

열처리 시 S/Se 분말 비율에 따른 $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSSe) 박막의 합성 및 특성 평가

강명길 · Ming Rui He · 홍창우 · 김진혁*
광·전자재료실험실, 신소재공학부, 전남대학교, 광주, 500-757

Studies on Effect of S/Se Ratio on the Properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ (CZTSSe) Thin Films by Sulfo-Selenization of Stacked Precursor Thin Films

Myeng Gil Gang · Ming Rui He · Chang Woo Hong · Jin Hyeok Kim*

Optoelectronic(s) Convergence Research Center and Dept. of Mater. Sci. & Eng., Chonnam Nat. Univ., Gwangju, South Korea

ABSTRACT: $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ (CZTSSe) absorber thin films were prepared on Mo coated soda lime glass substrates by sulfo-selenization of sputtered stacked Zn-Sn-Cu precursor thin films. The Zn-Sn-Cu precursor thin films were sulfo-selenized inside a graphite box containing S and Se powder using rapid thermal processing furnace at 540°C in Ar atmosphere with pre-treatment at 300°C. The effect of different S/Se ratio on the structural, compositional, morphological and electrical properties of the CZTSSe thin films were studied using XRD (X-ray diffraction), XRF (X-ray fluorescence analysis), FE-SEM (field-emission scanning electron microscopy), respectively. The XRD, FE-SEM, XRF results indicated that the properties of sulfo-selenized CZTSSe thin films were strongly related to the S/Se composition ratio. In particular, the CZTS thin film solar cells with $\text{S}/(\text{S}+\text{Se})=0.25$ shows best conversion efficiency of 4.6% (V_{oc} : 348 mV, J_{sc} : 26.71 mA/cm^2 , FF : 50%, and active area : 0.31 cm^2). Further detailed analysis and discussion for effect of S/Se composition ratio on the properties CZTSSe thin films will be discussed.

Key words: Kesterite, CZTSSe, Sulfurization, Selenization, Microstructure

1. 서론

$\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ (CZTSSe) 기반의 태양전지는 풍부한 매장량과 환경 친화적 원소들로 구성되어 있어 기존의 CIGS와 CdTe 흡수층 기반의 태양전지를 대체할만한 잠재력을 가진 물질로서 각광받고 있다^{1,2)}. Shockley Queisser photon balanced calculations에 의하면 CZTS 박막태양전지(TFSCs)의 이론적 최대 변환효율(PCE)은 32.2%로서, 최근 가장 높은 CZTSSe 박막 태양전지 효율을 보고한 연구결과는 IBM 그룹의 변환효율 12.6%로써 hydrazine을 사용한 용액법 기반의 나노 입자 합성 방법이다⁴⁾.

CZTSSe 박막을 제조하는 방법으로는 동시증발법⁵⁾, RF 스퍼터링법^{6,7)}, electroplating⁸⁾, 나노입자를 이용한 합성⁹⁾, spray

pyrolysis¹⁰⁾ 등의 방법들이 사용되고 있다. 이 중에서 스퍼터링 방법은 막 두께의 균일성이 좋고 대면적 증착이 용이하다는 장점을 가지고 있기 때문에 스퍼터링법을 이용한 박막 제조에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다. CZTS 합성에 가장 성공적인 스퍼터링 방법의 개발은 Katagiri 그룹에 의해 개발된 것으로, 그들은 RF co-sputtering 방법을 이용하여 준비된 전구체를 H_2S 가스 분위기에서 580°C에서 3시간 동안 열처리를 진행하여 6.77%의 효율을 나타내는 CZTS 흡수층을 제조하였다¹¹⁾. 그러나 H_2S 분위기에서 장시간 열처리 하는 공정은 상용화에는 적합하지 않다. 따라서 graphite box 내부에 황이나 셀레늄 분말을 넣고 rapid thermal annealing (RTA) 프로세스를 이용하여 짧은 시간 동안(< 30분) 열처리 하는 공정을 통해 비용을 절감하는 동시에 상당한 고품질의 CZTSSe 박막을 제조할 수 있다. Pawar와 공동 연구자들의 연구에 의하면 스퍼터링 방법으로 Zn-Sn-Cu 금속전구체를 제조한 후에 graphite box 내부에서 황 분말을 이용하여 CZTS 박막을 제조하는 방법으로 4.9%의 변환 효율을 나타냈다¹¹⁾.

