

CuInSe₂화합물의 합성과 전도형조종에 대한 연구

한명욱, 김정혁

위대한 수령 김일성동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《과학기술을 발전시키면 어떤 문제든지 다 해결할수 있습니다.》(《김일성전집》 제27권 270페이지)

최근 원소주기계의 11, 13 및 16족원소들로 이루어지는 3성분계 화합물반도체 CuInSe₂(CIS)의 성질과 관련된 연구가 많이 진행되고있으나 CIS화합물의 합성과 전도형조종에 대한 연구자료는 많지 않다.[1-4]

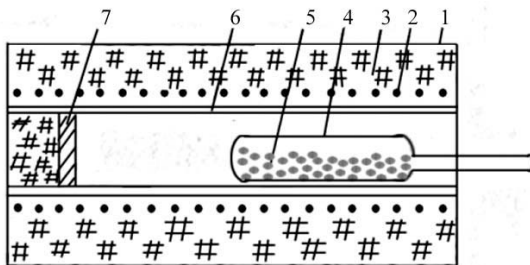
우리는 고효율태양전지용빛흡수체인 CIS화합물을 직접합금법으로 합성하고 Se증기압을 변화시켜 이 화합물의 전도형조종방법론을 확립하였으며 *n*형, *p*형전도성을 실현하였다.

그림 1에 A¹¹-B¹³-C¹⁶ 3성분계의 농도삼각형을 보여주었다.

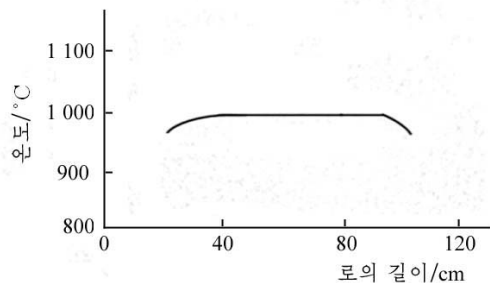
그림 1에서 보는바와 같이 정상원자가선과 *n*=4 전자/원자에 해당하는 등전자선이 사귀는 곳에 A¹¹B¹³C₂¹⁶ 즉 CuInSe₂화합물이 존재한다. A¹¹B¹³C₂¹⁶ 형의 화합물들은 황동광형구조로 결정화되는데 공간군은 $D_{2d}^{12} - I_{2d}^{4}$ 이다. 여기서 특징적인것은 원자들의 정4면체배위의 양이온살창매듭을 따라 양이온 A¹¹과 B¹³의 분포가 질서정연한것이다. 할리코겐 C¹⁶의 음이온들은 음이온살창매듭을 차지한다.

한편 CuInSe₂화합량론조성화합물들은 *p*형전도성을 가진다. 그러나 화학량론조성에 관하여 Se나 InSe가 부족하면 CuInSe₂의 전도형반전이 일어난다.

CuInSe₂화합량론조성화합물을 제작하기 위한 합성로와 그것의 온도분포는 그림 2와 같다.



7)



L)

그림 2. 합성로(7))와 온도분포특성(L))

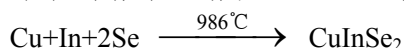
1-로본체, 2-가열선, 3-석면, 4-합성시험관, 5-시료(Cu, In, Se),
6-도자기관, 7-불수강관

합성로는 입구단온도를 합성온도 또는 그 이상으로 높일수 있어야 하며 입구단으로부터 시작하여 등온구역의 길이가 적어도 합성시험관의 길이와 같거나 더 커야 한다.

또한 물질의 합성온도근방에서 온도요동은 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 이하여야 한다.

우리는 합성로의 기술적특성을 만족시키기 위하여 컴퓨터모의실험을 진행하고 그것에 기초하여 합성로를 설계제작하였으며 출발물질로는 4N의 Cu와 5N의 Se를 선택하였다.

CIS화합물은 온도특성이 비교적 안정하나 800°C 이상에서 약간의 성분별해리가 일어나므로 화합물을 합성할 때 Se를 화학량론조성외에 5~6질량% 더 첨가하였다. 화합물은 아래의 반응식에 따라 반응관안에서 직접적인 합금으로 만들어진다.



이 반응이 일어날 때 초기합성시험관안에는 강한 Se증기압이 형성되어 폭발위험이 조성되므로 Se증기압을 낮추기 위하여 시험관의 뒤부분을 강제랭각시켰다. 증기압이 낮아지면 반응속도는 빠지고 폭발위험성은 완화된다. 우리는 반응속도를 높이기 위하여 시험관을 조금씩 로의 안쪽으로 밀어넣었다. 반응이 끝나감에 따라 반응공간이 투명해지며 반응이 완전히 끝났을 때에는 용융화합물만이 선명하게 보인다. 용융물의 균일화를 위하여 2h동안 정적상태로 유지하였다.

합성한 물질의 X-선도표를 작성하고(그림 3) CuFeS_2 황동광의 표준X-선도표, CIS화합물에 대한 선행연구자료[1]들과 비교하였다.

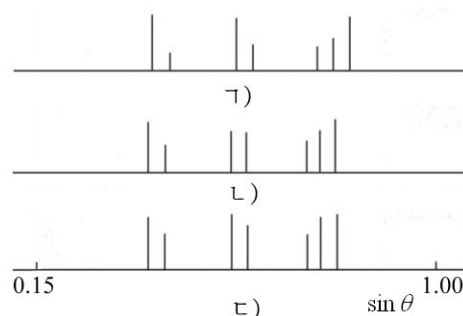


그림 3. X-선에돌이선도표

1) CuFeS_2 , 2) CuInS_2 [1], 3) 합성 CuInSe_2

그림 3에서 보는바와 같이 우리가 합성한 물질은 정확히 CIS화합물이며 황동광형구조를 가진다. 《ИМТ-3》기구로 측정된 CIS화합물의 미세균기는 185kg/mm^2 , 비중병법으로 측정된 밀도는 5.74g/cm^3 , 녹음온도는 986°C 였다.

