전해증착 Cu(In,Ga)Se₂ 박막의 Se가스 분위기 열처리

신수정 · 김명한[†]

충북대학교 신소재공학과

Annealing of Electrodeposited Cu(In,Ga)Se₂ Thin Films Under Se Gas Atmosphere

Sujung Shin and Myunghan Kim[†]

Department of Advanced Materials Engineering, Chungbuk National University,
Chungbuk, Cheongju 310, Korea

(2011년 7월 20일 접수 : 2011년 7월 29일 최종수정 : 2011년 8월 1일 채택)

Abstract Cu(In, Ga)Se₂ (CIGS) precursor films were electrodeposited on Mo/glass substrates in acidic solutions containing Cu²⁺, In³⁺, Ga³⁺, and Se⁴⁺ ions at -0.6 V (SCE) and pH 1.8. In order to induce recrystallization, the electrodeposited Cu_{1.00}In_{0.81}Ga_{0.09}Se_{2.08} (25.0 at.% Cu + 20.2 at.% In + 2.2 at.% Ga + 52.0 at.% Se) precursor films were annealed under a high Se gas atmosphere for 15, 30, 45, and 60 min, respectively, at 500°C. The Se amount in the film increased from 52 at.% to 62 at.%, whereas the In amount in the film decreased from 20.8 at.% to 9.1 at.% as the annealing time increased from 0 (as-deposited state) to 60 min. These results were attributed to the Se introduced from the furnace atmosphere and reacted with the In present in the precursor films, resulting in the formation of the volatile In₂Se. CIGS precursor grains with a cauliflower shape grew as larger grains with the CuSe₂ and/or Cu_{2-x}Se faceted phases as the annealing times increased. These faceted phases resulted in rough surface morphologies of the CIGS films. Furthermore, the CIGS layers were not dense because the empty spaces between the grains were not removed via annealing. Uniform thicknesses of the MoSe₂ layers occurred at the 45 and 60 min annealing time. This implies that there was a stable reaction between the Mo back electrode and the Se diffused through the CIGS film. The results obtained in the present research were sufficiently different from comparable studies where the recrystallization annealing was performed under an atmosphere of Ar gas only or a low Se gas pressure.

Key words CIGS, Se gas, annealing, MoSe₂.

1. 서 론

Cu(In,Ga)Se₂(CIGS) 태양전지는 Cu, In, Ga 및 Se의 4원소를 포함하는 황동광계 화합물 반도체로 광흡수계수가 매우 크고($>10^5 \text{ cm}^{-1}$), 조성 조절을 통한 넓은 범위의 에너지 갭을 이용 가능한 박막형 태양전지로 주목을 받고 있다.^{1,2)} CIGS태양전지 광흡수층의 제조에는 진공증발법, 스퍼터링법, 전해증착법, 스크린프린팅법 및 근접승화법 등 다양한 방법이 시도되어 왔으나,^{3,4)} 이중 진공증발법 및 전해증착법에 의해서 제조된 태양전지만이 10% 이상의 고효율 보이고 있다. 현재 해외에서는 CIGS계 태양전지 생산에 진공증발법이 주로 적용되고 있다. 그러나 이 방법은 대면적화의 어려움과 높은 공정비용의 문제점을 갖고 있어, 이에 비해 효율은 낮으나 비진공 및

상온에서 증착이 가능하여 공정비용이 낮고, 증착속도가 빠르며, 대면적화에 적합한 전해증착법이 해외 일부 기업체에서 적용 양산되고 있다. 전해증착법은 동일한 전해질로부터 한 단계(one step)로 CIGS광흡수층을 구성하는 모든 성분을 전해 증착시키는 원-스텝 전해증착(one-step electrodeposition)과 순차적으로 서로 다른 층을 증착하여 최종 목표층을 전착시키는 순차적 전해증착법(sequential electrodeposition)이 있다.⁵⁾ 이러한 전해증착은 상온에서 진행되기 때문에 증착된 CIGS박막은 결정화를 이루지 못한 상태에 있어 이 상태로는 태양전지로 사용할 수 없다. 그리하여, 전해증착에 의해 제조된 CIGS 전구체를 완전히 결정화시키기 위해서는 400-550°C의 고온에서 소정시간 열처리가 요구되는데, CIGS전구체내의 Se은 이러한 고온에서 쉽게 휘발하여 조성의 변화를 발생시킬 수 있다. Se가스 분위기 하에서의 열처리는 이러한 문제없이 CIGS전구체를 재결정화시킬 수 있을 뿐만 아니라, CIGS박막과 Mo후면전극사이에 낮은 저항