*Corresponding author: jinhyeok@chonnam.ac.kr

Received November 19, 2014; Revised November 29, 2014;

Accepted November 29, 2014

다른 한편, CIGS나 CZTSSe 기반의 태양전지에서 가장 높은 변환효율을 나타내는 밴드갭 에너지는 1.15 eV~1.2 eV이다. 특정 밴드갭 에너지를 갖는 태양전지에서 높은 변환효율을 나타내는 이유는 CZTSSe의 광흡수층과 CdS 완충층 사이의 conduction band offset (CBO) 값의 향상과 황 기반의 CZTSSe 광흡수층의 높은 결합 밀도에 의한 표면 결합의 증가에 의한 전류 손실의 영향 때문이다¹³⁾. IBM 연구소의 R. Haight는 evaporation 법으로 제조된 전구체에 다양한 S/Se 비율로 광흡수층을 제조하여 CBO를 측정하였다¹⁴⁾. S의 비율이 증가할 수록 CBO 값이 증가하였으며, 1.2 eV 일 때 가장 낮은 CBO 값을 나타내었다. CZTSSe 광흡수층의 밴드갭 에너지는 S 대신 Se를 치환하여 밴드갭 에너지를 1.0 eV~1.5 eV, 조절 할 수 있다. 하지만, 기존의 보고된 논문에 의하면, MoS₂보다 MoSe₂가 매우 쉽게 생성 될 뿐만 아니라, 높은 온도에서 열처리하면 매우 두꺼운 MoSe₂ 층이 생성되고, 이러한 특성은 double diode 효과를 일으켜 태양전지의 변환 효율이 저하된다. 따라서, 저가 고효율 CZTSSe 태양전지를 제조하기 위하여, MoSSe 층의 생성을 억제하고 S와 Se의 비율의 변화를 통해 band gap을 조절하여 이에 따른 흡수층의 특성분석과 태양전지의 특성에 어떠한 영향을 미치는지에 대한 연구가 반드시 필요하다¹⁵⁾.

본 논문은 스퍼터링방법으로 Zn-Sn-Cu 가 증착된 전구체를 황화 열처리과정을 진행하여 CZTSSe 박막을 합성하였다. 다양한 S/Se 비율에 따른 CZTSSe 박막의 특성과 solar cell 특성에 대하여 논하였다.

2. 실험방법

하부 전극은 1 μm 의 Mo 박막을 soda line glass 기판 위에 DC sputtering를 이용하여 제조하였다. Zn-Sn-Cu 전구체 박막은 Mo 박막 위에 스퍼터링법을 이용하여 공정 파워 30W와 공정 압력 8 mtorr에서 증착하였다. 불순물의 제거를 위하여 초기 진공을 1×10^{-6} Torr 유지한 후 전구체 증착을 시작하였다. 황화 열처리 공정은 rapid thermal annealing 장비에 면적이 11.6cm \times 11.6cm인 graphite box에 셀레늄 분말을 ~0.01g을 넣고 황 분말을 (a)0g, (b)0.002g, (c)0.004g, (d)0.006g의 다양한 양으로 변화시켜 실험을 진행하였으며 300°C의 온도에서 pre-heating을 거친 후에 540°C의 온도에서 열처리를 진행하였다. 황 분위기를 제거하기 위하여, 열처리 후에는 graphite box를 자연 상태에서 30분간 냉각시켰다. graphite box 외부의 분위기는 열처리 과정에서 전구체가 산화되는 것을 막기 위하여 Ar 분위기를 형성했으며 압력은 400Torr로 유지시켰다.

황화 열처리된 박막의 결정성을 확인 하기 위하여 X-선 회절기(XRD, X-pert PRO, Philips, Eindhoven, Netherlands), 박막

의 두께와 미세구조 및 표면의 특성은 전계 방출형 현미경(FE-SEM, Model: JSM -6701F, Japan), 박막의 조성을 확인하기 위하여 X-ray Fluorescence (XRF, ZSX Primus II, Rigaku Corporation, Japan), 태양전지의 특성과 효율을 측정하기 위하여(Sol31, Oriol, USA)를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 스퍼터링법으로 제조된 전구체 박막을 300°C에서 10분동안 Ar 분위기에서 pre-heating 한 박막의 X-ray 회절 패턴이다. X-ray 회절 패턴에서 Cu₆Sn₅의 peak (JCPDS:No. 65-2303)와 Cu₅Zn₈의 peak (JCPDS:No. 71-0397)가 관찰 되었으며 이는 300도의 pre-heating 과정을 통하여 금속 alloy 가 형성되었음을 알 수 있다. 또한 Sn의 peak (JCPDS:No. 89-4898)와 Mo의 peak (JCPDS:No. 89-5156)가 관찰 되었다.

