

# Berkovich 압자와 Cube-corner 및 Conical shape 압자를 이용해서 얻은 Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> 광흡수층 박막의 탄성계수 및 경도의 불일치에 대한 고찰

강여진<sup>1</sup> · 박원정<sup>1</sup> · 장마오<sup>1</sup> · 유다영<sup>1</sup> · 이동윤<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup>부산대학교 나노융합기술학과  
<sup>2</sup>부산대학교 나노에너지공학과

## Discrepancies in Nanoindentation Hardness and Modulus with a Berkovich, a Cube-corner, and a Conical Tip in a Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Light-Absorption Layer

Yeojin Kang<sup>1</sup>, Wonjung Park<sup>1</sup>, Mao Zhang<sup>1</sup>, Dayoung Yoo<sup>1</sup>, and Dongyun Lee<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Nano Fusion Technology, Pusan National University, Busan 46241, Republic of Korea

<sup>2</sup>Department of Nanoenergy Engineering, Pusan National University, Busan 46241, Republic of Korea

**Abstract:** In this study, we tried to understand the difference in the mechanical properties (elastic modulus, E & hardness, H) values of CIGS compound semiconductors measured using the Berkovich indenter and the sharper cube corner and conical indenter. Adopted continuous stiffness measurement technique to characterize it along with the indentation depth. The depth was up to 1000 nm, and E and H values were obtained according to the depth. The projected contact area of the cube edge and the conical indenter was calculated assuming the two indenters had an ideal shape. In the case of the Berkovich indenter, which is the subject of comparison, both calculated values assuming an ideal shape and experimental values were used. Cube-corner and conical tip showed lower load at the same depth of 1000 nm compared to Berkovich indenter. This means that the same depth of indentation was achieved even at a low load, which could affect the value of the mechanical properties of the thin film. The cube-corner tip and the conical tip have a sharp shape with a projected contact area about 6 times smaller than that of the Berkovich tip. It was observed that not only the effect of grain boundaries of the microstructure of the CIGS thin film, but also the effect of reflecting the characteristics of the Mo substrate had a significant effect on the mechanical properties of the CIGS thin film.

(Received 19 August, 2022; Accepted 19 September, 2022)

**Keywords:** semiconducting compounds, CIGS, mechanical behavior, nanoindentation

## 1. INTRODUCTION

화합물 반도체 기반 박막은 두께 대비 태양광 흡수율이 우수하여 태양전지, 태양에너지 기반 물 분해 등에 많이 응용되고 있다. 또한, 다양한 밴드갭을 가진 화합물 반도체는 물질의 양을 조절함으로써 밴드갭 조절이 용이하여 각종 센서를 비롯한 다양한 전자 소자 분야에 응용이 될 수 있기 때문에 많은 연구가 진행되고 있다. 대표적인 화합물 반도체로는 GaAs, GaN, Sb<sub>2</sub>(S,Se)<sub>3</sub>, SnS, Ag<sub>2</sub>S, Cu<sub>2</sub>S

등 많은 2원계 화합물이 있으며 Cu-(In,Ga)-Se/S (CIGS) 계와 In과 Ga를 비교적 경제적인 원소로 바꾼 Cu-(Zn,Sn)-S/Se (CZTS)계와 같은 Cu 기반의 3,4원계 화합물 반도체 등이 있다 [1]. 최근 '지속가능성'에 대한 화두가 대두되면서 재료 분야에서도 경제적이며 환경친화적인 원소와 공정을 가지며 공학적으로 의미있는 가능성을 유지하는 재료의 연구가 주목받고 있다. 또한, 유연 전자 소자에 대한 요구도 커지고 있다. 따라서, 지속가능하면서 유연 소자 응용이 가능한 화합물 반도체 박막에 대한 연구 역시 필요하며 중요한 연구 주제로 판단된다 [2]. 유연 소자의 개발을 위해서는 유연 소자를 구성하는 기판과 박막 물질 각각의 물리적 특성, 외부 하중에 대한 기계적 거동, 박막과 기판의 결합력이 미치는 영향 등에 대한 분석도 필요하

- 강여진·박원정: 석사과정, 장마오: 박사과정, 유다영: 박사후연구원, 이동윤: 교수  
\*Corresponding Author: Dongyun Lee

[Tel: +82-51-510-6120, E-mail: dlee@pusan.ac.kr]

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

다. 이를 위해서는 우선적으로 탄성계수, 경도 등과 같은 박막의 기본적인 기계적 특성 측정이 필요하다 [3].

박막의 경우 대부분이 기관과 이중접합을 하고 있는 형태이며 박막의 기계적 특성에 기관의 연관성을 배제하기가 쉽지 않기 때문에 기계적 특성 분석에 한계가 있다. 박막의 기계적 특성 분석에는 다양한 방법이 있지만, 대부분 복잡한 공정을 거쳐야만 실험에 필요한 시편을 만들 수 있는 단점이 있다. 이에 비해 나노인덴테이션 기법은 압입 tip을 이용해서 제조된 박막을 복잡한 후공정 없이 그대로 측정할 수 있다는 큰 장점이 있다. 앞서 언급한 대로 박막의 특성이 기관의 특성에 많은 영향을 받게 되는 현상을 배제하는 것이 중요한 문제이다.

