

Cu₂ZnSnSe₄ 태양전지의 적용을 위한 최적화 된 CdS 버퍼층 연구

김지영, 정아름, 조윌림

이화여자대학교 물리학과 (wmjo@ewha.ac.kr)

Optimization of CdS buffer layers for Cu₂ZnSnSe₄ thin-film applications

Kim, Gee-yeong, Jeong, Ah Reum, Jo, William

Dept. of Physics, Graduate School, Ewha womans University(wmjo@ewha.ac.kr),

Abstract

Cu₂ZnSnSe₄(CZTSe) is emerged as a promising material for thin-film solar cells because of non-toxic, inexpensive and earth abundant more than Cu(In,Ga)Se₂ materials. For fabricating compound semiconductor thin-film solar cells, CdS is widely used for a buffer layer which fabricated by a chemical bath deposition method (CBD). Through the experiment, we controlled deposition temperature and mol ratio of solution conditions to find the proper grain 크기 and exact composition. The optimum CdS layers were characterized in terms of surface morphology by using a scanning electron microscope (SEM) and atomic force microscope (AFM). The optimized CdS layer process was applied on CZTSe thin-films. The thickness of buffer layer related with device performance of solar cells which controlled by deposition time. Local surface potential of CdS/CZTSe thin-films was investigated by Kelvin probe force microscopy (KPFM). From these results, we can deduce local electric properties with different thickness of buffer layer on CZTSe thin-films. Therefore, we investigated the effect of CdS buffer layer thickness on the CZTSe thin-films for decreasing device losses. From this study, we can suggest buffer layer thickness which contributes to efficiencies and device performance of CZTSe thin-film solar cells.

Keywords : Cu₂ZnSnSe₄(CZTSe), 화학적 용액 성장법(Chemical bath deposition), 켈빈 탐침력 현미경(Kelvin probe force microscopy), 주사전자현미경(Scanning electron microscope)

1. 서 론

차세대 박막태양전지 중 주목받고 있는 Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) 태양전지는 부존량의 부족 및 단가절감의 한계로 인해 현재는 Cu₂ZnSnSe₄ (CZTSe) 물질에 대한 활발한 연구가 진행 중에 있다. 고효율 태양전지 제작을 위해서는 여러 가지 조건이 필요한데 그 중 가장 효율에 영향을 미치는 요소는 접합특성이다. 이 특성은 태양전지 버퍼층의 변화에 따라 영향을 많이 받는다. 따라서 본 연구에서는 먼저 CZTSe 박막 태양전지에 적합한 버퍼층 물질 중 CdS를 최적화한 후, CZTSe 위에 용액 성장법을 통해 증착하였다. 이를 바탕으로 국소적 영역의 전기적 분석을 통해 버퍼층에 따른 태양전지의 특성을 파악하고자 하였다.

2. CBD 방법을 통한 CdS 버퍼층 최적화

용액 성장법을 이용하여 CdS 최적화를 위해 각 용액의 몰농도, 용액의 양, 증착 온도 및 시간을 조절하면서 증착하여 형상분석을 통해 최적조건을 파악하였다.

2.1 다른 몰농도에 따른 CdS 최적화

용액의 몰농도의 비율을 조절하여 적합한 CdS 조건을 찾는 실험을 진행하였다. SEM 분석을 통해 grain 크기 변화를 측정하여 적합한 조건을 유추하였다(그림.1). 그 결과 약 70 nm 정도의 grain 크기를 가진 가장 낮은 몰농도를 가진 No.3의 조건이 CZTSe 위에 적절함을 판단했다. CZTSe의 grain 크기가 40 nm 이기 때문에 크기차이로 인한 전류손실을 줄일 수 있는 70 nm 정도의 크기가 적합하기 때문이다. (그림.1, 표1)

2.2 thiourea, amonia 용액 양 조절을 통한 CdS 구성비 최적화

앞선 2.1 실험에서 얻은 몰농도를 기반으로

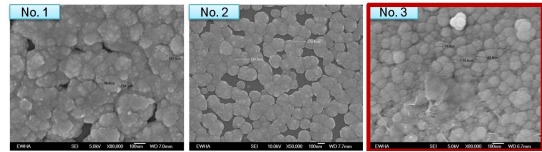


그림 1. Deposition at different mol ratio CdS (condition : 65°C, 16min)