일반적으로 성분증기속에서 열처리하는 경우 MX 화합물의 결합농도는 달라지며 전도형이 반전될수 있다. 결정체의 전기적중성조건은 $n + [V_M^-] = p + [V_X^+]$ 로 표시된다. 여기서 $[V_M^-]$ 와 $[V_X^+]$ 는 M원소와 X원소의 살창마디에 생긴 이온화된 살창마디의 빈자리농도이다.

화학량론적조성에서의 편차는 빈자리농도의 변화로 보상된다. M원자의 증기속에서 결정을 열처리하면 M원자에 의하여 V_M 이 메워지고 V_X 는 대응하여 커진다.

$$M_{\text{기}} \leftrightarrow M_M^* + V_X^* + H_{M-g} \quad (1)$$

$$\frac{[M_M^*][V_X^*]}{P_M} = \frac{[V_X^*]}{P_M} = K_{M-g} \quad (2)$$

식 (2)에서 P_M 이 증가하면 K_{M-g} 가 상수인 조건에서 V_X^* 가 증가하여야 한다. V_X^* 가 증가하면 결정체는 n형전도성을 띠게 된다. X성분(X_2 분자라고 가정)의 증기속에서 열처리하면 V_X^* 가 메워지고 M살창점의 빈자리 $[V_M^*]$ 이 증가한다.

$$\frac{1}{2}(X_2)_{\text{기}} \leftrightarrow X_X^* + V_M^* + H_{X-g} \quad (3)$$

$$\frac{[X_X^*][V_M^*][V_M^*]}{P_{X_2}^{1/2} P_{X_2}^{1/2}} = K_{X-g} \quad (4)$$

여기서 $[M_M^*]$, $[X_X^*]$ 는 각각 M원소와 X원소의 정상마디를 차지하고있는 기본물질의 중성 원자농도, $[V_M^*]$ 과 V_X^* 는 정상마디에 생긴 M원소와 X원소의 중성빈자리농도, K_{M-g} 와 K_{X-g} 는 반응평형상수, H_{M-g} 와 H_{X-g} 는 빈자리생성열함수이다.

$[V_M^*] \cdot [V_X^*] = K_V$ 와 식 (2)와 (4)를 하나로 묶으면 다음과 같다.

$$P_M P_{X_2}^{1/2} = K_{MX} = \frac{K_V}{K_{M-g} K_{X-g}} \quad (5)$$

식 (5)에서 만일 P_{X_2} 이 작아지면 P_M 이 증가하며 따라서 V_M^* 은 감소하고 V_X^* 는 증가한다. 그러므로 결정체는 n형전도성을 띠게 된다. 만일 P_{X_2} 이 증가하면 P_M 이 감소하고 따라서 V_M^* 이 증가하고 V_X^* 은 감소한다. 그러므로 결정체는 p형전도성을 띠게 된다.

CIS화합물에서 M성분원소는 Cu, In이고 X성분원소는 Se이다. CIS화합물의 녹음온도 혹은 열처리온도에서 Cu와 In의 증기압은 매우 낮지만 Se의 증기압은 대단히 높다.

따라서 CIS화합물에서는 Se의 증기압을 변화시켜 전도형을 쉽게 반전시킬수 있다. 실험에 의하면 반응관의 체적이 170cm³일 때 비화학량론조성의 Se과잉량(0~8질량%)증기압조건에서 열처리하면 전도형변화는 표와 같다.

표. Se량에 따르는 전도형변화								
시편	Se량/%							
	0	1	2	3	4	5	6	7
1	p	p	p	p	p	p	n	n
2	p	p	p	p	p	p	n	n
3	p	p	p	p	p	p	n	n

맺 는 말

1) 직접합금법으로 황동광형구조를 가지는 CIS화합물을 합성하였다. 결정구조는 X-선회절분석을 리용하여 CuInSe₂황동광의 X-선도표, CIS화합물의 선행연구자료[1] 및 합성한 물질의 X-선도표를 비교하여 결정하였다.

2) Se증기압을 변화시켜 CIS의 전도형을 조종할수 있다.

3) CIS화합물에서 전도형조종물립새를 해석하고 화학량론조성의 5질량%에 해당하는 Se를 과잉첨가한 증기압조건에서 열처리를 진행하여 목적인 전도형을 실현하였다.

참 고 문 헌

- [1] P. M. Govley et al.; Solar Energy, 92, 100, 2008.
- [2] W. J. Yang et al.; Solar Energy, 82, 106, 2008.
- [3] K. Siemer et al.; Solar Energy & Solar Cells, 67, 159, 2001.
- [4] N. Barreau et al.; Thin Solid Films, 331, 43, 2002.

주체104(2015)년 3월 5일 원고접수

On the Synthesis of CuInSe_2 Compound and Inverted Control

Han Myong Uk, Kim Jong Hyok

Recently there are many researches on the characteristics of 3 components compound semiconductor CuInSe_2 (CIS) which is consisting of 11, 13 and 16 family elements of periodic system but a few studying data on the synthesis of CIS compound and inverted control.

We synthesized photo absorber for high efficiency solar cells CIS compound by direct alloy method. And inverted control methodology of compound by changing Se steam pressure is established and n , p type conductivity is realized.

Key words: CuInSe_2 compound, inverted control