Fig. 2는 스퍼터링법으로 제조한 전구체 박막을 graphite box에 셀레늄 분말과 다양한 황 분말을 통해 열처리한 박막의 X-ray

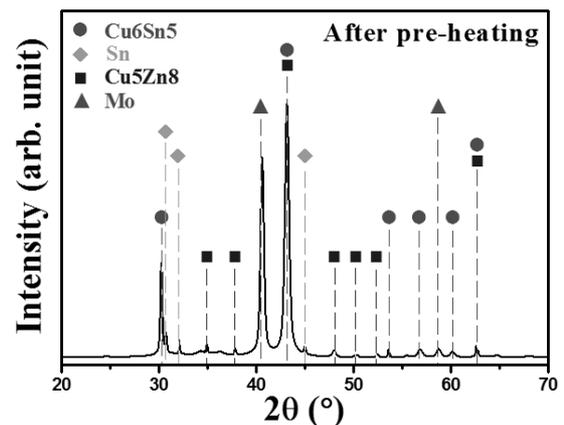


Fig. 1. 300°C에서 10분동안 열처리한 CTS 전구체의 XRD 패턴

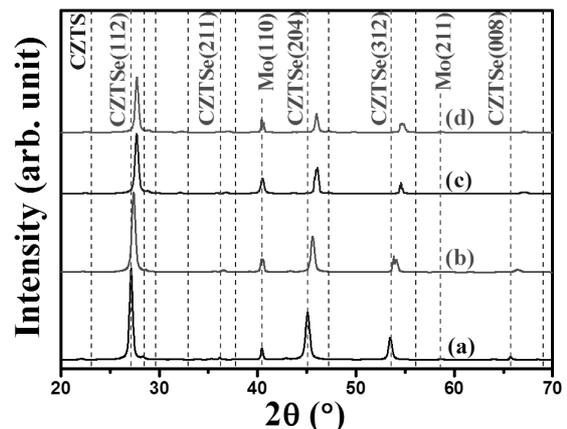


Fig. 2. Pre-heating 후 540°C에서 열처리한 CZTSSe 박막의 XRD 패턴. 셀레늄 + 황 분말 (a)0g, (b)0.002g, (c)0.004g, (d)0.006g

회절 패턴이다. X-ray 회절 패턴에서 황화 열처리가 된 모든 샘플에서 28.38°, 47.24°, 56.09° 위치한 3개의 강한 회절 피크가 관찰되었는데, kesterite CZTSSe 결정구조의(112), (204), (312) 방향에서 기인한 것이다. 이외의 다수의 약한 크기의 회절 피크가 관찰되었는데, 모두 kesterite CZTSSe 결정구조에서 기인한 것이다. 열처리 시 황 분말의 양이 증가할수록 (112) 방향의 회절 피크의 세기가 감소하였고, 이러한 특성은 황 분말의 양이 증가할수록 열처리된 박막의 결정성이 감소된 것을 의미한다. (112) 방향 회절 피크의 위치가 CZTSSe와 CZTS의 사이 값을 갖는 이유는 황화 열처리 과정에서 셀레늄의 원자가 거의 대부분 황 원자로 치환된 것에 있다¹³⁾. 이러한 특성은 황과 셀레늄의 원자 반경의 차이로 설명할 수 있다. 황의 원자 반경은 셀레늄의 원자 반경에 비하여 상대적으로 작는데, 이것은 Bragg 회절 법칙에 의해서 열처리된 박막의 피크는 회절 각도가 큰 쪽으로 이동하게 된다. 따라서, 황화 열처리된 박막은 순수하게 셀레늄만 포함된 박막에 비하여 상대적으로 큰 각도에 위치한 회절 피크가 관찰된다. 이러한 이유로 (a)0g, (b)0.002g, (c)0.004g, (d)0.006g의 다양한 양으로 변화시켜 열처리한 박막의 회절 peak를 살펴보면 S/(S+Se)의 비율이 증가할수록 peak가 큰 쪽으로 이동하는 것을 관찰할 수 있다. 산화물 및 금속에 대한 회절 peak은 모든

박막에서 관찰되지 않았으며, CZTSSe 상 외의 이상에 대한 XRD peak 또한 관찰되지 않았다.

