

용매열법을 이용한 CuInSe₂ 나노 입자 합성

김기현^{*,**} · 전영갑^{*} · 박병옥^{**} · 윤경훈^{*†}

*한국에너지기술연구원, 태양전지연구센터
**경북대학교 무기재료공학과

Synthesis of CuInSe₂ Nanoparticles by Solvothermal Method

Ki-Hyun Kim^{*,**}, Young-Gab Chun^{*}, Byung-Ok Park^{**}, and Kyung-Hoon Yoon^{*†}

*Solar Cells Research Center, Korea Institute of Energy Research, 71-2 Jang-dong,
Yuseong-gu, Daejeon, 305-343, Korea

**Department of Inorganic Materials Engineering, Kyungpook National University, Daegu, 702-701, Korea

(2004년 5월 21일 받음, 2004년 10월 8일 최종수정본 받음)

Abstract CuInSe₂ (CIS) nanoparticles of chalcopyrite structure were directly synthesized by a solvothermal method in an autoclave with diethylamine as a solvent. A morphology change of the nanoparticles was observed as a function of reaction temperatures and times. Dense rod-type CIS nanoparticles with width of 5-10 nm and length in the range of 30-80 nm were obtained at 180°C for 36 hrs whereas spherical particles with diameter in the range of 5-10 nm were observed at 250°C for 36 hrs. The formation of the rod-like nanoparticles in diethylamine, without double N-chelation, was explained by the Solution-Liquid-Solid (SLS) mechanism.

Key words solar cells, CuInSe₂, nanoparticles, nanorods, solvothermal.

1. 서 론

태양전지는 소재에 따라 크게 실리콘과 화합물반도체 태양전지로 분류된다. 이중 I-III-VI족 화합물반도체인 CuInSe₂ (CIS)는 1 eV 이상의 직접 천이형 에너지 밴드 갭을 가지고 있고, 반도체중에서 가장 높은 광흡수 계수 ($1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$)를 가질 뿐만 아니라, 전기 광학적으로 매우 안정하여 태양전지의 광흡수층으로 매우 이상적이다. CIS 계 태양전지는 수 마이크로 두께의 박막으로 태양 전지를 만드는데, 그 제조방법으로 co-evaporation,^{1,3)} sputtering,⁴⁾ chemical bath deposition (CBD),⁵⁾ selenization,⁶⁾ spray pyrolysis^{7,8)} 등 여러 가지 물리 화학적인 박막 제조방법이 시도되고 있다. 아직까지 높은 변환효율을 얻기 위해서는 고가의 진공장치를 사용하여야 하는 것이 단점으로 지적되고 있다. 따라서 태양전지의 저가화를 위해서는 기존의 vacuum 방식이 아닌 non-vacuum 방식으로 CIS 광흡수층을 제조하는 기술의 개발이 필수적이다.

가장 대표적인 저가의 non-vacuum 박막 제조공정의 하나로 인정받고 있는 spray 법을 고려해 볼 수 있는데, 이를 위해서는 저온에서 박막 형성이 가능한 나노 크기

의 CIS 입자를 합성하는 것이 우선되어야 한다.

이러한 나노크기의 합성방법은 여러 가지가 있으나, 용매열(solvothermal) 방식은 비교적 저온, 저압에서 간단한 공정으로 저렴하게 입자를 합성할 수 있으며, 화학양론비를 쉽게 조절할 수 있다는 장점을 가지는 방법이다. 최근에 이러한 용매열법으로 CIS계 나노입자 형성에 대한 연구가 시도된 바 있다.^{9,11)} Li 등¹¹⁾은 이러한 용매열법을 사용하여 용매에 의존하는 CIS 나노입자의 변화를 관찰하였다. 용매로 ethylenediamine를 사용하여 막대 형태의 입자를 얻었으며, 이를 solvent-coordinating template 기구로 설명하였다. 반면에 diethylamine 용매의 경우에는 double N-chelation의 결핍 때문에 구형의 CIS입자를 형성한다고 보고하고 있다.¹¹⁾ 본 연구에서는 균일한 구형의 입자를 형성하기 위해 double N-chelation을 형성하지 않는 강염기성의 diethylamine을 용매로 사용하여 반응온도와 시간을 변화시키면서 입자의 형상을 분석하고, 그 성장기구를 규명하였다.