[†]Corresponding author
E-Mail : myunghan@chungbuk.ac.kr (M. Kim)

을 갖는 후면전극에 필수적인 MoSe_2 층을 형성시킬 수 있다.⁶⁾

CIGS전구체의 재결정 열처리시 전구체의 조성변화는 태양전지 효율의 감소로 이어질 수 있다. 본 연구에서는 CIGS전구체의 재결정 열처리에 따른 Se의 휘발을 억제하고자 Se가스 분위기 하에서 열처리를 실시하였다. 그러나 Se가스 분위기에서의 열처리가 CIGS박막내 Se의 감소를 제어하는 효과를 벗어나 CIGS박막내 Se함량을 증가시켜 효율에 악영향을 미칠 것임으로 열처리 조건에 따른 박막의 조성 및 조직을 분석하여 적정 열처리 조건을 조사하고자 하였다. 또한, CIGS박막과 Mo후면전극사이 에 균일한 두께의 MoSe_2 층을 형성시키고자 하였고, 이를 위한 최적 열처리 조건을 얻고자 하였다. 그리하여, 전해증착법에 의해 CIGS전구체 박막을 제조한 후, 열처리온도를 500°C 로 고정시킨 조건에서, Se가스 분위기에서 열처리 시간에 따른 CIGS박막의 조성, 결정구조, 미세조직 및 표면특성의 변화를 조사하였고, Ar가스 분위기 또는 비교적 낮은 Se가스 증기압 하에서 열처리한 이전의 연구와 비교 분석하였다.

2. 실험 방법

기판으로는 $10 \times 35 \times 0.4 \text{ mm}$ T의 soda-lime glass(GST사)가 사용되었고, 이 기판을 초음파 세척 및 건조 후, dc magnetron sputtering장치를 이용하여 약 $1 \mu\text{m}$ 두께의 폴리브덴 박막을 증착시켰다. 폴리브덴 타겟으로는 $50 \text{ mm dia} \times 1/2 \text{ mm t}$ 의 99.99%의 고순도 타겟이 사용되었다.

이 SLG/Mo기판 위에 CIGS광흡수층의 전해증착을 위해 potentiostat / galvanostat 장치(Princeton Applied Research사의 versaSTAT3)를 이용하여, Ag/AgCl칼로멜전극을 기준전극(reference electrode)으로, Pt전극을 상대전극(counter electrode)으로, Mo/SLG기판을 작업전극(working electrode)으로 하였다. 전해증착용 전해액 제조를 위해, D.I water를 비커에 담은 후 CuCl_2 , InCl_3 , InCl_3 , H_2SeO_3 의 시약을 각각 2.5 mM, 7 mM, 20 mM 및 8 mM의 몰농도로 계산하여 넣은 후 약 2시간 정도 교반하였고, 교반 후 pH를 조절하기 위하여 HCl을 첨가하였으며, HCl은 측정 스포이트로 소량씩을 떨어뜨리며 pH를 1.8로 하였다. 전해증착은 -0.6V 에서 45분간 하였으며, 증착 중에는 교반하지 않았고, 증착은 상온에서 이루어 졌다.