일반적으로 불리는 나노인덴테이션은 영문으로 *depth-sensing indentation* 또는 *instrumented indentation*으로 명명되며 우리말로로는 계장화 압입시험기로 불린다. 계장화(計裝化, instrumentation)의 사전적 의미는 분석장치, 계측장치 등 여러 가지 장치를 모아서 자동화 시스템에 적절히 배치하는 것 정도로 이해할 수 있는데, 비슷한 의미로 기기화(機器化) 또는 장치화(裝置化) 등의 표현도 가능할 것으로 생각된다 [4]. 나노인덴테이션은 일반적으로 벌크 및 박막 재료의 경도 (Hardness, H) 및 탄성계수 (Elastic modulus, E)를 측정하는데 주로 사용되며 3면 피라미드 다이아몬드 tip인 Berkovich tip이 많이 사용된다. Berkovich tip 외에도 Vickers, Cube-corner, Cone, Sphere, 또는 Flat-punch 형태의 tip도 필요에 따라서 재료의 특성을 평가하기 위하여 사용되고 있다.

각각의 인덴터 tip으로 측정한 결과 사이의 관계를 이해하는 것은 의미있는 연구로 판단된다. N. Sakharova 등은 [5] 3차원 수치 시뮬레이션 기법을 이용하여 Berkovich, Vickers 및 Conical tip을 이용한 인덴테이션 결과를 비교 분석하였다. 일반적으로 벌크 재료에서는 잔류 압입 깊이 ( $h_f$ )와 최대 하중에서의 압입 깊이( $h_{max}$ ) 사이의 비율이  $0.20 < h_f/h_{max} < 0.98$  범위에서 인덴테이션 결과를 비교한다. N. Sakharova 등은 벌크 재료와 박막 재료 등 2가지 물질을 가정하고 연구를 하였는데, 벌크 재료에서는 세 종류의 인덴터 팁으로 실험한 결과에 큰 차이를 나타내지 않는다고 보고하였다. 특히  $h_f/h_{max}$  비율이 큰 재료의 경우 (일반적으로 hardness가 높지 않은 재료)는 인덴터 tip의 종류에 따른 차이점이 크지 않은 것으로 관찰되었다. 박막 재료의 경우 박막 재료와 기관의 특성이 고려되어야 하며 소성 변형을 분포가 인덴터 tip의 종류에 따라 다르고 이는 재료의 기계적 특성에 영향을 미치기 때문에 인덴테이션 기법을 이용하여 재료의 기계적 거동을 평가할 때 고려되

어야 하는 부분이다 [5,6].

본 연구에서는 현재 광흡수율이 우수하고 상대적으로 제조 방법이 잘 정립되어 박막형 화합물 반도체 중에서는 가장 높은 광변환 효율을 보이고 있는 CIGS 화합물 반도체의 기계적 특성을 나노인덴테이션 기법을 이용하여 분석하였다. 다양한 형상의 나노인덴터의 tip을 이용하여 분석함으로써 화합물 반도체 박막의 기계적 거동을 보다 근원적으로 분석하고 기관의 영향을 해석하여 박막 고유의 특성을 알아보고자 하였다. 인덴터 tip의 형태에 따라 재료에 가해지는 하중이 다르기 때문에 재료의 기계적 거동에 의미있는 변화를 관찰 할 수 있고 이를 통해 본 연구에서 사용된 CIGS 박막의 기계적 특성을 더 깊이 이해하고자 하였다. 현재까지 화합물 반도체 박막에 대한 기계적 특성 연구는 많이 이루어지지 않았기 때문에 본 연구가 새로운 정보를 제공할 수 있을 것으로 판단된다.

## 2. EXPERIMENTAL

본 연구에서 사용된 CIGS 박막은 co-sputtering 시스템을 사용하여 Mo 코팅된 소다석회 기관에 성장된 것으로 본 연구진이 발표한 연구 결과에 (D. Yoo 등 [6]) 사용된 CIGS 박막을 사용하였으며 CIGS 박막 제조에 대한 실험 방법에 대해서도 참고문헌 [7]에 설명되어 있다.

제조한 CIGS 박막의 기계적 물성은 nanoindentation system (Nanoindenter<sup>®</sup> G200, KLA Co., USA)을 이용하여 측정하였으며, 시스템 사양은 최대하중 500 mN, 하중분해능 50 nN, 하중프레임 강성  $\sim 5 \times 10^6$  N/m, 최대 압입 깊이 500  $\mu\text{m}$ , 깊이 분해능 0.01 nm이다 [8]. 이전 연구에서는 전통적인 Vickers tip과 동일한 면적 대 깊이 비율을 갖는 3면 피라미드 다이아몬드 tip인 Berkovich tip (65.3°의 중심선 대면 각도)이 사용되었는데 본 연구에서는 Berkovich tip과 함께 나노인덴터 실험에서 자주 사용되는 Cube-corner tip (3면 피라미드로 35.26°의 중심선 대면 각을 갖는 압자)와 Cone 모양의 tip을 사용하였다.

나노압입 실험은 각각의 tip별로 25회씩 실시하였고, 기계적 물성은 실험의 평균값으로 하였다. Cube-corner 및 conical 다이아몬드 tip으로 0.01 s<sup>-1</sup>의 인덴테이션 변형률로 최대 1000 nm 깊이까지 continuous stiffness measurement (CSM) 기술 [9]을 적용하여 시편에 압입하여 깊이에 따른 E와 H 값을 얻었다. 각 테스트는 thermal drift가 0.01 nm/s까지 안정화 되었을 때 수행하였다. 또한, cube-corner tip과 conical tip의 경우 인덴터 tip의 투영 접촉 면적은 tip의 모양이 이상적인 형상이라고

간주하고 계산한 값을 사용하였다 [10].