2. 실험 방법

용매열법을 이용한 CIS 나노 입자 합성을 위해 selenium 분말(0.205 g, 2.59 mmol), CuCl₂ · 2H₂O(0.221 g, 1.26 mmol), InCl₃ · 4H₂O(0.380 g, 1.29 mmol), diethyl-

[†]E-Mail : y-kh@kier.re.kr

amine 용매를 테프론 용기에 80% 가량 채운 후, 봉인하여 autoclave에 넣어 180°C에서 36시간 반응시킨 후, 자연 냉각시켰다. 반응물은 원심분리 과정을 거친 후 증류수와 알코올로 여러 차례 반복해서 세척하였다. 이러한 과정을 거친 후 부산물을 제거하였고, 부산물이 제거된 반응물은 filtering을 거친 후, 80°C의 진공분위기에서 6시간 동안 건조하였다. 이러한 과정을 거쳐서 CuInSe₂ 나노입자를 제조하였다. 반응온도와 시간을 각각 180, 190, 200, 210, 230, 250°C와 0, 12, 36, 60시간으로 달리하여 최적의 합성조건을 조사하였다. Fig. 1은 용매 열법에 의한 CIS 나노 입자의 합성 공정도이다. 합성된 반응물의 조성에 대한 정성, 정량분석과 형성된 입자들의 입도 분포를 알아보기 위해, electrophoretic light scattering (ELS-8000; Otsuka electronics., Japan), energy dispersive spectroscopy (EDS; EDAX. Inc. Phonix, USA), inductively coupled plasma emission spectroscopy (ICP-AES; Ultra-C, Jobin Yvon, France)을 행하였다. 그리고 결정구조와 배향성을 알아보기 위해 X-ray diffraction (XRD; D/max-A, Rigaku Japan, CuK α : λ =1.54178Å)을 사용하였으며, 합성된 입자의 형상과 크기 및 미세구조를 관찰하기 위해 high-resolution scanning electron microscopy (HRSEM; XL30SFEG, Philips co., Holland, at 10 kV)와 transmission electron microscopy (TEM; EM912 Ω , Carl. Zeiss co., Germany)조사를 행하였다.

3. 결과 및 고찰

먼저 모든 조건에서 합성된 입자의 평균입경과 입도 분포를 확인 하고자 ELS를 측정하였다. 합성된 반응물을 에탄올에 5분간 초음파를 행하여 잘 분산시킨 후 ELS 분석을 행하였다. 용매로 diethylamine을 사용하여 180°C에서 36시간 합성한 CIS 나노입자의 평균 입자의 평균 크기 127.1 nm 이었다.

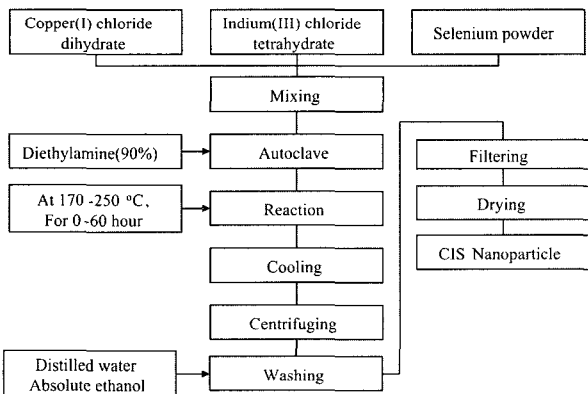
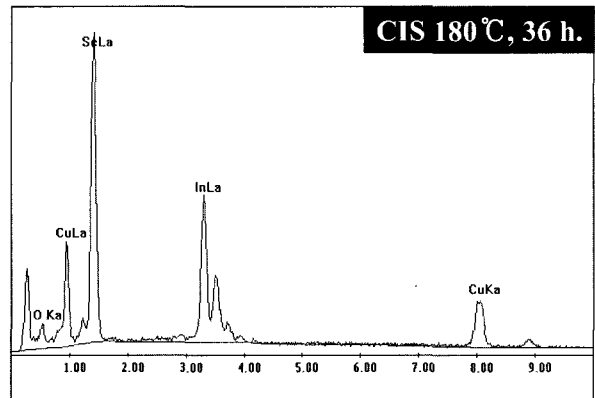


Fig. 1. Process of CIS nanoparticles synthesis in diethylamine solvent.