열처리는 tube furnace를 이용하였으며, 내부는 $6.5 \text{ cm dia} \times 88 \text{ cm}$ 의 석영튜브가 설치되어 있고, 외부는 온도와 압력을 조절할 수 있는 컨트롤 박스로 구성되어 있다. 본 연구에서는 Se의 증기압을 높이기 위해 기존의 석영튜브 내에, 별도의 소형 석영튜브($3.3 \text{ cm dia} \times 10 \text{ cm}$)를 제작하여 설치하였으며, 이 소형 석영튜브 내에 Se소스로서 Se

pellet(4 mm , $\geq 99.99\%$)과 전해 증착된 CIGS전구체 박막을 설치하였다. Se소스 용기에는 Se증기가 CIGS기판 쪽으로 이동할 수 있도록 carrier gas인 Ar이 유입 될 수 있는 스테인리스 튜브와 연결하였다.

열처리로는 로터리 펌프를 이용하여 $1 \times 10^{-3} \text{ torr}$ 으로 감압 후, Ar가스를 약 5분간 퍼지 해줌으로써 내부의 잔류가스를 제거하고 $1 \times 10^{-1} \text{ torr}$ 압력으로 고정하였다. 열처리는 500°C 에서, 15, 30, 45 및 60분간 하였으며, 열처리 후 갑작스런 냉각에 의해 CIGS박막에서 크랙이나 박리 현상이 나타나지 않도록 상온까지 로냉하였다.

CIGS 박막의 조성은 EPMA (Shimadzu 사의 EPMA-1600) 및 EDS (Hitachi 사의 S-2500C)장비를 이용하여 분석하였고, 박막의 미세조직 및 표면형상은 각각 FE-SEM (Carl Zeiss사의 Supra-60 모델) 및 AFM (Veeco사의 Dimension V), 그리고 박막의 결정구조는 XRD (Rigaku 상의 SmartLab)를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Se가스 분위기에서 열처리시간에 따른 CIGS 박막 조성의 변화

SLG/Mo기판위에 전해 증착된 CIGS박막의 조성은 25.0 at.%Cu + 20.2at.% In + 2.2at.% Ga + 52.0at.% Se($\text{Cu}_{1.00}\text{-In}_{0.81}\text{Ga}_{0.09}\text{Se}_{2.08}$)이었다. 이러한 조성은 이상적인 CIGS의 조성($\text{Cu}_1(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$)과 비교해 볼 때, Ga의 함량은 다소 낮으나 Cu 및 Se함량은 같거나 매우 근접해 있음을 알 수 있다. 이러한 전해증착 CIGS박막은 비정질 또는 약간 결정질 상태에 있게 되고, 이를 황동광(chalcopyrite) 결정구조를 갖는 CIGS박막으로 재결정화 시키기 위해서는 $400\sim 500^\circ\text{C}$ 의 온도에서 열처리가 요구되고, 이때 기화온도(684.9°C)가 낮은 Se이 휘발하여 조성의 변화를 유발한다. Se가스 분위기에서의 열처리는 CIGS박막내 Se의 휘발을

Fig. 1. The compositions of CIGS thin films with annealing time.

억제하면서 재결정화를 시킬 수 있을 뿐만 아니라 후면 Mo전극과 CIGS박막사이에 MoSe₂절연층을 생성시키는 부수적인 효과도 있다.