표1. 서로 다른 mol 농도에 따른 증착 결과

Sample	No.1	No.2	No.3
CdSO ₄ (mol)	0.005	0.015	0.0015
Thiourea (mol)	1.5	1.5	0.0075
Amonia (%)	28~30	28~30	28~30
Grain 크기 (nm)	100~120	150~180	60~80

하여 Cd, S의 구성비를 1:1로 맞추기 위해 thiourea와 amonia 용액을 변화시키면서 증착하였다. Thiourea 용액의 양을 변화 시킨 결과는 조성비가 맞지 않았지만, 암모니아 용액을 변화시킨 경우는 7 mL 에서 EDS 분석을 통해 정확한 조성비를 얻을 수 있었다. (그림.2)

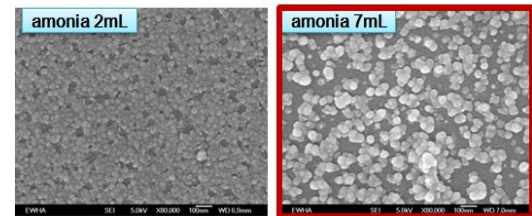


그림 2. Deposition CdS at different amonia concentration (condition : 65°C, 16min)

2.3 증착온도와 시간 조절을 통한 CdS 최적화

2.1과 2.2의 실험을 통한 몰농도와 용액의 양의 조건을 바탕으로 하여, 증착 온도와 시간을 변화시켜 CdS층을 증착하였다. 최적화 조건의 판단근거는 박막의 grain 크기와 표면 빈 공간 분포 및 조성비의 확인이다. 이는 SEM과 EDS 측정을 통해 분석하였다. 그림.3은 증착된 CdS의 XRD 측정결과를 보여

준다. 16분 증착한 샘플의 경우 적절한 peak 들이 측정되었지만 18분 증착조건에서는 비 정상적인 peak이 나타났다. 이와 같은 판단 근거를 통해 65°C, 16분이 가장 최적조건에 적합함을 알 수 있었다.

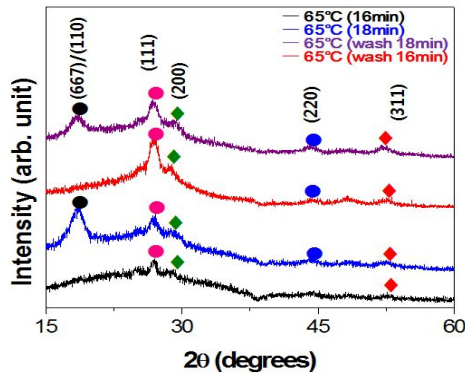


그림 3. XRD patterns of CdS layer.

3. 최적화 된 CdS층의 CZTSe 박막에의 적용

2의 실험에서 확인한 최적화된 CdS 버퍼 층을 CZTSe 박막위에 증착하여 KPFM 측정을 실시하였다. 아래는 CdS/CZTSe 박막의 국소적 특성을 분석한 결과이다.

3.1 CZTSe/CdS 박막의 특성분석

최적화 공정조건을 기반으로 하여 CdS층을 CZTSe 박막에 증착하였다. 증착된 CdS/CZTSe 박막은 AFM을 이용하여 표면형상을 관찰하였다. CZTSe의 grain들이 CdS grain 덩어리들에 의해 잘 덮여져 증착 됨을 단면측정을 통해 확인할 수 있었다. 그림. 4는 CdS/CZTSe 박막의 KPFM 측정 결과이다. 표면 퍼텐셜을 측정해 본 결과 grain boundary에서 양의 표면 퍼텐셜이, grain 내부에서는 음의 표면 퍼텐셜이 나타남을 알 수 있었다. CZTSe 박막의 경우는 수 백 mV의 퍼텐셜이 나타나지만 CdS를 증착한 CZTSe 박막의 경우는 높은 저항을 가진 CdS층에 의하여 퍼텐셜이 수십 mV로 다소 감소했음을 알 수 있었다.

