도체 공동연구소의 교육부 반도체분야 학술연구조성비(과제번호: ISRC 95-E-4038)에 의해 수행되었습니다.

#### 참 고 문 헌

1. 문대근: 산업기술, 324(1993)31.
2. 최병호, 송진수: Energy R&D., 12(1990) 154.
3. C. Rincon, C. Beilabarba, J. Gonzalez, and G. Sanchez Perez: Solar Cells., 16(1986) 335.
4. T. Nakada: New Ceramics, 1(1994)77.
5. T. Yamaguchi et al: J. Appl. Phys., 69 (1991)7714.
6. G. B. Dubrovski: Sov. Phys. Solid state, 3 (1961)943.
7. E. Elliot, R. D. Tomlousou, J. Parkes, and M. J. Hampshire: Thin Solid Films, 20 (1974)525.
8. K. Zweibel, H. Ullal, and R. Mitchell: Proc. 19th IEEE conf. Photo. spec (1987)1322.
9. H. J. Hovel: Semiconductors and Semimetals (Academic, New York), 11(1975)107.
10. J. S. Chen, E. Kolawa, C. M. Garland, and M. A. Nicolet: Thin Solid Films, 219 (1992) 183.
11. T. Walter and H. W. Schock: Thin Solid Films, 224(1993)74.
12. H. W. Schock, R. Herberholz, and T. Walter: J. Appl. Phys., 76(1994)2904.

- 
13. M. A. Green : Solar Cell, Prentice-Hall. Inc.(1982).
  14. L. L. Kazmerski, M. S. Ayyagiri, and G. A. Sanborn : A. Phys., 20(1975)391.
  15. K. Mitchell et al : IEEE Transactions on Electron devices, 37 (1990) 410.