

마이크로 라만 및 XPS를 이용한 CIGS 박막의 두께방향 상분석 비교

백근열 · 전찬욱*

화학공학과, 영남대학교, 경산, 38541

Comparison of Depth Profiles of CIGS Thin Film by Micro-Raman and XPS

Gun Yeol Beak · Chan-Wook Jeon*

department of chemical engineering, Yeungnam University, Gyeongsan, 38541, Korea, Optoelectronic devices laboratory

ABSTRACT: Chalcopyrite based (CIGS) thin films have considered to be a promising candidates for industrial applications. The growth of quality CIGS thin films without secondary phases is very important for further efficiency improvements. But, the identification of complex secondary phases present in the entire film is crucial issue due to the lack of powerful characterization tools. Even though X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and normal Raman spectroscopy provide the information about the secondary phases, they provide insufficient information because of their resolution problem and complexity in analyzation. Among the above tools, a normal Raman spectroscopy is better for analysis of secondary phases. However, Raman signal provide the information in 300 nm depth of film even the thickness of film is $> 1 \mu\text{m}$. For this reason, the information from Raman spectroscopy can't represent the properties of whole film. In this regard, the authors introduce a new way for identification of secondary phases in CIGS film using depth Raman analysis. The CIGS thin films were prepared using DC-sputtering followed by selenization process in 10 min time under 1×10^{-3} torr pressure. As-prepared films were polished using a dimple grinder which expanded the $2 \mu\text{m}$ thick films into about 1mm that is more than enough to resolve the depth distribution. Raman analysis indicated that the CIGS film showed different secondary phases such as, CuIn_3Se_5 , CuInSe_2 , InSe and CuSe , presented in different depths of the film whereas XPS gave complex information about the phases. Therefore, the present work emphasized that the Raman depth profile tool is more efficient for identification of secondary phases in CIGS thin film.

Key words: Thin film depth profiling, XPS analysis, Raman spectroscopy, 2-step process, CIGS photovoltaic

Nomenclature

eV : electronvolte

Subscript

XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy

SEM : scanning electron microscope

OVC : ordered vacancy compound

XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy

RTP : Rapid thermal process

1. 서론

최근까지 $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGS)는 저비용으로 고효율의 태양 전지를 구현할 수 있다는 장점으로 인해 많은 관심을 받아왔으며, 실험실 규모의 소면적 태양전지에서 21.7%의 매우 높은 효율이 증명되었다¹⁾. 이 물질을 이용한 태양전지는 태양광 흡수층의 미세구조 뿐만 아니라 이차상의 잔류 여부에 따라 에너지변환효율이 크게 좌우된다. 특히 이차상은 흡수층 제조공정 및 박막 전체 조성에 크게 의존한다. 대표적으로, 해로운 상으로서 Cu_xSe 를 피하기 위해 Cu-poor 조성을 가진 CIGS가 제조되는데, 이 경우, Cu가 부족한 OVC (ordered vacancy compound) 상이 흡수층 표면에 형성되는 것으로 알려져 있다²⁾. 이 두 상은 태양전지의 효율에 서로 상반된 영향을 미칠 수 있으므로, 그 존재 여부 및 제어가 고효율 소자의 획득에 반드시 필요하다. 이러한 이차상은 통상 마이크로 라만 분석법을 이용하면 손쉽게 박막의 상을 분석할 수 있어 많은 연구에서 사용 되어져 왔다. 하지만,

*Corresponding author: cwjeon@ynu.ac.kr

Received January 5, 2016; Revised January 6, 2016;

Accepted January 6, 2016

장비의 분해능과 입사광의 투과율 때문에 결정의 크기가 1 μm 이하로 작거나, 300 nm 이상의 깊이에 존재하는 박막의 상은 분석하기 힘들다. 따라서 본 연구에서는 동일한 샘플에 대해 XPS 분석(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)을 추가적으로 진행하여 더욱 정확한 박막의 두께 방향 정보를 얻을 수 있는 새로운 분석방법에 대해 논하고자 한다.