Fig. 3은 (a)스퍼터링법으로 제조된 전구체와 이 전구체를 이용하여 (b)Ar분위기에서 300°C에서 10분동안 pre-heating 한 박막의 FE-SEM 이미지이다. Pre-heating 하기 전의 전구체 박막은 Mo-Zn-Sn-Cu의 순서대로 적층되어 있다. 맨 위층의 Cu 박막은 그 경계를 볼 수 있었으며 전체적인 박막은 거친 모습을 보였다. Pre-heating을 거친 후의 박막의 모습은 Zn-Sn-Cu의 그 경계가 모호해진 것을 확인할 수 있었으며 어느 정도 금속 alloy가 형성된 것을 관찰하였다. 결정의 크기가 크게 변화하지는 않았으며 표면의 FE-SEM 이미지에서 확인할 수 있다.

Fig. 4와 5는 제조된 CZTS 박막의 다양한 황 분말에 따른 열처리 후의 FE-SEM 이미지이다. 표면 FE-SEM 이미지에서, 열처리 시에 황의 양이 많아질수록 상대적으로 결정의 크기가 작아지는 것을 확인할 수 있었으며 그 형상도 매끄러운 모습에서 점점 거친 형상을 보이는 것을 확인할 수 있다. 단면 FE-SEM 이미지에서, 모든 황화 열처리 조건에서 박막의 위쪽에 큰 입자와 아래쪽에 상대적으로 작은 입자로 이루어진 미세구조를 관찰하였다. CZTSSe 박막 내에 작은 크기의 공공들이 하부에 존재하고 있었으며, 결함이나 적층결함으로 보이는 결함이 다수 존재하는 것을 관찰되었다. 이렇게 열처리 후에 CZTSSe의 박막에 공

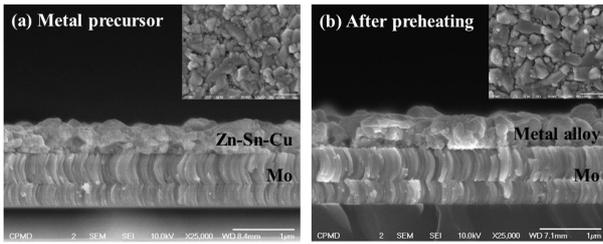


Fig. 3. CTS 금속전구체의 표면 및 단면 SEM 이미지와 300°C에서 10분동안 열처리한 후의 표면 및 단면 SEM 이미지

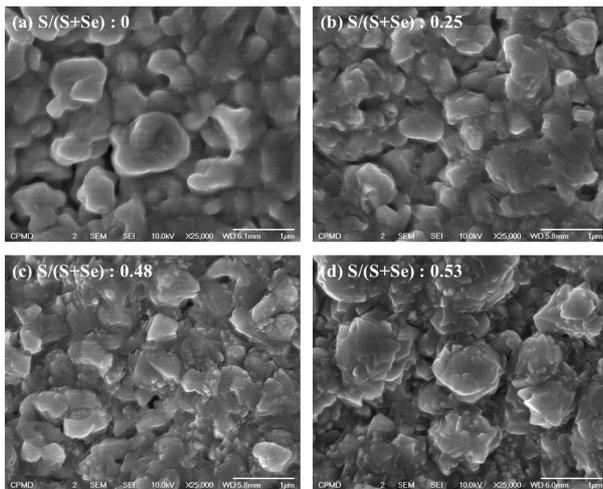


Fig. 4. Pre-heating 후 540°C에서 열처리한 CZTSSe 박막의 표면 SEM 이미지. Se 분말 0.04g + S 분말 (a)0g, (b)0.002g, (c)0.004g, (d)0.006g

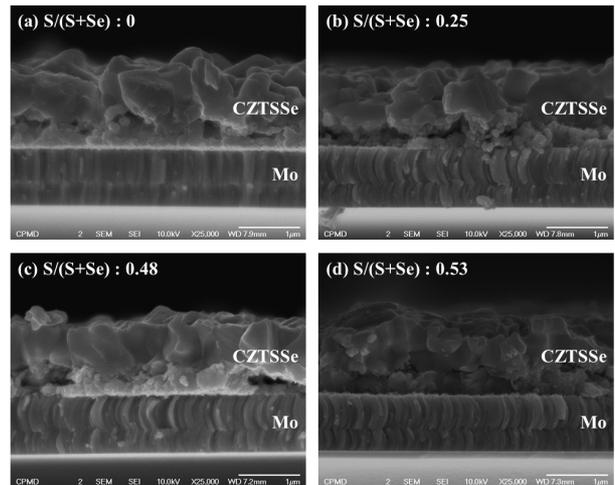


Fig. 5. Pre-heating 후 540°C에서 열처리한 CZTSSe 박막의 단면 SEM 이미지. Se 분말 0.04g + S 분말 (a)0g, (b)0.002g, (c)0.004g, (d)0.006g