합성된 입자의 조성을 알아보기 위해 HRSEM에 장착된 EDS를 행하였다. Fig. 2는 diethylamine을 용매로 사용하여 180°C에서 36시간 반응한 반응물의 EDS 결과를 보여 주고 있다. 분석된 결과, Cu:In:Se의 화학양론비가 1:1:2에 거의 근접한 결과를 확인 할 수 있었다. Selenium atom%가 정확히 2의 비율이 되지 않는 경우는 최적의 비를 가질 수 있도록 출발물질을 칭량할 때 보정하였다. 이러한 EDS의 결과 가진 반응물을 가지고 조성에 대한 정성과 정량분석을 다시 한번 확인하기 위해서 ICPAES 조사를 행하였다. Table 1은 diethylamine을 용매로 사용하여 180°C에서 36시간 반응한 반응물의 ICPAES 결과이다. EDS결과와 거의 비슷한 결과를 확인 할 수 있었으며, 1:1:2의 화학양론비를 확인 할 수 있었다.

Fig. 3은 반응시간에 따른 CIS 나노입자의 XRD 패턴 결과이다. 180°C의 온도에서 반응시간을 각각 0, 12, 24, 36, 60시간으로 변화시켜 반응시켰다. 0, 12시간에서는 CIS 상에 해당하는 피크가 In₂Se₃, CuSe, CuIn의 상과 함께 아주 약하게 나타났다. 이는 반응 초기부터 CIS 상이 형성되나, 단일상의 CIS 상을 형성하고 있지 않는다는 것을 의미한다. 또한, 24시간부터 CIS 상이 좀더 뚜



Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
SeL	46.38	47.43	0.2441	0.9745	0.5395	1.001
InL	29.83	25.61	0.2486	0.9314	0.8948	1
CuK	17.79	26.96	0.1894	1.0588	0.9705	1.0358
Total	100	100				
Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B		
SeL	177.37	5.78	0.77	30.69		
InL	100.38	8.4	1.08	11.95		
CuK	46.66	4.84	1.61	9.64		

Fig. 2. HRSEM-EDS image of CIS nanoparticles obtained from the reaction in diethylamine solvent at 180°C for 36 hrs.

Table 1. Chemical compositions of CIS nanoparticles obtained from the reaction in diethylamine solvent from 36 hrs at 180°C by ICP-AES analysis.

Element	Cu	In	Se
Atom.%	24.68	26.39	48.93

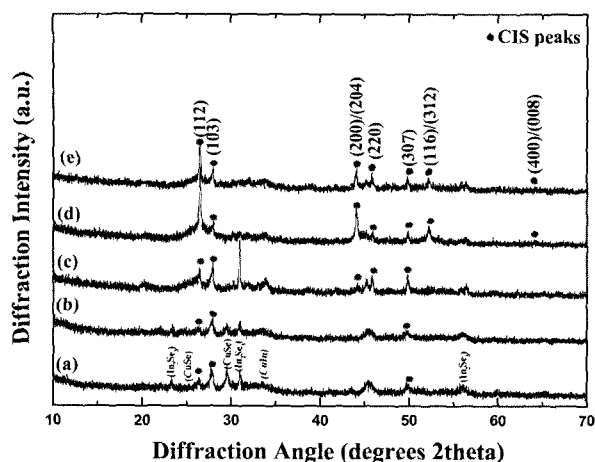


Fig. 3. XRD patterns of CIS nanoparticles obtained at 180°C as function of reaction times: (a) 0, (b) 12, (c) 24, (d) 36, and (e) 60 hrs.