박막의 elastic modulus (E)와 hardness (H)는 압입 곡선에서 구하였다 [11,12]. E와 H는 conical indenter tip에 적합한 Sneddon stiffness 식을 이용하여 계산하였다 [13]. 다양한 모양의 인덴터 tip을 사용하여 방정식에 수정 계수 ( $\beta$ )를 곱하게 된다.

$$S = \frac{dp}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_{eff} \sqrt{A_c} \quad (1)$$

$$E_{eff} = \frac{1}{\beta} \frac{\sqrt{\pi} S}{2 \sqrt{A_c}} \quad (2)$$

여기서 S는 최대 압입 하중에서 곡선의 기울기를 의미하며 인덴터 tip 모양의 수정 계수  $\beta$ 는 대략  $1.05 \pm 0.05$  정도의 범위로 알려져 있는데 본 연구에서는 1.05로 하여 계산하였다.  $E_{eff}$ 는 박막의 elastic modulus( $E_s$ ), Indenter tip의 elastic modulus( $E_i$ ) 및 박막의 elastic modulus는 다음 방정식을 사용하여 얻을 수 있다.

$$\frac{1}{E_{eff}} = \frac{(1-\nu_s^2)}{E_s} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \quad (3)$$

여기서  $\nu_s$ 는 시편의 Poisson 비율이고  $\nu_i$ 는 Indenter tip의

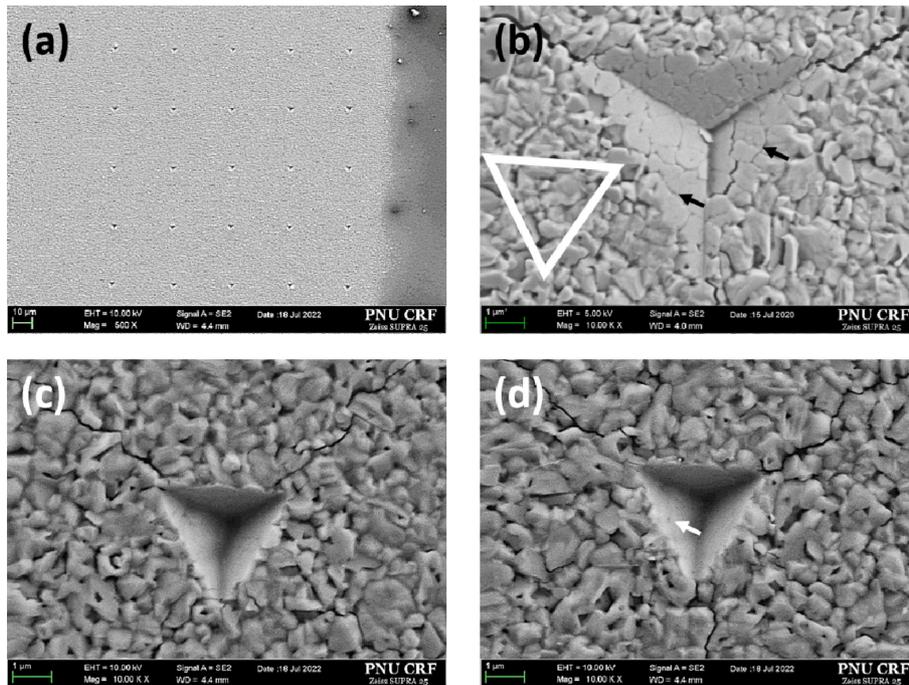
Poisson 비이다.  $E_i$  및  $\nu_i$ 는 각각 1141 GPa 및 0.07이다.

투영된 접촉 면적 (projected contact area),  $A_c$ 는 접촉 깊이  $h_c$  함수에서 얻을 수 있다.  $h_c$ 는 참고문헌 [12]의 Fig. 19에서 보여주는 인덴테이션 압흔의 개략도에서 전체 변위( $h_{max}$ )와 탄성 변형( $h_s$ )의 차이를 나타내며 아래와 같이 표현할 수 있다.

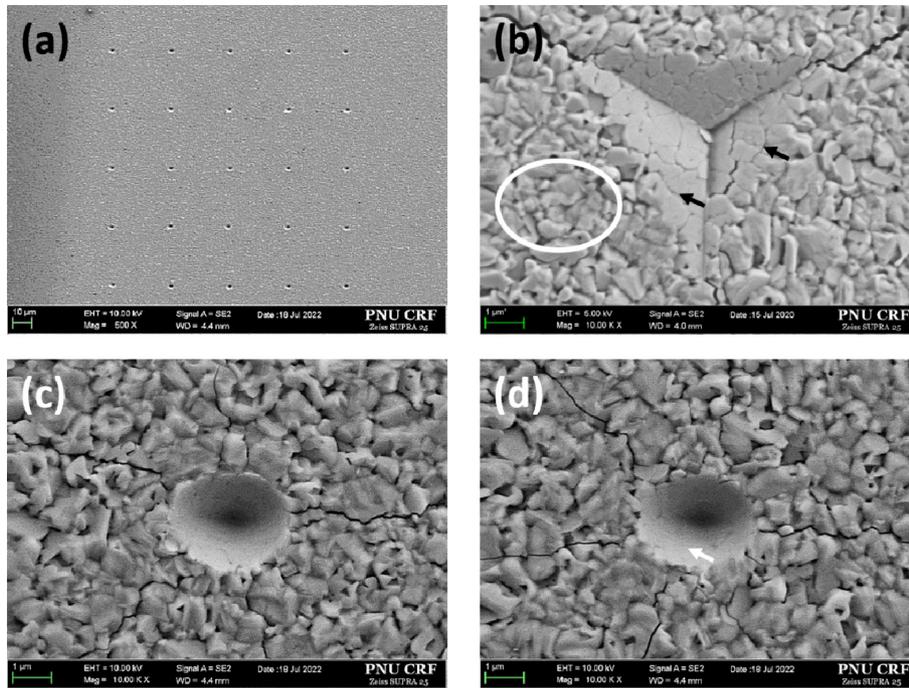
$$h_c = h_{max} - h_s = h_{max} - \epsilon \frac{P}{S} \quad (4)$$

$$A_c = 3\sqrt{3}h_c^2 \tan^2 \theta \text{ for 3-side pyramid tip \&} \\ A_c = \pi h_c^2 \tan^2 \alpha \text{ for conical tip} \quad (5)$$