Fig. 1은 열처리시간에 따른 CIGS박막의 성분변화를 보여주고 있다. 열처리시간이 0분(전해증착 상태), 15분, 30분, 45분 및 60분으로 증가함에 따라 Cu함량은 24.9, 25.3, 26.4, 27.7 및 28.1at.%로 완만하게 증가하였고, Se함량은 52, 54.5, 55.4, 58.7 및 62.0at.%로 열처리시간이 30분까지는 완만히 증가하였으나 45분부터는 현저히 증가하였다. In과 Ga은 열처리시간에 따라 감소하였는데, In은 20.8, 18.1, 16.6, 12.3 및 9.1at.%로 비교적 큰 폭으로 감소하였으며, Ga은 2.2, 2.1, 1.5, 1.3 및 0.8at.%로 완만하게 감소하였다. 상기 결과로부터 열처리시간에 따른 Se과 In함량의 변화가 특히 큰 것을 알 수 있다. In함량의 변화를 Cu함량과의 상대적인 비 Cu/In의 변화로 살펴보면, 열처리 전 Cu/In의 비는 ~1.2 이나 열처리시간이 60분으로 증가하면 Cu/In의 비율이 2.8 까지 증가하게 되어 이상적인 CIGS박막에서의 비 1.0을 크게 벗어나게 된다. 그러나 CIGS전구체를 불활성가스 분위기 하에서 재결정 열처리 시, 이러한 In함량의 감소는 발생하지 않아, 상기의 재결정 열처리에 따른 In함량의 감소가 Se가스 분위기 하에서의 열처리에 따른 CIGS전구체내에 Se원소의 유입에 기인함을 알 수 있다. 즉, Se소스로서 열처리로에 장입된 Se pellet은 노의 온도가 상승함에 따라 Se증기로 기화되고, 이 Se가스는 CIGS박막내의 In과 반응하여 휘발성의 In₂Se화합물을 생성하여 제거된다. 이러한 반응은 열처리시간이 길수록 그리고 열처리온도가 높을수록 증가하게 되고, 이에 따라 CIGS박막내의 In함량은 크게 감소된다.^{7,8)}

Fig. 2. The XRD patterns of the CIGS thin films with annealing time. (a) as-deposited, (b) 15min, (c) 30min, (d) 45min and (e) 60min.

3.2 Se가스 분위기에서 열처리시간에 따른 CIGS 박막의 성장형상

Fig. 2는 500°C에서 열처리시간에 따른 CIGS박막의 결정성의 변화를 XRD를 통하여 분석한 결과이다. 전해증착 상태에서 CIGS박막은 우선 성장 면인 (112)면의 피크만이 매우 미약하게 나타나고 있을 뿐 다른 CIGS결정 피크들은 나타나지 않았다. 또한, 이차상인 Cu₂Se ($2\theta = 26.37^\circ$)상의 피크가 미세하게 검출되고 있는데, 이 피크는 열처리온도가 100°C부근에서 생성되는 In₃S₂와 반응하여 약 200°C이상의 온도에서 황동광구조의 CIGS결정을 형성하면서 더 이상 나타나지 않게 된다.⁹⁾

열처리시간 15분에서는 현저한 (112)의 주성장면과 (204)/(220), (312)/(116), (008)/(400), (332)/(316) 면의 CIGS피크들도 함께 나타나고 있다. 열처리시간 30분부터는 CuSe₂ ($2\theta = 51.76^\circ$)상의 피크가 나타나고 있으며 45분부터는 Cu_{2-x}Se상의 피크와 MoSe₂상의 피크가 나타나고 있다. 여기서, CuSe₂상은 열처리에 따른 다량의 Se이 CIGS전구체에 유입되어 나타나는 것으로, 재결정 열처리시, Se이 CIGS전구체에 유입되지 않는 일반 진공열처리나 또는 낮은 Se가스 압력 하에서 열처리 경우에는 발생되지 않는다.^{10,11)} Cu_{2-x}Se상의 피크는 전구체 박막내 Cu함량이 증가할수록 증가하는 것으로 보고되고 있는데,¹²⁾ 본 연구에서도 상기에 언급한 바와 같이 열처리 시 박막내 In이 Se과 반응하여 In₂Se화합물을 생성하여 제거되고, CIGS박막 내에서 상대적으로 함량이 증가된 Cu는 Se과 반응하여 Cu_{2-x}Se상을 생성하게 된다.