릿하게 나타났으나 In₂Se₃와 함께 CIS상이 혼재 되어 있는 것을 확인하였다. 시간별 XRD 피크를 분석해보면, copper와 indium이 selenium과 반응을 먼저 일어난 후 삼원계의 CIS 상이 생성되는 것으로 해석된다. 36시간 반응시켰을 때 단일상의 CIS 상에 해당하는 피크가 뚜렷하게 나타났다. 이에 반해 60시간 반응한 반응물에서는 피크의 intensity가 다소 떨어지는 것이 관찰되었다. 피크 intensity는 결정화도와 밀접하게 관련된 것으로 알려져 있다. 즉, 36시간 반응물에 비해 60시간 반응한 반응물의 결정화도가 떨어진다는 것을 의미한다. 이것은 SEM사진 분석결과에서 다시 확인할 수 있었다(Fig. 6).

Fig. 4는 다양한 반응온도에 따른 CIS 나노입자 XRD 결과이다. 36시간의 동일한 반응시간에서 170, 180, 190, 200, 210, 230, 250°C까지 반응 온도를 증가시킴으로써 합성된 반응물의 결정성과 배향성을 각각 확인할 수 있었다. 각 온도별로 반응시킨 반응물은 2θ = 26.6°에서 주 피크가 (112)방향의 배향성을 가진 chalcopyrite 상임을 확인할 수 있었다. 그리고 강도가 높은 (204)/(220)와 (116)/(312)방향의 피크 외에 약하지만 (103), (220), (307), (400)방향의 피크도 함께 관찰되었다. 이러한 XRD 결과는 180°C 이상의 온도에서 CIS 상이 완전히 합성됨을 보여 주는 것이다. 반면에, 170°C 이하의 온도에서는 아주 약한 CIS 상 피크를 확인하였으며, 이성분계의 다른 상들과 함께 혼재 되어 있음을 알 수 있었다.

Fig. 5는 diethylamine 용매로 180°C에서 반응시킨 막대형의 CIS 나노 입자의 TEM 분석 결과인데, 회절사진의 면간 거리 계산으로 격자 상수가 a=5.7395Å, c=11.5210Å으로 거의 문헌에 보고 한 데이터와 일치하였다(JCPDS card, no. 40-1487). 이를 통해 형성된 CIS (c=2a) 나노 입자가 tetragonal 상을 확인할 수 있었다.

Fig. 6는 180°C의 반응온도에서 다양한 반응시간에 따

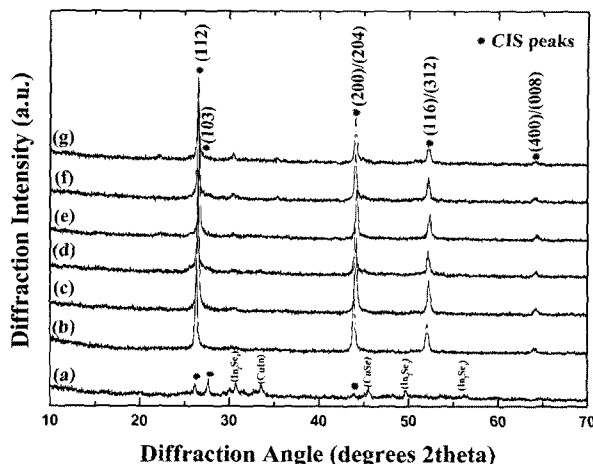


Fig. 4. XRD patterns of CIS nanoparticles obtained at the same reaction time of 36 hrs as function of reaction temperatures: (a) 170, (b) 180, (c) 190, (d) 200, (e) 210, (f) 230, and (g) 250°C.

