

화합물 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ bulk 타겟을 사용하여 제조한 박막 특성에 관한 연구

A study on the properties of thin films using a $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ compound target

설재승, 정영희, 남효덕*, 배인호**, 김규호

(Jae-Seung SEOL, Young-Hee JUNG, Hyo-Duck NAM, In-Ho BAE**, Kyoo-Ho KIM)

Abstract

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) thin film is one of the candidate materials for the solar cell. It has an excellent optical absorption coefficient as well as appropriate 1.4~1.5eV band gap. The purpose of this study is replacing a half of high-cost Indium(In) atoms with low-cost Zinc(Zn) atoms and the other half with low-cost Tin(Sn) atoms in the lattice of CIS. In annealing process of thin films deposited with mixture target, the thin films were appeared the peeling. The resistivity was decreased. Thin films were deposited on ITO glass substrates using a compound target which were made by Cu_2S , ZnS , SnS_2 powder were sintered in the atmosphere of Ar at room temperature by rf magnetron sputtering. We investigated potentialities of a low-cost material for the solar cell by measuring of thin film composition, the structure and optical properties. We could get an appropriate $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ composition. A (112) preferred orientation was appeared without annealing temperature as shown in the diffraction peaks of the CIS cells and was available for photovoltaic thin film materials. The band gap increased from 1.4 to 1.7eV as the composition ratio of Zn/Sn. The optical absorption coefficient of the thin film was above 10^4 cm^{-1} .

1. 서 론¹⁾

최근 태양전지의 효율 향상과 비용 절감을 위해선는 밴드갭을 보다 높이며 저가 원소로 대체하는 등 새로운 재료 및 제조법의 개발이 요구되고 있으며, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 는 그러한 요구에 부합되는 소재로 부각되고 있다. Stannite¹⁾ 또는 Kesterite²⁾ 구조로 불리는 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 는 광흡수 계수와 밴드갭 등 반도체 재료 특성이 Chalcopyrite 구조의 CuInSe_2 계와 유사한 것으로 알려져 있다. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 의 광흡수 계수는 $10^4/\text{cm}$ 이상으로 높고³⁾, 금지대 폭 또한 1.4~1.5eV로 태양전지 박막재료로서 이상적이며⁴⁾, CuInSe_2 (CIS)계를 대체할 새로운 저가형 태양전지

재료로 응용 가능성이 기대된다⁵⁾. 그러나 혼합물 bulk 타겟을 사용하여 증착된 박막의 결정화를 위한 열처리 과정에서 기판과의 열팽창계수의 차로 인한 박리(peeling)와 조성제어의 어려움으로 인한 전기 비저항 값의 감소로 박막제조에 한계가 있었다. 따라서, 본 연구에서는 저가 태양전지재료 개발의 일환으로 이미 성능과 제조법이 많이 알려진 CIS계 박막의 고가 In 원소를 저가의 Zn, Sn으로 대체한 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 박막제조와 특성조사에 그 목적이 있다. 실험으로는 비교적 값싼 재료인 Cu_2S , ZnS , SnS_2 분말을 혼합하여 소결한 화합물 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ bulk 타겟을 이용해 rf magnetron sputtering법으로 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 화합물 반도체 박막을^{5,6)} 제조하고, 제조된 박막의 전기·광학적 특성을 평가함으로서, 저가 태양전지 재료로서의 응용 가능성을 조사하고자 한다.

2. 실험 방법

2.1 실험 장치 및 조건

본 실험에 rf magnetron sputtering 장치를 사용

영남대학교 재료금속공학부
tommysul@hotmail.com

하였다. 타겟은 조성제어가 용이한 Cu₂S(Cerac, 99.9%), ZnS(고려아연, 99.9%), SnS₂(Cerac, 99.5%) 분말을 혼합·성형하여 관상로에서 rotary pump를 사용하여 진공을 만들고, 30분간 Ar으로 purging하고 상압에서 2sccm으로 Ar(g)을 흘리면서 온도 530°C로 설정하였다. 이때 소결 방법은 2°C/min의 승온 속도로 가열한 후, 4시간 동안 설정온도로 유지한 다음 2°C/min의 냉각 속도로 냉각시켰다. Glass 기판은 Indium-Tin-Oxide(ITO)glass를 사용하였다. 표면의 유기 오염 물질을 제거하기 위해서 아세톤(CH₃COCH₃), 메틸 알코올(CH₃OH) 및 증류수(H₂O) 순으로 각 15분간 초음파 세척하였다. 각 처리 공정 사이에 N₂ 가스로 건조시켰다.