한편, 열처리 시간 45분부터는 MoSe₂상에 해당되는 (100)과 (110)면의 두 개의 피크($2\theta = 31.44, 55.96^\circ$)도 나타나는데, 이들은 MoSe₂상의 c-axis가 Mo과 평행으로 성장할 경우에 나타나는 피크이다.⁶⁾ MoSe₂상 피크는 열처리시간이 증가함에 따라서 피크의 강도가 현저히 증가하고 있는데, 이 MoSe₂상은 열처리 시 CIGS전구체에 흡수된 Se이 Mo후면전극 층까지 확산 Mo과 반응함으로써 생성되는 것으로 Mo층과 CIGS층 사이에 소정의 두께로 존재한다. 이러한 MoSe₂층은 Mo과 CIGS박막 사이의 준저항 전기접촉(quasi-ohmic electrical contact)을 형성하는데 필수적인 층으로써, 이는 고효율의 CIGS태양전지를 위한 낮은 저항을 가지는 후면 전극형성에 중요하다. 이때, MoSe₂층의 두께와 결정학적인 방향은 CIGS박막과 Mo후면전극 사이의 접착력 및 전기적인 성질에 영향을 준다. MoSe₂는 hcp 구조를 가지며, bcc구조의 Mo위에 형성된 판상 Se-Mo-Se는 c-axis를 따라서 반데르발스 결합을 하며, Se-Mo-Se판상 사이는 공유결합으로 이루어져 있다.⁶⁾ 특히 MoSe₂와 Mo의 접착력 측면에서 MoSe₂층의 c-axis가 Mo표면과 수직인 경우보다 평행으로 형성되는 경

Fig. 3. Plan-view SEM micrographs of the annealed CIGS thin films at 500°C. (a) as-deposited, (b) 15min, (c) 30min, (d) 45min and (e) 60min.

우 접착력이 더 증가 한다.

Fig. 3(a-e)은 열처리 시간에 따른 CIGS박막의 수평 단면 SEM조직사진이다. (a)는 증착상태에서의 CIGS전구체로, 위에서 바라본 꽃양배추(cauliflower) 모양의 입자들이 보이고 있고, 입자와 입자사이에는 많은 공간이 존재하고 있다. (b)는 500°C에서 15분 동안 열처리를 한 결과로 증착상태에서보다 입자들은 다소 커지고 있고, 입자와 입자사이 빈 공간은 증착상태에 비해 다소 감소하여, 열처리에 따른 입자간 확산이 발생되었음을 알 수 있다. 그러나 열처리 시간이 30(c), 45(d) 및 60분(e)으로 증가할 때, 꽃양배추 형상의 입자들의 크기는 증가하나, 여전히 입자와 입자간의 빈 공간은 채워지지 않은 상태로 남아 있다. 또한, 열처리 시간 30분에서부터 꽃양배추 형상의 입자위에 각면형상의 입자가 출현하기 시작하였고, 이러한 각면입자

의 양 및 크기는 열처리 시간이 증가함에 따라 증가하였다. 상기 결과는 전해 증착한 CI(G)S전구체를 Ar가스 분위기 또는 약한 Se증기압 하에서 재결정 열처리를 한 이전의 연구 결과^{10,11)}와 다르게 나타났다. 즉, 이전의 연구에서는 열처리온도가 증가함에 따라, 꽃양배추 형상의 CIGS전구체 입자는 상호간 빠르게 확산하여 입자와 입자 사이의 빈 공간을 남기지 않고 Mo후면 전극위에 균일한 두께로 존재하였고, 각면입자는 나타나지 않았다. 이전의 연구에서와 같이 확산에 의해 주도되는 CIGS전구체의 재결정에 대해, 본 연구에서는 Se증기압이 상대적으로 높은 조건에서 열처리를 하여 CIGS전구체에 유입된 다량의 Se이 입자들과 상호 반응하며 재결정이 진행되었기 때문이라 사료된다. 이러한 결과는 타 연구자의 결과에서도 확인된 바 있으며,¹³⁾ 열처리 시 Se증기압을

Fig. 4. Cross-sectional SEM micrographs of the annealed CIGS thin films at 500°C. (a) as-deposited, (b) 15min, (c) 30min, (d) 45min and (e) 60min.

조절함으로써 입자사이에 존재하는 공간 및 각면입자의 발생을 제어할 수 있다.