식 (4)에서 형상 계수( $\epsilon$ )는 3면 피라미드 인덴터 tip (Berkovich, Cube-corner)과 conical tip의 경우 각각 0.75, 0.72 [10,14]으로 계산하였다. 식 (5)에서 각 (angle)  $\theta$ 와  $\alpha$ 는 각각의 semi-angle을 의미하며 Berkovich tip은  $65.27^\circ$ , Cube-corner tip은  $35.26^\circ$ , 그리고 본 연구에서 사용한 Conical tip ( $\phi = 1 \mu\text{m}$ )의 경우는  $44.75^\circ$ 의 semi-angle을 갖는 tip을 사용하였다. 각각의 tip의 압흔은 주사 전자현미경 (SEM)으로 관찰하였으며 Berkovich tip의 압흔과 비교 분석하였다.



**Fig. 1.** SEM images of indents with Cube-corner tip to a depth of 1000 nm on the CIGS films: (a) full image of 25 indents; (b) an indent with Berkovich tip for comparison (a white triangle indicates the size of the Cube-corner tip); (c) and (d) representative images of indents with Cube-corner tip.



**Fig. 2.** SEM images of indents with Conical tip ( $\phi = 1 \mu\text{m}$ ) to a depth of 1000 nm on the CIGS films: (a) full image of 25 indents; (b) an indent with Berkovich tip for comparison (a white circle indicates the size of the Conical tip); (c) and (d) representative images of indents with Conical tip.

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

Cube-corner tip과 conical tip의 압흔 이미지를 주사전 자현미경으로 관찰하였으며 인덴테이션 실험에서 가장 대표적인 압흔 이미지를 각각 Fig. 1과 Fig. 2에 나타내었다. Berkovich tip의 압흔과의 비교를 위해서 각각의 그림에 Berkovich tip의 압흔 이미지도 같이 첨부하였다 (Fig. 1(b)와 Fig. 2(b)). Fig. 1(a)와 Fig. 2(a)는 25개 압흔 전체를 보여주며 이 중에서 대표적인 압흔의 고배율 이미지를 Fig. 1 & 2의 (c)-(e)에 나타내었다. Berkovich tip을 이용한 CIGS 박막의 기계적 특성 측정 연구 (본 연구진의 이전 연구 결과 [7])에서는 박막의 균열 등으로 인하여 균열이 일어나기 시작하는 단계를 박막의 기계적 특성을 더 잘 반영하는 것으로 판단하여 500 nm 깊이로 인덴테이션을 실시한 실험값을 취하였다. 본 연구에서 cube-corner tip과 conical tip의 경우 균열 발생 지점을 특정하기 어려웠으며 (loading-unloading 곡선의 전 구간에서 곡선상에 나타나는 특이점은 관찰되지 않음, Fig. 3 참고) 박막의 파괴 특성을 측정하고자 하는 목적이 아니었기 때문에 1000 nm 깊이로 실험을 진행하였고 그 값을 Berkovich tip을 이용한 결과와 비교 분석하였다.

Fig. 1(b)와 2(b) 내부에 표시된 흰색 삼각형과 원형은

각각 cube-corner tip과 conical tip의 압흔 크기와 Berkovich tip의 압흔 크기를 비교하기 위해서 그린 것인데 압흔의 크기가 Berkovich tip에 비해 현저히 작은 것을 알 수 있다. 각 인덴터 tip의  $A_c$ 는 이상적인 기하학적 형태로 가정하고 제조사의 정보 및 측정된  $h_c$ 를 바탕으로 계산하였는데, 계산된 Berkovich tip의  $A_c$ 가 다른 두 인덴터 tip의  $A_c$ 에 비해 약 6배 이상 크다는 것을 알 수 있다. 각각의 인덴터 tip의 투영 접촉 면적은 Appendix에서 볼 수 있으며 각 면적은 cube-corner tip:  $2.34 \times 10^{-12} \text{ m}^2$ ; conical tip:  $2.69 \times 10^{-12} \text{ m}^2$ ; Berkovich tip:  $1.81 \times 10^{-11} \text{ m}^2$ 로 계산되었다. 이를 기준으로 하여 1000 nm 깊이로 누른 후 최종 unloading 구간에서 cube-corner tip과 conical tip을 사용하였을 때 H와 E가 각각 10.40 GPa/131.42 GPa, 9.36 GPa/124.0 GPa로 Berkovich tip을 이용하여 측정된 값 (H와 E가 각각 3.82 GPa/68.04 GPa)에 비해 2배 가량 높다는 것을 알 수 있다.

#### 3.1 Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> 광흡수층 박막의 탄성계수 및 경도의 불일치

위에서 언급한 것과 같이 1000 nm 깊이로 압입한 결과를 바탕으로 세 가지 인덴터 tip이 나타내는 차이를 비교하였다. Fig. 1과 Fig. 2의 SEM 이미지에서 cube-corner

tip과 conical tip 주위로 균열이 관찰되며 conical tip의 경우는 압흔 주위로 여러 갈래의 균열을 관찰할 수 있다. 따라서 약간의 정도의 차이는 있지만 세 가지 인덴터 tip은 거의 같은 조건 하에서 압입 실험이 이루어졌다고 판단할 수 있는데 실제 실험 결과에서는 오차범위 이상의 차이가 나는 것을 알 수 있다. (Note: 나노인덴테이션 실험 과정 중에 발생하는 균열이 CIGS 박막의 elastic modulus와 hardness 값에 미치는 영향은 크지 않다고 판단된다. J. Wang [15] 등에 의하면 취성이 큰 세라믹 재료의 인덴테이션 실험 과정에서 “pop-in” 현상이 발생하면 재료의 hardness 값에 영향을 준다고 보고하였다. 본 연구에서는 “pop-in” 현상은 관찰되지 않았다.)