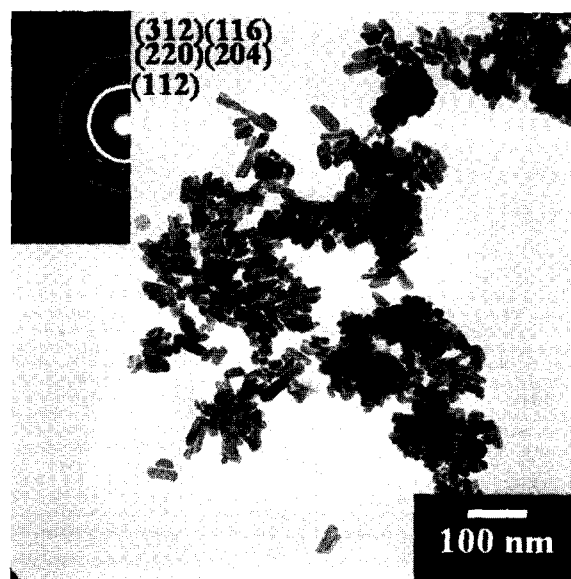


Fig. 5. TEM image of rod-like CIS nanoparticles obtained from the reaction in diethylamine solvent at 180°C for 36 hrs.

른 CIS 나노입자에 대한 SEM 분석 결과이다. 반응시간을 각각 0, 12, 24, 36, 60시간으로 변화시켰는데, 180°C에서 36시간 반응시켜 합성한 입자는 rod 형태로 길이가 10-30 nm, 폭이 5-10 nm이었다. 반응온도 180°C에서 24, 60시간 유지하였을 경우에도 막대형의 형상이 관찰되었다. 24시간 반응한 시편에서는 입자들의 응집이 심하게 나타났으며, 60시간에서도 불균일한 입자들이 응집해 있음을 관찰할 수 있었다. XRD 분석 결과와 비교해 보면 이러한 불균일한 입자들의 응집으로 인해 결정화도가 떨어진 것으로 사료된다. 12시간 반응시킨 경우에는 20-50 nm 크기의 구형입자가 형성되었다. Fig. 3의

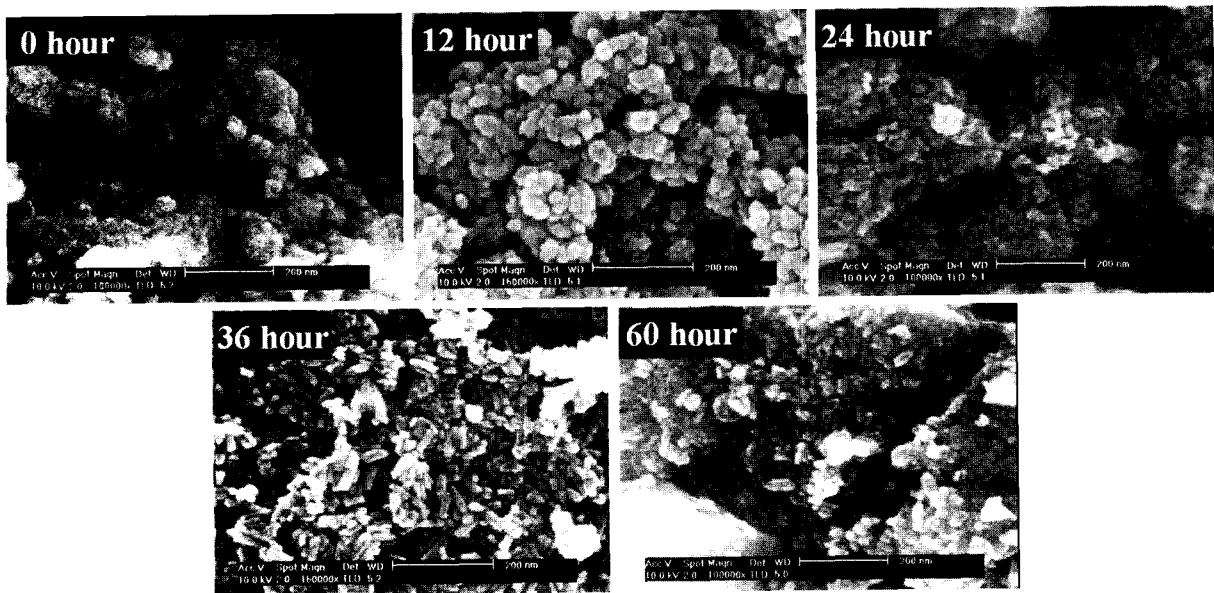


Fig. 6. SEM images of CIS nanoparticles obtained from the reaction in diethylamine solvent at 180°C for various reaction times.