Table 1. Pre-heating 후 540°C에서 열처리한 CZTSSe 박막의 XRF 결과. 셀레늄 + 황 분말 (a)0g, (b)0.002g, (c)0.004g, (d)0.006g

	Cu/(Zn+Sn)	Cu/Sn	Zn/Sn	(S+Se)/M	S/(S+Se)	Se/(S+Se)
a	0.70	1.58	1.25	0.89	0	1
b	0.69	1.50	1.18	0.88	0.25	0.75
c	0.69	1.52	1.20	0.93	0.48	0.52
d	0.67	1.51	1.25	0.93	0.53	0.47

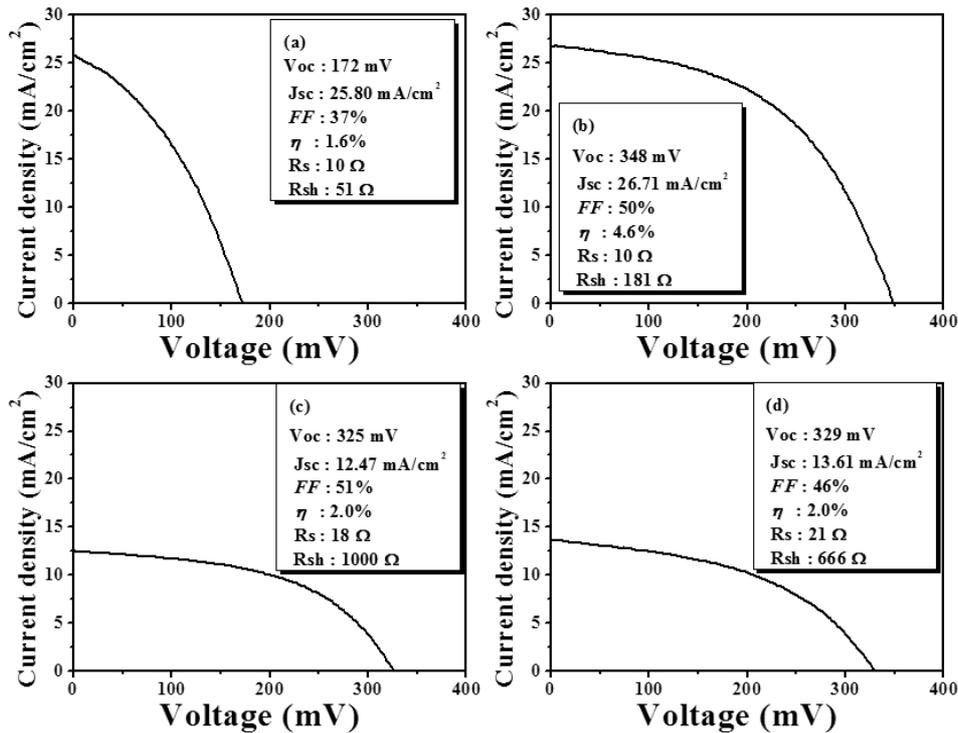


Fig. 6. Pre-heating 후 540°C에서 열처리한 CZTSSe 박막의 J-V 특성. 셀레늄 + 황 분말 (a)0g, (b)0.002g, (c)0.004g, (d)0.006g

공이 증가하는 이유는 황화 열처리 과정에서 Zn와 Sn 원소가 매우 쉽게 증발하는 것에 있다⁶⁾.

Table 1은 스퍼터링법으로 제조된 전구체 박막을 graphite box에 셀레늄 분말을 다양한 양의 황 분말 통해 열처리한 박막의 XRF 결과이다. 황의 양이 (a)0g, (b)0.002g, (c)0.004g, (d)0.006g으로 변화함에 따라, S/(S+Se) 비율이 (a)0, (b)0.25, (c)0.48, (d)0.53으로 변화하는 것을 관찰하였다. S와 Se 이외에 다른 금속 원소의 비율에서 큰 변화가 나타나지 않았으며 전체적인 박막의 금속 비율은 상대적으로 Cu의 양은 적고 Zn의 양은 많은 조성을 가지는 박막인 것을 확인하였다.