2. 실험방법

본 실험에서는 DC 스퍼터링 법으로 Cu/(In+Ga) 조성비가 0.9 이고 In/Cu,Ga/Mo/SLG 구조를 가진 전구체를 제조하였으며, 증착한 Cu, In, Ga 전구체를 급속열처리 공정(Rapid Thermal Process, RTP)을 이용하여 Cu(In_xGa_{1-x})Se₂ 박막으로 제조하였다. 고체 형태의 Se를 가열하여 증기상태로 전구체에 공급하였다. 셀렌화는 상부히터만 600°C로 10분동안 1X10⁻³ Torr 조건에서 열처리하였으며, 이때 기판은 별도의 가열을 하지 않았으나, 상부히터에 의한 복사가열로 인해 실제 기판의 온도는 약 280°C 가량으로 Cu(In_xGa_{1-x})Se₂ 생성에 있어서 반응 초기를 관찰할 수 있는 조건에 해당한다³⁾.

셀렌화 열처리된 박막을 Dimple grinder (GATAN 656)로 연마 하였으며, alpha step 장비로 연마 프로파일을 측정함으로써 대략 1000 μm 폭의 노출된 경사면을 가진 흡수층 샘플을 얻을 수 있었고, 그것들(Fig. 1)에 도시화 하였다. Dimple grinder의

연마제로서 입자크기 50 nm의 알루미나 서스펜션을 사용하였고, 연마 표면의 건조를 피하기 위해 에탄올 용액을 연마가 종료될 때까지 지속적으로 공급하였다. 샘플 스테이지는 3 rpm으로 회전시켰으며, 연마 시간은 10분 정도 소요되었다.

노출된 Mo와 CIGS 경사면과의 경계영역을 기준으로 하여 1000 μm 폭의 흡수층 경사면을 약 40 μm 간격으로 라만 측정을 실시하였다. 광원의 지름은 1 μm 이며, 532 nm 파장을 가진 레이저를 사용하였다. 라만 분석의 비교 군으로 XPS 분석을 실시하였으며, 표면에 노출된 Mo영역을 기준으로 하여 경사가 있는 쪽으로 1000 μm 를 30 μm 간격으로 측정하였다(Fig. 2).

3. 분석 및 측정

3.1 라만 분석

A 영역에서는 특이점이 보이지 않는다. 이는 라만 분석에 반응하지 않는 급속상이 있는 것을 의미하며 하부 영역이므로 Mo임을 알 수 있다.

B 영역은 Mo/CIGS 경계로부터 깊이 약 0.56 μm 지점으로서 CuSe 이 검출된다⁴⁾. 이는 전구체의 표면으로 공급된 Se들이 전구체의 하부까지 침투하여 반응하였음을 보여준다. 전구체의 구조상 박막의 하부 쪽에 Ga-Se 이차상의 존재가 의심되었으나⁵⁾, 라만분석 결과 검출되지 않았다. 이는 비교적 셀렌화 온도가 저온이었기 때문에 Ga의 셀렌화가 아직 시작되지 않았음을 의미

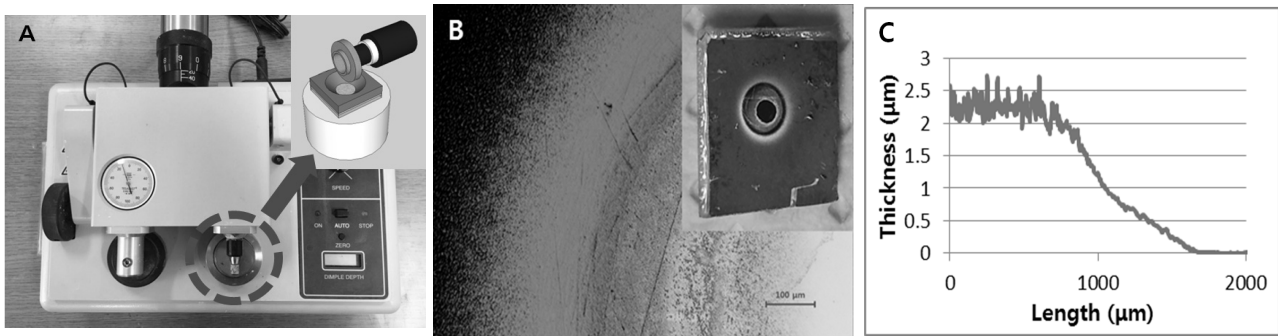


Fig. 1. Image of sample preparation (A) Diagram of dimple grinder (B) Optical microscope image after polishing (C) Thickness profile data using alpha step