Fig. 4는 열처리시간에 따른 CIGS박막의 수직 단면 조직이다. 열처리 시간이 증가함에 따라 CIGS박막의 두께는 다소 감소하고 있으나, 그 감소 정도는 전해증착 시에 비해 두께가 약 50%정도 감소하는^{10,11)} 진공열처리 또는 낮은 Se증기압 하에서의 열처리에서 보다 훨씬 작았고, 열처리시간 45분(d) 및 60분(e)에서 각면의 상의 출현을 관찰할 수 있었다. 또한, 열처리시간이 45분 및 60분에서는 Mo후면 전극과 CIGS박막 사이에 전해증착 시에는 생성되지 않았던 비교적 균일한 두께의 층이 나타났는데, 이 층은 Fig. 2의 XRD분석에서 MoSe₂층임이 확인되었고, 이 MoSe₂층의 두께는 열처리시간 45분 및 60분에서 각각 평균 0.4 μm과 0.75 μm이었다.

Fig. 5는 500°C에서 60분 동안 열처리를 한 SEM조직으로, 꽃양배추 형상의 입자위에 보이는 각면상의 성분을 EDS로 분석하였다. 여기서 1부위는 각면상이 존재하지 않는 입자로 각면상이 존재하는 2부위와 화학조성을 비교하기 위해 선택하였다. 그리하여 1부위에서는 14.7at.%Cu, 28.9at.%In, 2.0at.%Ga 및 54.2at.%Se의 화학조성을 2부위에서는 25.9at.%Cu, 10.2at.%In, 0.3at.%Ga 및 63.6at.%Se 화학조성의 결과를 얻었다. 여기서 2부위의 각면상은 1부위에 비해 훨씬 큰 함량의 Se 및 Cu가 존재하는 것을 확인할 수 있고, 이러한 각면상의 출현에는 열처리로에서 CIGS전구체에 유입된 다량의 Se증기가 관련되어 있음을 알 수 있고, 이러한 각면상은 CuSe₂ 또는 Cu_{2-x}Se상으로 존재하는 것으로 사료된다.

Fig. 6은 열처리에 따른 표면형상 및 조도를 조사하기

Fig. 5. The SEM micrograph for EDS analysis at the matrix (point 1) and faceted particle (point 2) in the annealed CIGS film (a) and EDS spectra (b).

Fig. 6. AFM images of CIGS thin films with annealing time. (a) as deposited, (b) 15 min and (c) 30 min.

위한 AFM 이미지이다. 열처리시간 45분 및 60분에서는 표면이 너무 조대하여 AFM에 의한 측정이 불가능하였는데, 이러한 결과는 Fig. 3에서 볼 수 있는 바와 같이 조대한 꽃양배추 모양의 조직과 각면형상의 이차상의 출현에 기인된다. 여기서, 전해증착 상태(a)에서의 표면조도(Ra)는 126 nm이었고, 500°C에서 15분(b) 및 30분(c) 열처리한 CIGS박막의 표면조도(Ra)는 각각 87 nm 및 150 nm으로, 15분간 열처리 시는 표면조도가 증착상태에 비해 감소하나 열처리시간 30분에서는 증가하는 결과를 나타냈다. 이러한 결과는 전해 증착된 CIGS박막을 Ar가스 분위기 또는 낮은 Se증기압 하에서 열처리한 이전의 연구 결과^{10,11)}와 다르게 나타나고 있다. 즉, 이전의 연구에서는 재결정 열처리온도 (또는 열처리 시간)의 증가에 따라 비례하여 CIGS박막의 표면조도는 감소하며 평탄화되었고, 박막의 두께는 전해증착 상태에 비해 50%정도 감

소하였다. 이는 열처리에 따른 입자간 원소들의 확산이 활발하게 일어난 결과이다. 그러나 Se증기압이 상대적으로 높은 조건에서 열처리를 한 본 연구에서는 CIGS전구체의 입자간 확산과 아울러 CIGS전구체에 유입된 다량의 Se와 입자와의 상호반응에 의한 결정성장이 동시에 일어난 것이, Ar가스 분위기 또는 낮은 Se증기압 하에서 열처리한 이전의 연구와 다른 결과를 보이는 이유라 사료된다.