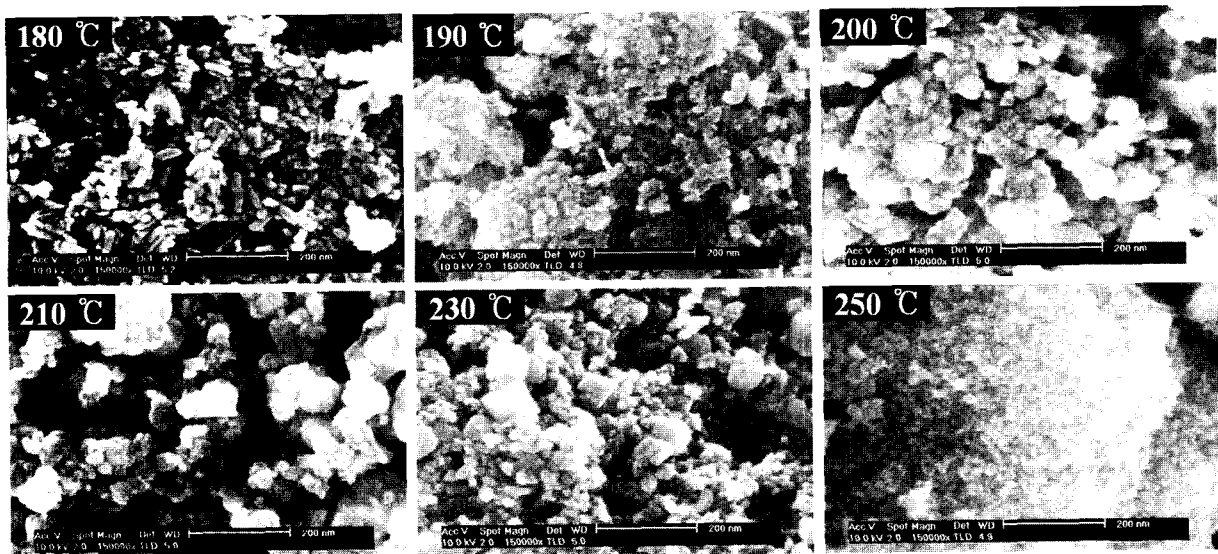


Fig. 7. SEM images of CIS nanoparticles obtained from the reaction in diethylamine solvent at various reaction temperatures for 36 hrs.

XRD 피크와 비교해보면 24시간 이전에는 Cu_2Se 와 In_2Se_3 와 같은 이원화합물이 잔존하고 있으므로, CIS입자의 결정성은 크게 나타나지 않았다. 36시간 이상에서는 균일한 CIS 막대형 입자가 형성하고 있음을 XRD 피크에서도 관찰 할 수 있었다. 따라서, 180°C에서 합성된 CIS에서 반응 시간을 36시간으로 최적화 하였다.

Fig. 7은 반응온도 변화에 따른 CIS 나노 입자들의 SEM 결과이다. 반응시간을 36시간으로 고정하고 반응온도를 250°C까지 증가시키며 따라 5-10 nm 크기의 구형 입자를 얻을 수 있었다. 180°C에서는 앞의 경우와 같이

막대형이 관찰되었으며, 190°C에서는 36시간 반응시킨 반응물에서도 막대형이 나타났으나 불균일한 입자들이 응집되어 있음을 볼 수 있었다. 200 및 210°C에서는 구형에 가까운 형상을 얻을 수 있었으며, 불균일한 입자들의 크기는 큰 변화가 없었다. 230°C에서는 30 nm 미만의 입자가 80 nm 정도의 입자와 혼재되어 있음이 관찰되었고, 250°C에서는 10 nm 미만의 입자만이 관찰되었다. 즉, 반응온도가 증가할수록 CIS 입자크기는 작아졌다는 것을 의미한다.