표 1. 중착 조건

Table 1. Deposition conditions

Deposition parameters	Conditions
Sputter source	Radio frequency
Working pressure	2.5×10 ⁻² Torr
Purging method	Ar (10sccm) for 10 min.
rf power	75W
Sputtering time	120 minutes
Discharge gas	Ar (2sccm)
Substrate Temp.	Room temperature ~ 200°C
Substrate	ITO glass

준비된 타겟은 챔버 내 하단 부의 타겟지지대에 설치하고, 전 처리한 기판은 상부 시편지지대에 장착한 후, Table 1의 조건으로 박막을 중착하였다.

2.2 박막 분석

박막 조성 분석은 에너지 분산형 X-선 분광기(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, Fisons, KEVEX SUPER DRY)를 이용하여 random하게 4회 측정하여 평균값으로 조성을 측정하였다.

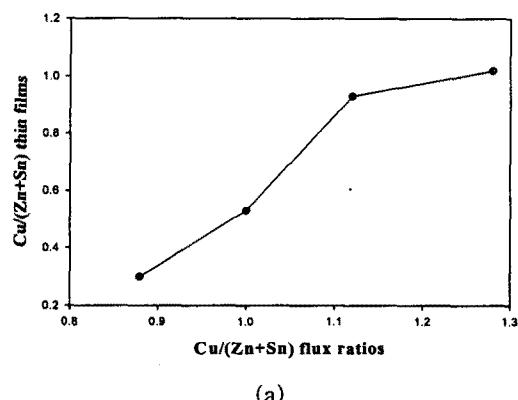
박막의 생성상 및 우선 배향성 등 결정구조는 X-ray diffractometer (Phillips, Cu-Kα, monochrometer, thin film collimator, fixed angle : 2°)를 사용하여 얻은 회절 패턴으로부터 확인하였다. 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscope, Hitachi S-4100, Japan)을 사용하여 중착상과 열처리에 따른 생성 박막의 조직을 관찰하였고, 두께는 a-step을 사용하여 확인하였다. 광원으로는 W-lamp를 사용하며, monochrometer에서 방출되는

double beam을 이용하는 UV-Vis-NIR spectrophotometer (CARY 5G, Varian)를 사용하여 측정한 투과율에 대한 데이터로부터 박막의 굴절률(n), 반사율(R), 흡수계수(a), 밴드갭을 구할 수 있다.

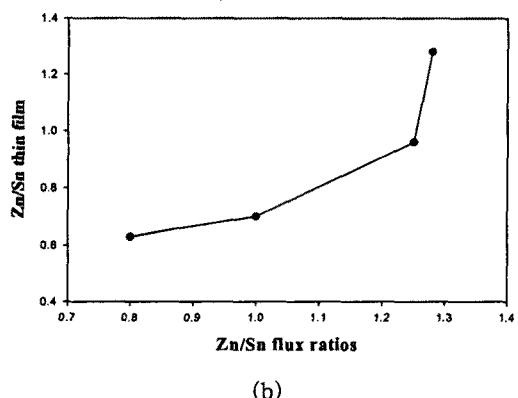
3. 결과 및 고찰

3.1. 조성변화

Fig 1은 원료 조성비에 따른 박막의 조성비이다. Cu/(Zn+Sn)과 Zn/S의 원료 조성이 증가함에 따라 박막이 조성비 역시 증가하였다. 이것은 타겟의 조성제어에 따른 박막의 조성비의 제어의 가능성을 설명하고 있다.



(a)



(b)

그림 1. 원료 flux 대비 박막의 조성

Fig. 1. Composition ratios of thin films as a function of flux ratios

태양전지의 광흡수층 재료로 용용되기 위해서는 태양광 에너지의 대부분을 차지하고 있는 가시광 및 근적외 영역의 광에너지를 효과적으로 흡수할 수 있는 특성이 요구된다. Fig. 2은 Cu₂ZnSnS₄ 박막을 자

외-가시광 분광분석 장치에 얹어진 투과광 스펙트럼을 나타내었다. 장파장 쪽에서는 다중 반사에 의한 간섭의 결과로서 물결무늬의 투과광 스펙트럼이 얻어졌으며, 박막내 조성비 중 Zn/Sn 비에 따른 조성비로 Zn의 함량이 높아짐에 따라 흡수단이 단파장 영역으로 이동하는 것을 확인 할 수 있다.