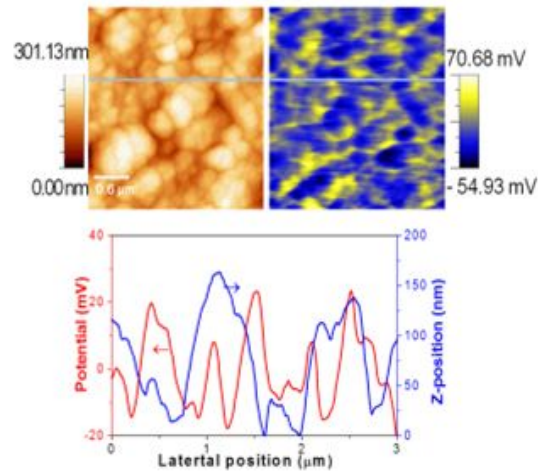


그림 4. Topography and KPFM images of CZTSe/CdS thin-film. Line profile indicated surface potential (red) and Z-position (blue).

3.2 CdS/CZTSe thin-film의 국소적 영역의 전기적 특성 분석

Grain boundary 근처에서의 퍼텐셜 차이에 의해 CdS/CZTSe 박막의 밴드 굽힘 효과를 예측할 수 있었다. 양의 밴드 굽힘 효과에 의해서 캐리어의 분리 현상이 나타나 재결합 감소현상 가능성을 보여준다. 이 같은 현상을 바탕으로 버퍼층 두께 특성에 따른 밴드 굽힘 효과와 재결합 매커니즘을 구현한다면 CZTSe 태양전지 특성향상을 위한 중요한 단서를 유추할 수 있다.

4. 결론

버퍼층 CdS를 용액 성장법을 통해 CZTSe에 증착하여 그 특성을 알아보았다. CZTSe 박막에 최적화 된 CdS층의 분석 결론은 아래와 같이 얻을 수 있었다.

- (1) 최적화 된 CdS 버퍼층의 증착조건은 몰 농도 $\text{CdSO}_4 - 0.0015\text{M}$, thiourea - 0.0075M , ammonia - $28\sim 30\%$ 에서 증착온도 65°C 로 16분 동안 진행되는 것이다.

- (2) 최적조건에서의 CdS의 grain 크기는 60~70 nm이고, 버퍼층의 두께는 약 110 nm이다.
 - (3) 증착시간과 초음파 세척 공정은 두께 조절을 통한 소자특성을 결정하는데 밀접한 연관이 있다.
 - (4) CdS/CZTSe 박막은 grain boundary에서 양의 퍼텐셜, grain 내부에서 음의 퍼텐셜로 인해 grain boundary 근처에서 양의 밴드 굽힘 현상이 나타났다.
 - (5) 이와 같은 연구를 통해 버퍼층의 두께 조절을 통한 국소적 영역의 전기적 특성을 연구한다면 고효율 태양전지 개발에 중요한 단서를 제시할 거라 사료된다.
5. C. Ballif, Cross-sectional atomic force microscopy imaging of polycrystalline thin films, Ultramicroscopy 85, 2000.
 6. C. Voss, Growth Kinetics of Thin-Film Cadmium Sulfide by Ammonia-Thiourea Based CBD, Journal of The Electrochemical Society, 151~10, 2004.

후 기

This work was supported by the New & Renewable Energy Technology Development Program of the Korea Institute of Energy Technology Evaluation and Planning (KETEP) grant funded by the Korea government Ministry of Knowledge Economy (No. 20113020010040)

참 고 문 헌

1. Kannan Ramanathan, Properties of 19.2% efficiency ZnO/CdS/CIGS thin-film solar cells, Prog. Photovolt: Res. Appl., 11, 2003.
2. Richard Haight, Band alignment at the CZT(S,Se)/CdS interface, Applied Physics Letters 98, 253502, 2011.
3. D. Hariskos, Buffer layers in CIGS solar cells and modules, Thin Solid Films 480-48, 2005.
4. Li Wenyi, Influence of growth process on the structural, optical and electrical properties of CBD-CdS films, Materials