Li 등¹¹⁾은 용매열 방법으로 CIS를 합성할 때 용매에

따라 입자의 형상이 달라진다고 보고하였다. 즉, 용매로 diethylamine을 사용하면 구형의 입자가 생기며, ethylenediamine을 사용하면 막대형상의 입자가 생긴다고 보고하고 있다.¹¹⁾ 그들은 이와 같은 막대형상의 입자는 ethylenediamine과 Cu⁺ 이온이 안정한 [Cu(en)₂]⁺ 복합상을 형성한다는 것에 기인한다고 주장하였다.¹¹⁾ 즉, 이 [Cu(en)₂]⁺ 복합상이 일방향 성장에 대한 틀 역할을 하면서 (InSe²⁻) 과 반응하여 막대형상의 CIS 입자를 생성한다고 주장하였다.¹¹⁾ 그러나 그들은 diethylamine용매는 Cu와 이와 같은 이중 N-chelation를 형성하지 않으므로 구형의 CIS입자만이 형성된다고 보고하였다.¹¹⁾ 이것은 본 연구에서 관찰한 결과와 다르다. Diethylamine용매를 사용한 경우에도 막대형의 입자가 분명히 관찰되었다. 이것은 막대형의 입자를 초래하는 다른 형성기구가 diethylamine 용매를 사용하는 경우에 작용하고 있음을 시사한다.

Trentler 등¹²⁾은 SLS(Solution-Liquid-Solid)기구로 입자의 일방향 성장을 설명하였다. Trentler 등¹²⁾외에 Jiang¹³⁾ 등도 SLS 입자 성장 기구를 이용하여 CnInS 및 CuInSe nanorods의 성장을 설명하였다. 본 연구의 용매열 합성이 In 금속의 용점 (156°C) 보다 높은 온도(180°C 이상)에서 수행되고 있음을 고려하면, 관찰된 막대형상의 입자를 SLS기구로 설명 할 수 있을 것이다.

Fig. 8은 Trentler 등¹²⁾이 제시한 일방향 입자성장의 SLS 기구의 개념을 바탕으로 한 막대형 CIS 나노 입자의 성장 기구에 대한 모식도 이다. 이것은 다음과 같은 반응으로 설명할 수 있다.

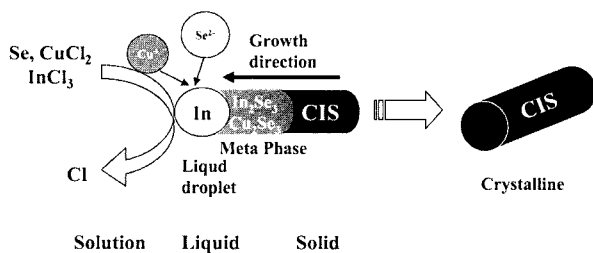
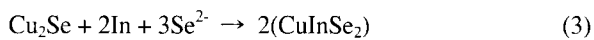
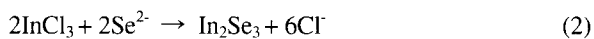


Fig. 8. Schematic diagram illustrating Solution-Liquid-Solid (SLS) growth mechanism: Liquid droplet is In element, and Cu⁺ and Se²⁻ are dissolved in the liquid droplet. The rod-like crystalline and attached liquid droplet are suspended in the diethylamine solvent.