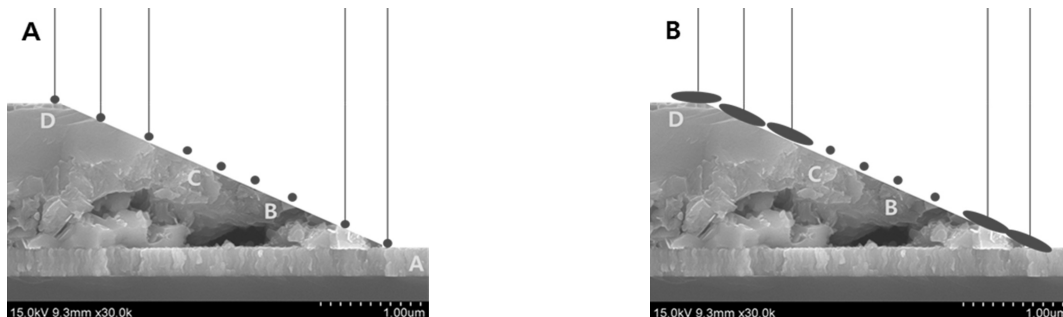


Fig. 2. schematic image of measurement condition (A) Raman (B) XPS

한다.

C 영역에서는 In-Se 이 관찰되었다. 흡수층 박막의 중간 영역에 해당하며, Cu-Se 과 In-Se 간 반응에 의해 화학양론비가 맞는 $CuInSe_2$ 과 Cu-poor $CuInSe_2$ 상인 $CuIn_3Se_5$ 가 생성되면서 Cu-Se 이 소진됨을 알 수 있다⁶⁻⁸⁾.

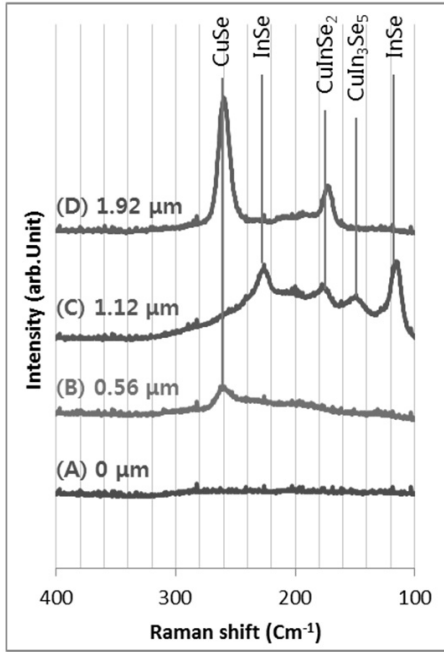


Fig. 3. Raman depth profile of selenized sample

D 영역은 Se 증기와 접촉하고 있는 박막 상부 층으로서 In-Se 이 모두 반응하여 관찰되지 않으며, Cu-Se 이 풍부하여 C 영역에서 관찰되었던 $CuIn_3Se_5$ 상은 검출되지 않았다.

이상의 라만분석결과로부터, $CuSe+InSe = CuInSe_2$ 반응은 프리커서 상부 뿐만 아니라, 중간영역에서도 일어난 반면, $Cu+Se=CuSe$ 반응은 두께 방향 전체 영역에서 진행되었음을 알 수 있다. 또한, Se 활동도가 가장 높은 표면 영역에서 CuSe 형성 반응이 활발하여, In-rich 상인 $CuIn_3Se_5$ 는 박막의 깊은 영역에만 제한되어 있음을 파악할 수 있다. 표면에 대해서 실시되는 통상의 라만분석법을 적용했다면, “D” 영역에서 얻어진 정보만으로 이차상 거동을 설명하게 되며, 본 연구에서 제시한 결과와는 달라질 수 있다. 즉, 경사면에 대한 라만분석을 통해, 박막 전체에 대한 라만분석을 실시해야만 이차상 거동이 명확하게 파악될 수 있음을 암시한다.

3.2 XPS 분석

Fig. 4는 라만분석을 실시한 측정지점에서 얻어진 XPS 신호를 Cu, In, Ga, Se 에 대하여 나타낸 측정결과이다. Cu 의 경우 2p 궤도의 결합에너지를 측정하기 위하여 925~965 eV 범위를 측정하였으며, In은 3d 궤도 에너지 준위인 440~460 eV, Ga은 3d 궤도의 13~29 eV, Se은 3d 궤도범위인 49~63 eV 범위를 측정하였다.