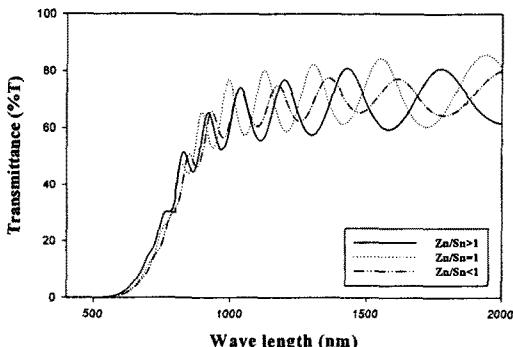


그림 2. 박막의 Zn/Sn비에 따른 광투과율
Fig. 2. The optical transmittance of the films as a function of Zn/Sn ratios

Fig 3은 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 박막내 조성비 중 $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$ 비에 따른 투과율을 측정한 것으로 적외선 영역의 투과율이 박막내 Cu의 비율이 높을수록 감소하는 것을 보여주고 있다 일반적으로 Cu-rich 박막에서는 Cu_2S 의 함량이 많으며, 장파장의 흡수율이 높은 것으로 알려져 있다.

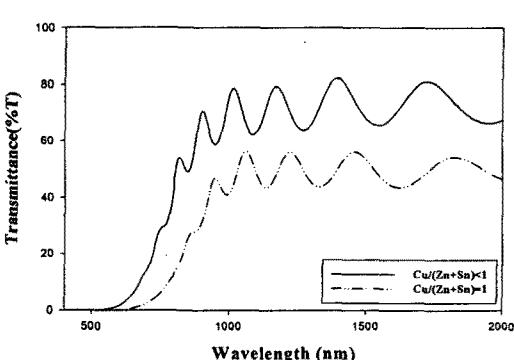


그림 3. 박막의 Cu/(Zn+Sn)비에 따른 광투과율
Fig. 3. The optical transmittance of the films as a function of $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$ ratios

$$\alpha = -t^{-1} \ln \frac{(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^4 + 4T^2R^2}}{2T^2R^2} \quad (1)$$

Fig 4, 5은 $\text{Cu}_2\text{ZnSnTe}_4$ 박막을 투과광 스펙트럼으로부터 (식1)로부터 구해진 각 파장에 있어서 박막의 광흡수 계수를 나타낸다.

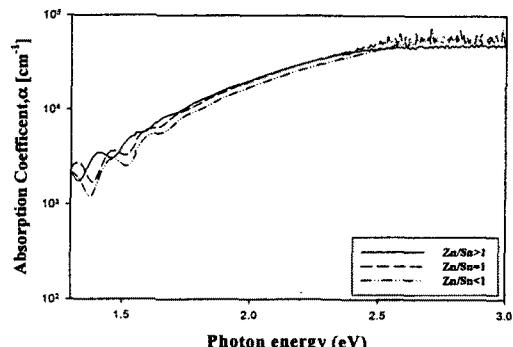


그림 4. 박막의 Zn/Sn비에 따른 광흡수도
Fig. 4. The optical absorption of the films as a function of Zn/Sn ratios

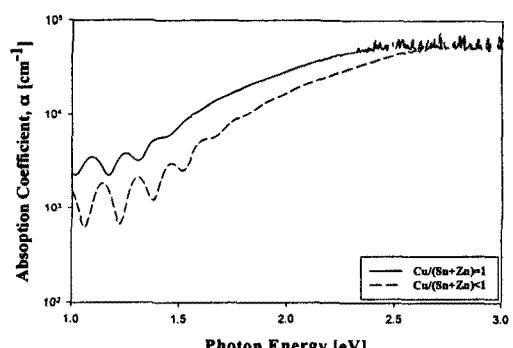


그림 5. 박막의 Cu/(Zn+Sn)비에 따른 광흡수도
Fig. 5. The optical absorption of the films as a function of $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$ ratios

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 박막에서 모두 흡수단이 Zn/Sn비에 따른 Zn이 감소함에 따라 고에너지 측으로 이동하고 있으며, $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$ 에서도 Cu의 함량이 감소함에 따라 고에너지 측으로 이동하고 있다. Cu, Zn의 첨가에 의해 금지대 폭이 변화하고 있음을 알 수 있다. 그리고 흡수단 이상에서의 광흡수 계수는 10^{-4}cm^{-1} 이상으로서, 박막형 태양전지의 광흡수층 재료로서 충분한 값을 나타내고 있다.