T. Chudoba 등은 8종류의 벌크 물질을 Berkovich tip과 cube-corner tip을 이용하여 압입 실험을 진행하였고, 이 두 종류의 압입자에 의해 얻어진 elastic modulus와 hardness의 차이에 대해서 비교 분석하였다 [16]. T. Chudoba 등에 의하면 loading-unloading 곡선에서 stiffness를 결정하는 unloading 부분을 전체 unloading 곡선의 어느 범위로 하느냐에 따라 값에 약간의 오차가 발생하는데 Berkovich tip의 경우는 거의 변화가 없이 상대적으로 안정한 값을 보이는 반면에 cube-corner tip의 경우는 큰 오차를 나타내는 것으로 보고하였다. 일반적으로 80% 정도를 fit range로 권장하지만 cube-corner tip과 같이 더 뾰족한 tip의 경우 T. Chudoba 등은 50% 이내를 권유하고 있다. 본 연구에서는 Berkovich tip과의 비교를 위해서 일반적으로 권장하는 80~90%의 fit range로 값을 측정하였다. S. Sagadevan 등의 연구 결과 [6]와 T. Chudoba 등의 연구 결과 [16] 및 다른 종류의 인덴터 tip을 이용한 기계적 물성 측정 연구에서 [17,18] 일정 부분 차이는 있으나 인덴터 tip의 종류가 다르더라도 측정된 물질의 기계적 물성은 거의 비슷하게 측정된다고 보고하였다. 그러나,

본 연구에서 측정된 CIGS 박막의 경우 cube-corner/conical tip을 이용한 측정 결과가 Berkovich tip과 비교해서 상당한 차이를 보이는 결과를 얻었다.

CIGS 박막의 경우 SEM 이미지에서 보는 바와 같이 미세구조가 결정립계가 선명하게 드러난 형태로 이루어져 있다. 결정립계의 결합력이 그다지 크지 않을 수 있고 Berkovich tip과 같이 상대적으로 넓은 부위를 누르게 되면 다양한 결정립 계면이 인덴터 tip과 박막의 접촉면에 노출되면서 하중을 받는 상황에 놓이게 될 것이다. 이에 비해 cube-corner tip이나 conical tip의 경우 투영 접촉면적이 6배 이상 작기 때문에 비교적 적은 수의 결정립 계면이 하중에 노출될 것이고 이는 CIGS 박막의 기계적 특성을 평가하는데 차이를 보일 것으로 추측할 수 있다. Figs. 1(b)와 1(d)에 표시한 화살표는 압흔 내부에 있는 미세조직에서 볼 수 있는 결정립계를 표시한 것이다. Berkovich tip의 압흔 (Fig. 1(b))에는 압입 시험 이후에도 결정립계가 잘 보이는 반면에 cube-corner tip의 압흔에서는 결정립계를 확인하기가 쉽지 않다. 결정립계가 미치는 영향을 잘 반영한 반면에 cube-corner tip과 conical tip의 경우 이러한 영향이 훨씬 덜 반영됐다고 볼 수 있으며 이는 elastic modulus가 훨씬 더 높게 측정되게 된 원인일 것으로 보인다. Hardness의 경우 소성 변형 영역이 충분히 형성되고  $A_c$ 를 측정하는데 많은 오류를 발생시킬 정도의 pile-up이나 sink-in 등의 미세 구조적 변형과 같은 내부적 영향과 substrate effect와 같은 재료 외부적 영향이 적어야 비교적 정확한 값을 도출할 수 있다. 그러나, pile-up과 같은 변형이 일어나지 않은 것으로 관찰되더라도 불구하고 높은 hardness 값을 보인다 (pile-up이 일어났다면  $A_c$ 가 실제보다 작게 인식되기 때문에 hardness 값이 높아짐). 본 연구의 경우는 substrate effect와 같은 외부적 요인에 의해서 hardness 값이 압입 깊이에 따라 지속적으로 증가하는