Cu, In 의 경우에는 순수한 물질일 때의 결합에너지 준위보다 전체적으로 구분하기 어려울 정도의 미약한 피크 이동이 관찰

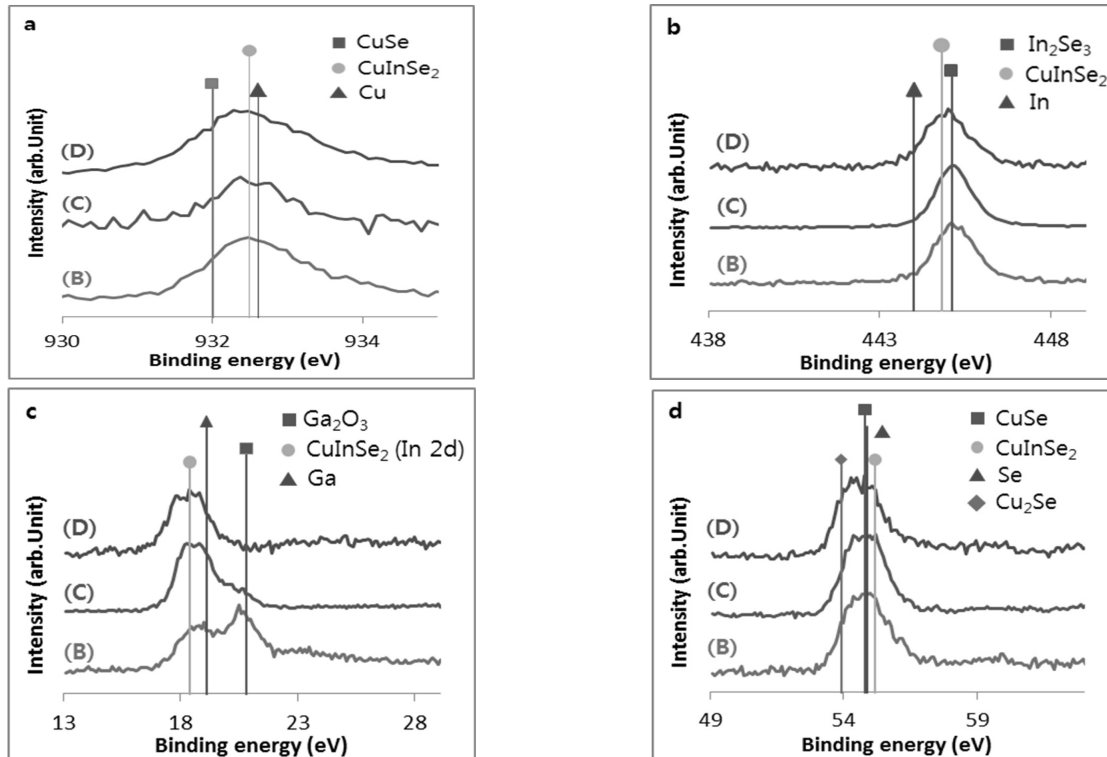


Fig. 4. XPS depth profile at difference energy range (a) Cu 2p (b) In 3d (c) Ga 3d (d) Se 3d

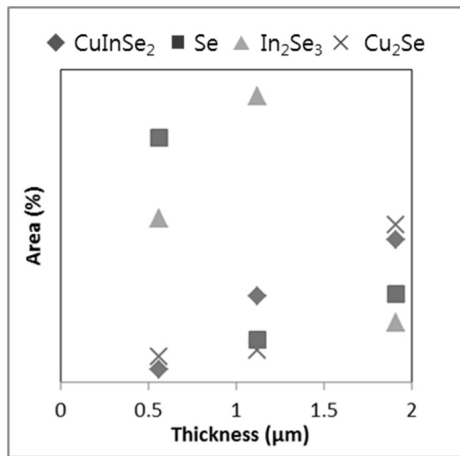


Fig. 5. XPS depth profile at difference energy range (a) Cu 2p (b) In 3d (c) Ga 3d (d) Se 3d

Table 1. summary of binding energy in different compound

formula	binding energy	reference
CuInSe ₂	55.18 eV	9
Se	54.9 eV	9
In ₂ Se ₃	54.8 eV	9
Cu ₂ Se	53.9 eV	9

되었으며, 깊이에 따른 변화도 거의 없는 것으로 확인되었다. 하지만 Ga의 경우 하부영역에서 Ga₂O₃를 관찰할 수 있었으나, 이는 샘플의 연마과정에서 경사면 표면에 노출된 Ga이 공기 중의 산소와 반응하여 형성된 것으로 판단된다. 또한, 해당 결합에너지 구간에서 In의 2d 결합 신호와 중첩되어 CuInSe₂ 결합 상태의 In과 구별하기 어렵다.