$$\alpha^2 = A(h\nu - E_g) \quad (2)$$

Fig. 6, 7는 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 박막을 (식2)를 이용하여 a^2 을 세로축으로 하고 $h\nu$ 를 가로축으로 하는 그래프를 그리고 직선부를 $h\nu$ 축에 외삽하여 구한 금지대 폭을 나타낸 것이다. 금지대 폭은 박막내의 Cu, Zn의 함량이 감소함에 따라 증가⁷⁾하였다.

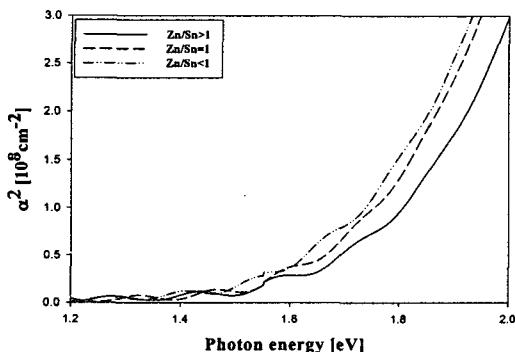


그림 6. 박막의 Zn/Sn비에 따른 광흡수도

Fig. 6. The energy band gap of the films as a function of Zn/Sn ratios

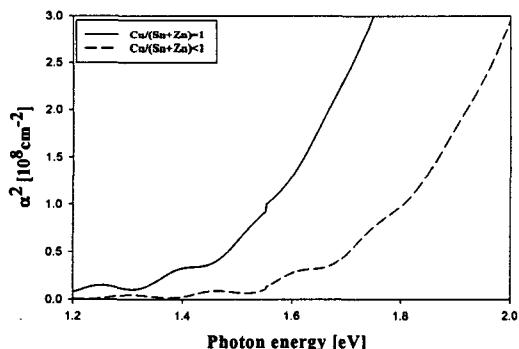


그림 7. 박막의 Cu/(Zn+Sn)비에 따른 에너지 밴드갭

Fig. 7. The energy band gap of the films as a function of Cu/(Zn+Sn) ratios

3.2 결정구조

Fig. 8. 기판 온도의 범위를 장비 온도 최대인 200°C까지 변화시켜 화합물 bulk를 사용하여 증착된 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 박막의 표면 조직 표면의 조직 변화를 나타내었다. 표면의 조직은 기판 온도를 증가 시킴에 따라 미세한 결정 성장이 일어나는 경향이 보이고 있다.

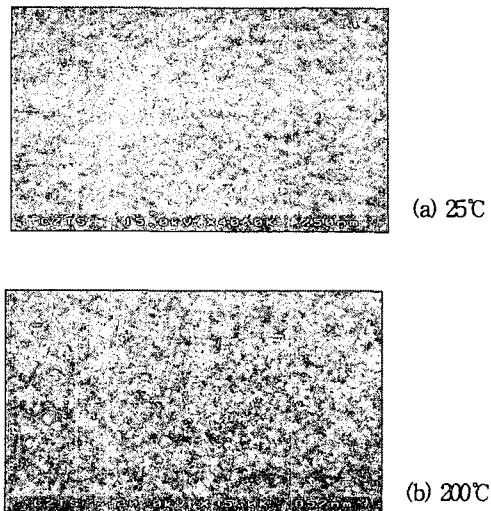


그림 8. 기판온도에 따른 박막의 표면사진

Fig. 8. The surface morphology of the films as a function of substrate heating

Fig. 9, 10은 기판온도에 따른 X-선 회절 pattern과 (112)면 회절 피크의 반치폭 (Full-width half-height Maximum, FWHM)으로서 기판을 가열하지 않은 박막에서 (112)면으로 우선성장 하는 peak를 확인 할 수 있었다. 그 이유는 혼합물 타겟을 사용한 박막과 달리 화합물 타겟을 사용하여 박막 증착 시 각각의 황화물이 아닌 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 화합물이 증착 되었기 때문으로 생각되어 진다. 기판온도가 증가함에 따라 반치폭의 감소를 볼 수 있다. 이는 기판온도가 증가함에 따라 결정성이 향상됨을 반증하고 있다.