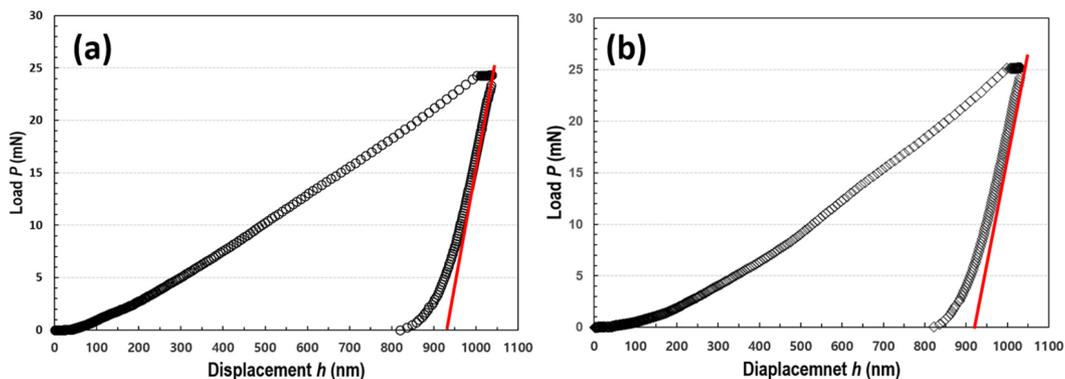
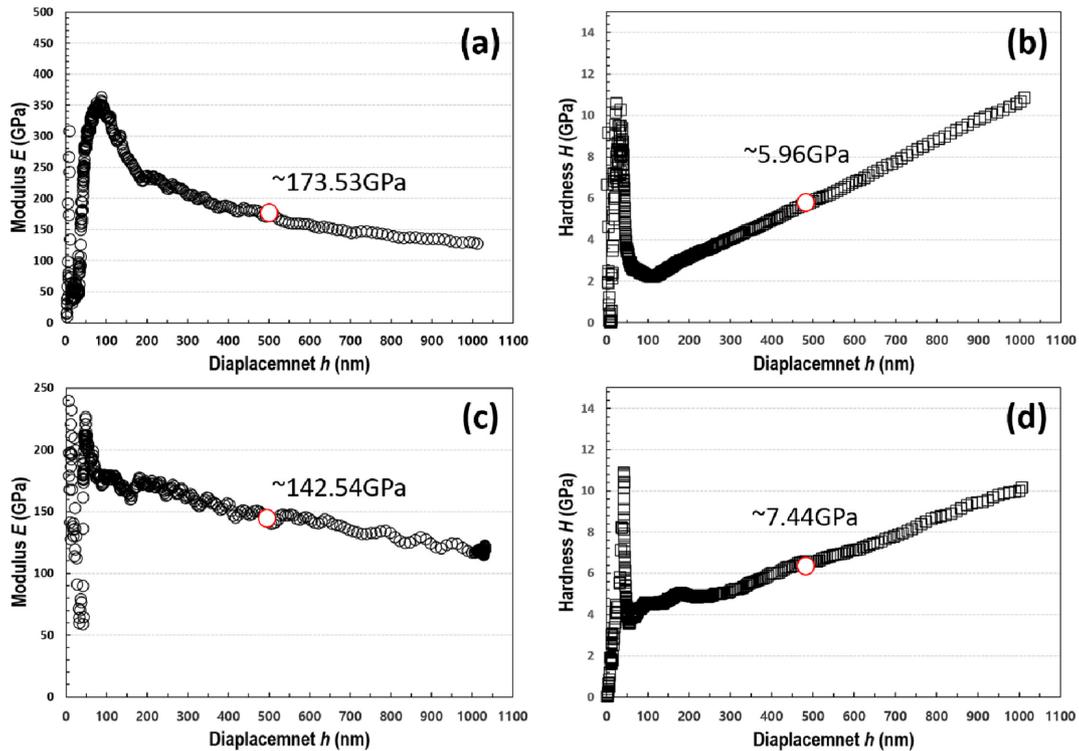


Fig. 3. Representative load-displacement (L-D) curves of nanoindentation results of the close-spaced sublimated CIGS films indented with (a) Cube-corner indentation tip; (b) Conical indentation tip ( $\phi = 1 \mu\text{m}$ ,  $\theta = 44.75^\circ$ ).



**Fig. 4.** Representative curves of Young's modulus and Hardness with indentation depth the close-spaced sublimated CIGS films indented with (a) & (b) Cube-Corner indentation tip; (c) & (d) Conical indentation tip ( $\phi = 1 \mu\text{m}$ ,  $\theta = 44.75^\circ$ ). Red circles indicate the Young's modulus and Hardness of the CIGS films at the indentation depth of 500 nm.

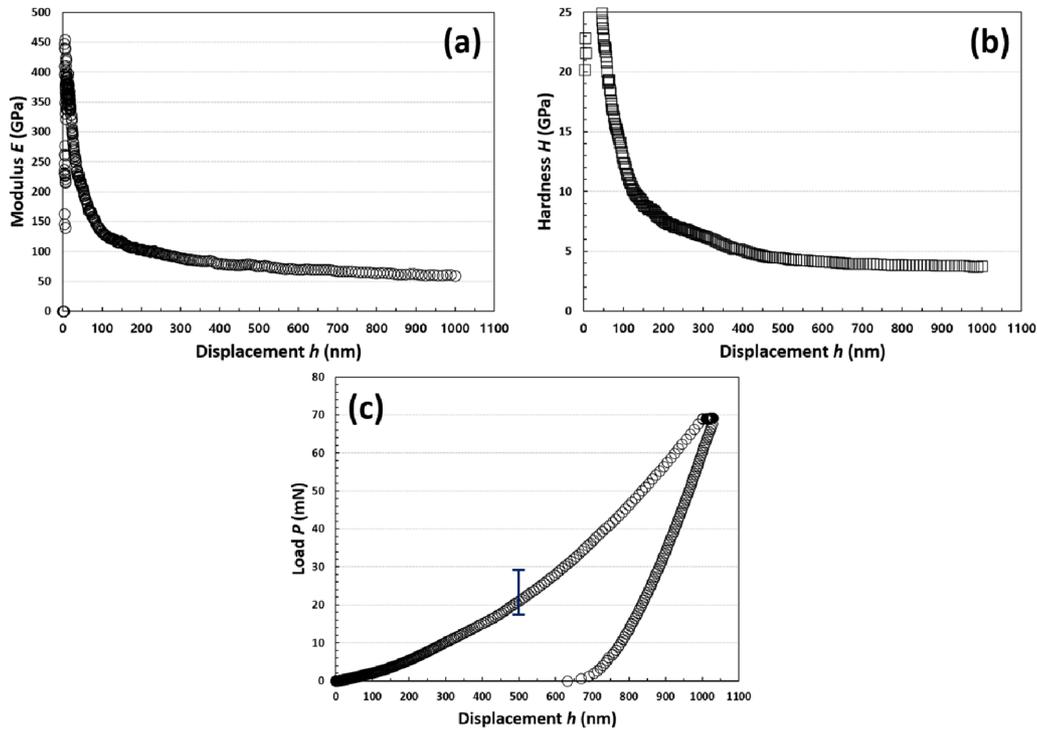
것이 더 클 것으로 판단된다. 결정립계가 명확히 구별되는 미세구조에 뾰족한 인텐터 tip에 의한 집중적인 하중은 소성 변형 영역을 좁고 깊게 형성하게 되며 이로 인한 substrate effect가 보다 지배적으로 작용할 것으로 판단된다.