먼저, 강염기성인 diethylamine 용매의 친핵작용으로 형성된 Se²⁻와 복합상을 형성하고 있는 Cu⁺ 이온 또는 CuCl₂와 반응하여 Cu₂Se를 형성한다. 또한, diethylamine 용매에 거의 용해되지 않는 In은 용매에 용해되어 있는 Se²⁻와 반응하여 쉽게 In₂Se₃ 고체상을 형성하던가 아니면 미량의 액상으로 고체상의 특정한 면에 흡착될 수 있다는 것이다. 이 액체상을 통해 용매에 용해되어 있는 Cu⁺ 및 Se²⁻ 이 이동하여 CIS상을 형성하며 일방향으로 성장할 수 있다. 따라서 Trentler 등¹²⁾의 이론을 도입하면 용매가 다른 diethylamine에서도 막대형의 입자가 형성된다는 것이다. 반응시간이 증가됨에 따라 In₂Se₃ 및 Cu₂Se상들은 줄어들고 CIS상은 늘어나고 있음이 X선 회절분석결과로부터 관찰되었는데, 이것은 SLS 기구에 의한 입자형성 결과로 설명될 수 있다. 또한, 낮은 온도에서 In₂Se₃와 Cu₂Se상들이 먼저 생성된 후 CIS상이 성장되므로 이들상과 CIS 상이 혼재되어 나타나고, 온도가 증가할수록 In₂Se₃ 및 Cu₂Se상들은 줄어드는 결과를 초래한다.

한편, 반응온도가 230°C 이상이 되면, In 뿐만 아니라 Se도 액상으로 존재하는 조건이 된다. 따라서 반응용기 내의 압력이 급격히 증가하여 초임계 반응조건이 될 것이다. 230°C 이상의 온도에서 관찰된 보다 미세한 CIS 입자의 형성은 이같은 초임계 조건 하에서 형성된 것으로 생각된다.

5. 결 론

용매열법을 이용하여 반응시간과 온도에 따라 CIS 나노입자를 합성하였다. Cu 및 In 염화물과 Se 분말을 반응물질로 사용하고 diethylamine을 용매로 사용하여 180°C에서 36시간동안 반응시켜 합성한 입자는 막대형의 나노입자로 길이가 10-30 nm, 폭이 5-10 nm 이었으며, 250°C에서는 5-10 nm 크기의 구형이었다. 180°C에서 막대형의 입자 생성은 solution-liquid-solid (SLS) 입자성장 기구로 설명할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부에서 지원한 나노핵심기반기술개발사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

1. A. H. Moharram, M. M. Hafiz and A. Salem, Applied Surface Science, **172**, 61 (2001).
2. T. Nakada, T. Kume and A. Kunioka, Solar Energy Materials and Solar Cells, **50**, 97 (1998).
3. A. H. Moharram, M. M. Hafiz and A. Salem, Solar Energy

- Materials and Solar Cells, **53**, 385 (1998).
4. A. Parretta, M. L. Addonizio, S. Loreti, L. Quercia and M. K. Jauraj, *J. of Crystal Growth*, **183**, 196 (1998).
 5. P. K. Vidyadharan Pillai and K. P. Vijayakumar, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **51**, 47 (1998).
 6. Akhlesh Gupta and S. Isomura, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **53**, 385 (1998).
 7. D. L. Schulz, C. J. Curtis, A. Cram, J. L. Alleman, A. Mason, R. J. Matson, J. D. Perkins and D. S. Ginley, *Journal of Electronic Materials*, **27**(5), 433 (1998).
 8. K. T. Ramakrishna Reddy and R. B. V. Chalapathy, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **50**, 19 (1998).
 9. Yang Jiang, Yue Wu, Shengwen and Bo Xie, *Journal of materials Research*, **16**(10), 2805 (2001).
 10. Yang Jiang, Yue Wu, Xiao Mo, Weichao Yu, Yi Xie and Yitai Qian, *Inorg. Chem.* **39**, 2964 (2000).
 11. Bin Li, Yi Xie, Jiaying Huang and Yitai Qian, *Adv. Mater.* **11**(17), 1456 (1999).
 12. T. J. Trentler, K. M. Hickman, S. C. Goel, A. M. Viano, P. C. Gibbons and W. E. Buhro, *Science*, **207**(15), December, 1791 (1995).
 13. Yang Jiang, Yue Wu, Xiao Mo, Weichao Yu, Yi Xie, and Yitai Qian, *Inorg. Chem.*, **39**, 2964 (2000).