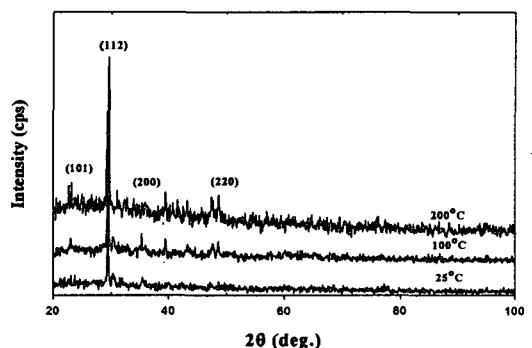


그림 9. 기판온도에 따른 박막의 X-선회절 pattern

Fig. 9. X-ray pattern of thin films as a function of substrate heating

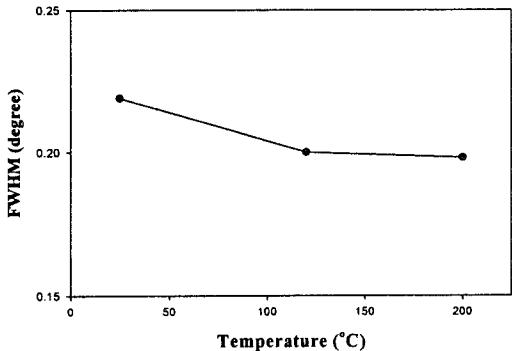


그림 10. 기판온도에 따른 (112)면의 FWHM
Fig. 10. The FWHM of (112) plane as a function of substrate heating

Fig. 11은 기판온도에 따른 전기비저항 값의 변화이며 온도가 증가할수록 전기 비저항 값이 감소함을 나타내었다. 이는 기판온도가 증가함에 따라 4원계의 원소 중 증발 온도가 낮은 S의 감소 때문으로 사료되어진다.

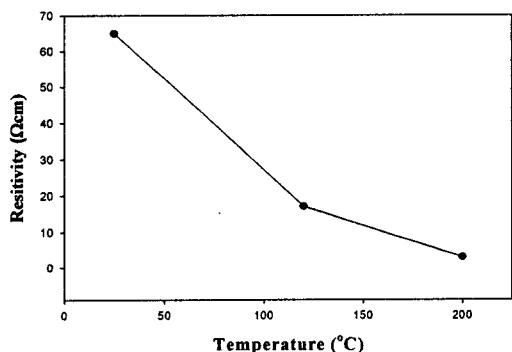


그림 11. 기판 온도에 따른 박막의 전기 비저항값
Fig. 11. The resistivity of thin films as a function of substrate heating

1. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 박막내 조성비 중 Zn/Sn , $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$ 따라 금지대폭이 $1.4\text{eV} \sim 1.7\text{eV}$ 로 제어 할 수 있었으며, 광흡수 계수는 10^4 cm^{-1} 이상이었다..
2. 기판의 온도를 제어하지 않고도 박막에서의 (112)면의 우선성장 peak를 확인 할 수 있었다.
3. 기판의 온도가 증가할수록 결정 성장의 경향은 나타났으나, 용점이 낮은 S의 증발로 인하여 전기 비저항이 도체에 가까운 값을 나타났다.

3. 화합물 bulk 타겟을 사용하여 제조된 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 박막은 CIS재료를 대신 할 태양전지 광흡수층 재료로 사용 가능할 것으로 예측된다.

참고 문헌

- [1] Hall S. R., Szymarski J. T., and Stewart J. M., Can. Mineral, 16, p. 131 (1978).
- [2] R. Nitsche, D. F. Sargent and P. Walter, J. Cryst. Growth, vol. 1, p. 52 (1969).
- [3] Friedlmeier TM, Wieser N, Walter T, Dittrich H, and Schock HW, pro. 14th PVSEC, p. 254 (1997).
- [3] Ito K. and Nakazawa T., Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 27, p. 2094 (1988).
- [4] Nakayama N. and Ito K. Appl. Surf. Sci. Vol. 92, p. 171 (1996).
- [5] Theresa Magorian Friedlmeier, Herbert Dittrich and Hans-Werner Schock. Inst. Phys. Conf. Ser. No. 152 : Section B, September, p. 345 (1997).
- [6] Hironori Katagiri, Naoya Ishigaki and Masato Nishimura, The Institute Electronics Information and Communication Engineers, Oct. p. 53 (1997).