또한, cube-corner tip과 conical tip의 load-displacement curve를 보면 Berkovich tip을 사용하였을 때와 비교해서 훨씬 균일하고 일정한 값을 가지는 것을 관찰할 수 있다 (Fig. 5). 이는 인텐터 tip과 CIGS 박막과의 접촉면의 균일성과 관계된 것으로 균질성이 뛰어난 박막이나 벌크 재료의 경우에 deviation이 크지 않다. 그러나 Berkovich tip의 경우 다수의 결정립계에 대한 압입으로 인하여 deviation이 크게 관찰되었다고 판단된다.

본 연구에서 사용한 나노인텐터는 CSM (continuous stiffness measurement) 기능을 가진 장비로서 깊이별로 E와 H 값을 얻을 수 있다. Cube-corner tip과 conical tip의 contact area를 위에서 언급한 방법으로 구하여 압입 깊이별로 그래프로 나타내면 Berkovich tip으로 실험했을 때와는 상이한 형태를 보임을 알 수 있다 (비교 Fig. 4 & Fig. 5). 특히, Hardness 값의 경우 초기값을 제외하면 압입 깊이에 따라 연속적으로 상승하는 것을 알 수 있는데

이는 substrate effect가 Berkovich tip의 경우에 비해서 더 확연하게 나타나기 때문일 것으로 판단된다. 또한, T. Chudoba 등은 그들의 연구 결과에서 hardness의 경우 특히 세라믹 물질에서 차이를 많이 보였는데 이는 재료에 심한 균열이 발생하거나 또는 탄성이 매우 큰 물질의 경우 소성 변형 구간이 적절하게 형성되지 않을 수 있는데 이 경우 적절한 hardness 값을 얻기가 어려울 수 있다. Figs. 1과 2에서 보는 바와 같이 균열이 Berkovich tip에 의한 것보다 훨씬 더 많이, 길게 형성된 것을 알 수 있다.

T. Chudoba 등 인텐터 tip 모양이 재료의 기계적 특성 측정에 미치는 영향에 대한 연구는 대부분 벌크 물질이나 균질한 미세구조를 가지는 재료를 기반으로 하기 때문에 [5,16-19] 본 연구와 직접적으로 비교할 수는 없지만 많은 부분에서 참고할 수 있다. Elastic modulus는 cube-corner tip의 결과와 Berkovich tip으로 얻은 결과가 비교적 일치하지만, hardness의 경우는 둘 사이의 오차가 상당히 크게 나타나는 것으로 보고하였다. 본 연구는 박막 형태의 물질 이면서 미세구조도 앞서 설명한 바와 같이 결정립계가 명확하게 드러난 구조이기 때문에 뾰족한 tip의 경우 그 값에 많은 차이가 날 수 있을 것으로 예상되었고 실제로도 비슷한 결과를 보여주고 있다.



**Fig. 5.** Nanoindentation results of the close-spaced sublimated CIGS films with a Berkovich tip: (a) and (b) are the elastic modulus and hardness of the film, respectively. (c) Representative load-displacement (L-D) curves - Error bars show the non-uniformity of the loading curve.

#### 4. CONCLUSIONS

Co-sputtering 시스템을 사용하여 Mo 코팅된 소다석회 기판에 기화 증착법으로 성장시킨 CIGS 박막에 대한 나노 인덴테이션 연구에서 나노인덴터의 tip을 일반적으로 많이 사용되는 Berkovich tip 이외에 cube-corner tip과 conical tip을 사용하여 기계적 특성을 측정하였다. 인덴터 tip의 기하학적인 차이가 CIGS 박막의 기계적 특성 측정에 미치는 영향에 대해 3가지 인덴터 tip의 결과를 비교 분석하였다.

Cube-corner tip과 conical tip은 Berkovich tip에 비해 투영 접촉 면적이 6배 가량 작고 뾰족한 형태를 가지기 때문에 본 연구에서 사용한 CIGS 화합물 박막과 같이 결정립계가 선명하게 드러나고 비교적 얇고 취성이 큰 박막의 경우에는 결정립계 및 substrate effect가 박막의 기계적 특성에 많은 영향을 미치는 것으로 관찰되었다. Cube-corner tip이나 conical tip과 같이 뾰족한 인덴터 tip은 소성 변형 영역이 충분히 형성되고 균일성이 큰 재료의 경우에 사용하여 재료의 기계적 특성을 측정하거나 균열 등 파괴인성을 측정하는 등 특수한 성질을 알고자 할 때 사용하는 것이 더 적절하다고 판단된다. 본 연구에서 사용된 것과 같은 박막의 경우 특히 반도체 화합물과 같이 다성분계

물질의 경우 이의 기계적 거동을 측정하는데는 face to center line 각도가 큰 Berkovich tip이나 Vickers tip 또는 직경이 큰 ball tip을 사용하는 것이 더 적절하다고 판단된다.