4. 결 론

전해증착시 25.0at.%Cu + 20.2at.% In + 2.2at.% Ga + 52.0 at.% Se 조성의 CIGS전구체는 열처리온도 500°C에서, 열처리시간이 0(증착상태), 15, 30, 45 및 60분으로 증가함에 따라 Se함량은 52at.%로부터 62at.%로 증가하나 In함량은 20.8at.%로부터 9.1at.%로 크게 감소한다. 또한, Mo

후면전극 위에서 성글게 성장한 증착상태에서의 꽃양배추 형상의 CIGS입자는 열처리에 따른 입자간의 원소들의 확산에 의해 두께가 감소하고, 평탄화 되는 대신에 주로 열처리 시 유입된 Se과 반응하여 성장하여 입자와 입자사이에는 증착상태부터 존재했던 많은 공극들이 그대로 존재하고 있으며 입자표면에는 각면의 CuSe₂ 또는 Cu_{2-x}Se상을 생성시켜 표면을 거칠게 하고 있다. 또한, CIGS박막과 Mo후면전극 사이에는 접착력 및 전기적인 성질에 영향을 MoSe₂층도 생성되고 있다. 이러한 결과는 CIGS전구체를 Ar 분위기 또는 낮은 Se가스 증기압 하에의 열처리 할 때와 판이하게 다른 결과를 보이는 것으로 큰 Se가스압 하에서의 열처리에 따른 과도한 양의 Se이 전해증착 CIGS전구체에 유입된 결과이다.

감사의 글

이 논문은 2011년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비 지원에 의해 연구되었음(This work was supported by the research grant of the Chungbuk National University in 2011).

참 고 문 헌

1. K. Bouabid, A. Ihlal, A. Manar, A. Outzourhit and E. L. Ameziane, *Thin Solid Films*, **488**, 62 (2005).
2. R. N. Bhattacharya, W. Batchelor, J. F. Hiltner and J. R. Sites, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 1431 (1999).
3. G. Voorwinden and M. Powalla, *Thin Solid Films*, **387**, 37 (2001).
4. C. Y. Su, W. H. Ho, H. C. Lin, C. Y. Nieh and S. C. Liang, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cell.*, **95**, 261 (2011).
5. D. Lincot, J. F. Guillemoles, S. Taunier, D. Guimard, J. Sicx-Kurdi, A. Chaumont, O. Roussel, O. Ramdani, C. Hubert, J. P. Fauvarque, N. Bodereau, L. Parissi, P. Panheleux, P. Fanouillere, N. Naghavi, P. P. Grand, M. Benfarah, P. Mogensen and O. Kerrec, *Sol. Energ.*, **77**, 725 (2004).
6. D. Abou-Ras, G. Kostorz, D. Bremaud, M. Kälin, F. V. Kurdesau, A. N. Tiwari and M. Döbeli, *Thin Solid Films*, **480-481**, 433 (2005).
7. S. J. Ahn, C. W. Kim, J. H. Yun, J. Gawik, S. Jeong, B. H. Ryu and K. H. Yoon, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 8108 (2010).
8. A. C. Rastogi, K. S. Balakrishnan, R. K. Sharma and K. Jain, *Thin Solid Films*, **357**, 179 (1999).
9. J. L. Xu, X. F. Yao and J. Y. Feng, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cell.*, **73**, 203 (2002).
10. J. Gho and M. Kim, *Kor. J. Mater. Res.*, **20**(1), 12 (2010) (in Korean).
11. S. Chae, S. Shin, J. Choi and M. Kim, *Kor. J. Mater. Res.*, **20**(12), 661 (2010) (in Korean).
12. F. O. Adurodiya, S. K. Kim, S. D. Kim, J. S. Song, K. H. Yoon and B. T. Ahn, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cell.*, **55**, 225 (1998).
13. F. Jiang and J. Feng, *Thin Solid Films*, **515**, 1950 (2006).