즉, 라만분석과는 달리, 이차상의 결합상태를 가진 원소들을 구분하기는 매우 어려우며, 각 원소에 대한 피크를 분해하여, 이차상 결합의 존재여부를 판단해야만 한다.

Fig. 5는 Se 3d 궤도구간(49~63 eV)에서 CuInSe₂, Se, In₂Se₃, Cu₂Se에 대하여 분리한 후 각각의 신호 세기의 비율을 나타내었으며, 분석에 사용된 결합에너지 정보를 Table 1에 정리하였다. 라만 분석과 동일하게 상부지역에 CuInSe₂과 Cu₂Se이 지배적으로 나타나고, 하부로 갈수록 그 세기가 감소하였다. 흡수층 하부영역에서 순수한 Se이 강하게 검출된다는 사실로부터, 박막 상부로부터 공급된 Se이 박막 하부영역까지 다량으로 확산하여 들어갔음이 확인되었다. 박막의 중심부에 In₂Se₃가 다량 존재한다는 관찰결과는 라만분석결과와 일치하나, Cu₂Se 및 CuInSe₂의 분포는 라만결과와는 다른 거동을 보여준다. 이는, 구성 원소들의 결합상태에 따른 결합에너지 차이가 매우 작음에 기인하며, 피크 분해에 따른 오차가 커질 수 있음을 암시한다. 또한, X

선의 투과깊이가 표면으로부터 수 nm로 제한되기 때문에, 이차상이 경사면에 노출되어야만 검출될 수 있다.

따라서, 라만 분석법에 비해, XPS는 이차상 분포를 확인하는 용도로서 적합하지 않음을 알 수 있다.

4. 결론

경사면을 노출시킨 CuInSe₂ 박막을 마이크로 라만 분석을 통하여, 박막 두께방향에 따른 CuInSe₂, CuIn₃Se₅, Cu-Se, In-Se, 등의 분포를 쉽게 확인할 수 있었다. XPS 분석은 표면 수 nm 깊이 까지만 분석이 가능하므로 폴리싱된 경사면 표면에 관찰대상이 존재하지 않을 경우 분석이 어려우며, 결합에너지의 변동만 볼 수 있을 뿐 정확히 어떤 원소와 결합을 하고 있는지는 구분이 어렵다. 따라서 상의 존재여부를 판단하기는 마이크로 라만 분석법이 더 용이하다고 결론지을 수 있다.

References

- Martin A. Green, Keith Emery, Yoshihiro Hishikawa, Wilhelm Warta and Ewan D. Dunlop. "Solar cell efficiency tables (Version 45)." *Progress in photovoltaics: Research and applications*. 23, 1, (2015).
- D. Schmid, M. Ruckh, F. Grunwald, and H. W. Schock, *J. Appl. Phys.* 73, 2902 (1993).
- Kim, W. K., et al. "Reaction kinetics of α -CuInSe₂ formation from an In₂Se₃/CuSe bilayer precursor film." *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 66.11. 1915-1919 (2005).
- Park, J. H., I. S. Yang, and H. Y. Cho. "Micro-Raman spectroscopy in polycrystalline CuInSe₂ formation." *Applied Physics A* 58.2 125-128.(1994).
- Zheng, F., et al. "Thermodynamic optimization of the Ga-Se system." *Calphad* 32.2. 432-438 (2008).
- Moon, Dong Gwon, et al. "Ex-situ and in-situ analyses on reaction mechanism of CuInSe₂ (CIS) formed by selenization of sputter deposited CuIn precursor with Se vapor." *Solar Energy Materials and Solar Cells* 95.10. 2786-2794 (2011).
- Ely, James H., et al. "Raman characterization of epitaxial Cu-In-Se thin films." *Thin Solid Films* 371.1.36-39 (2000).
- Alvarez-García, J., et al. "Growth process monitoring and crystalline quality assessment of CuInS(Se)₂ based solar cells by Raman spectroscopy." *Thin Solid Films* 431. 122-125 (2003).
- Alexander V. Naumkin, Anna Kraut-Vass, Stephen W. Gaarenstroom, and Cedric J. Powell. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy. September 15, 2012, U.S. Secretary of Commerce on behalf of the United States of America, <<http://srdata.nist.gov/xps/>>