#### Appendix:

##### Cube-corner tip:

$$S = \frac{dP}{dh} = 0.212 \text{ N/m}, h_{\max} = 1036.69 \text{ nm}, P_{\max} = 24.33 \text{ mN}$$

$$h_c = h_{\max} - \varepsilon \frac{P_{\max}}{S} = 948.95 \text{ nm},$$

$$A_c = \frac{3\sqrt{3}}{2} h_c^2 = \frac{3\sqrt{3}}{2} \times (948.95 \text{ nm})^2 = 2.34 \times 10^{-12} \text{ m}^2$$

$$\therefore H = \frac{P}{A} = 10.40 \text{ GPa}$$

$$E_{\text{effct}} = \frac{\sqrt{\pi} S}{2 \sqrt{A_c}} = 117.9 \text{ GPa}$$

$$\therefore E = \frac{1}{\left(\frac{1}{E_{\text{effct}}} - \frac{1 - \nu_i^2}{E_i}\right)} = 131.42 \text{ GPa}$$

**Conical tip:**

$$S = \frac{dP}{dh} = 0.207 \text{ N/m}, h_{\max} = 1031.42 \text{ nm}, P_{\max} = 25.19 \text{ mN}$$

$$h_c = h_{\max} - \varepsilon \frac{P_{\max}}{S} = 934.81 \text{ nm},$$

$$A_c = \pi h_c^2 \tan^2 \theta = \pi \times (934.81 \text{ nm})^2 \times \tan^2 44.75^\circ \\ = 2.69 \times 10^{-12} \text{ m}^2$$

$$\therefore H = \frac{P}{A} = 9.36 \text{ GPa}$$

$$E_{\text{effect}} = \frac{\sqrt{\pi} S}{2 \sqrt{A_c}} = 111.9 \text{ GPa}$$

$$\therefore E = \frac{1}{\left(\frac{1}{E_{\text{effect}}} - \frac{1 - \nu_i^2}{E_i}\right)} = 124.0 \text{ GPa}$$

**Berkovich tip:**

$$S = \frac{dP}{dh} = 0.308 \text{ N/m}, h_{\max} = 1028.14 \text{ nm}, P_{\max} = 69.20 \text{ mN}$$

$$h_c = h_{\max} - \varepsilon \frac{P_{\max}}{S} = 859.63 \text{ nm},$$

$$A_c = 3\sqrt{3} h_c^2 \tan^2 \theta = 3\sqrt{3} \times (859.63 \text{ nm})^2 \times \tan^2 65.27^\circ \\ = 1.81 \times 10^{-11} \text{ m}^2$$

$$\therefore H = \frac{P}{A} = 3.82 \text{ GPa}$$

$$E_{\text{effect}} = \frac{\sqrt{\pi} S}{2 \sqrt{A_c}} = 64.23 \text{ GPa}$$

$$\therefore E = \frac{1}{\left(\frac{1}{E_{\text{effect}}} - \frac{1 - \nu_i^2}{E_i}\right)} = 68.04 \text{ GPa}$$

**ACKNOWLEDGEMENTS**

This work was supported by a 2-Year Research Grant of Pusan National University.

**REFERENCES**

1. S. Kahng and J. H. Kim, *Korean J. Met. Mater.* **58**, 907 (2020).
2. A. Gerthoffer, C. Poulain, F. Roux, F. Emieux, L. Grenet, and S. Perraud, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **166**, 254 (2017).
3. M. Zhang, D. Yoo, Y. Jeon, and D. Lee, *Korean J. Met. Mater.* **59**, 1 (2021).
4. <https://terms.naver.com/entry.naver?docId=2277383&cid=60227&cateGoryId=60227> (2001).
5. N. Sakharova, J. Fernandes, J. Antunes, and M. Oliveira, *Int. J. Solids Struct.* **46**, 1095 (2009).
6. S. Sagadevan and P. Murugasen, *Procedia Mater. Sci.* **6**, 1871 (2014).
7. D. Yoo, M. Zhang, C. Choi, B. H. Shin, Y. H. Hwang, Y. Kim, and D. Lee, *J. Mater. Res. Tech.* **13**, 1132 (2021).
8. KLA Inc, *Nanoindenter G200 Specifications* (2012).
9. W. Oliver and G. Pharr, *J. Mater. Res.* **19**, 3 (2004).
10. A. Fischer-Cripps, *Nanoindentation 3<sup>rd</sup> ed.* pp.1-59, Springer, NY, USA (2011).
11. M. Doerner and W. Nix, *J. Mater. Res.* **1**, 601 (1986).
12. W. Oliver and G. Pharr, *J. Mater. Res.* **7**, 1564 (1992).
13. I. Sneddon, *Int. J. Eng. Sci.* **3**, 47 (1965).
14. H. Kuhn and D. Medlin, *ASM Handbook. Vol 8: Mechanical Testing and Evaluation*, pp.998, ASM International, Member/Customer Service Center, Materials Park, OH 44073-0002, USA (2000).
15. J. L. Wang, D. J. Ma, and L. Sun, *J. Mater. Sci.* **50**, 6096 (2015).
16. T. Chudoba, P. Schwaller, R. Rabe, J.-M. Breguet, and J. Michler, *Philos. Mag.* **86**, 5265 (2006).
17. L. Calabri, N. Pugno, A. Rota, D. Marchetto, and S. Valeri, *J. Phys: Condens. Matter.* **19**, 395002 (2007).
18. J. Kovář, V. Fuisl, R. Čtvrtlík, and J. Tomáščík, *J. Mater. Res.* **37**, 1750 (2022).
19. B. Taljat and G. M. Pharr, *Int. J. Solids Struct.* **41**, 3891 (2004).