Fig. 6은 J-V 특성평가로서 스퍼터링법으로 제조된 전구체 박막을 셀레늄 분말과 다양한 양의 황 분말을 이용하여 열처리한 박막의 특성 평가 결과이다. S 분말의 양이 줄었던 (a)0g 조건에서는 V_{oc} (open circuit voltage, V) 수치가 감소한 것(172 mV)을 확인할 수 있었으며 이로 인해 cell 특성이 낮아져 1.6%의 변환효율을 기록하였다. 황 분말의 양이 증가하였던 (c)0.004g, (a)0.006g 조건에서는 J_{sc} (short circuit current density, mA/cm²) 수치가 감소한 것(12.47, 13.61 mA/cm²)을 확인할 수 있었으며 이로 인해 cell 특성이 낮아져 2.0%의 변환효율을 기록하였다. 반면에 S/(S+Se) 비율이 0.25 이었던 황 분말을 (C)0.004g 넣어 열처리한 조건에서 가장 좋은 태양전지 특성을 보이는 것으로 관찰되었다. V_{oc} 는 348 mV, J_{sc} : 26.71 mA/cm²로 가장 높은 수치를 나타냈으며 FF (fill factor) 수치는 50%, 변환효율은 4.6%의 결과를 나타내었다.

4. 결론

스퍼터링법으로 증착된 Mo-Zn-Sn-Cu 금속 전구체 박막을 이용하여 황화 열처리 과정을 거쳐 고품질의 CZTSSe 박막을 합성하였다. XRD, FE-SEM, XRF, J-V 특성 분석 한 결과에 의하면, CZTSSe의 박막내부의 황과 셀레늄의 조성 비율의 조절에 따라서 Cell의 특성 변화를 이끌어 낼 수 있다는 사실을 확인하였다. 셀레늄과 황 분말이 0.004 g을 이용하여 열처리한 흡수층에서 4.6%의 가장 높은 효율을 보였다. 이러한 현상을 바탕으로, 황화열처리 공정을 조절과 최저고하를 통해 S/(S+Se) 비율 0.25), 고효율을 가지면서 H₂S 가스의 위험성이 없는 CZTSSe 광흡수층을 제조할 수 있다.

후 기

이 논문은 산업통상자원부에서 시행한 지식경제 기술혁신사업의 에너지기술평가원(KETEP) 인력양성프로그램(번호: 2012 4010203180)에 의해 지원되어 작성되었습니다.

References

- Jiang, M., Lan, F., Yan, X., Li, G., "Cu₂ZnSn(S_{1-x}Se_x)₄ thin film solar cells prepared by water-based solution process". phys-

- ica status solidi (a), Vol. 8, pp. 223-7, 2014.
2. Fairbrother, A., Fontané, X., Izquierdo-oça, V., Espindola-Rodriguez, M., López-Marino, S., Placidi, M., López-García, J., Pérez-Rodríguez, A., Saucedo, E., "Single-Step Sulfo-Selenization Method to Synthesize $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_4$ Absorbers from Metallic Stack Precursors". *ChemPhysChem*, Vol. 14, pp. 1836-43, 2013.
 3. Guo, Q., Hillhouse, H. W., Agrawal, R., "Synthesis of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Nanocrystal Ink and Its Use for Solar Cells". *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 131, pp. 11672-3, 2009.
 4. Wang, W., Winkler, M. T., Gunawan, O., Gokmen, T., Todorov, T. K., Zhu, Y., Mitzi, D. B., "Device Characteristics of CZTSSe Thin-Film Solar Cells with 12.6% Efficiency". *Advanced Energy Materials*, Vol. 4, pp. 1301465, 2014.
 5. Kaune, G., Hartnauer, S., Scheer, R., "In situ XRD investigation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin film growth by thermal co-evaporation". *physica status solidi (a)*, Vol. 211, pp. 1991-6, 2014.
 6. Seol, J.-S., Lee, S.-Y., Lee, J.-C., Nam, H.-D., Kim, K.-H., "Electrical and optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films prepared by rf magnetron sputtering process". *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 75, pp. 155-62, 2003.
 7. Wang, J., Li, S., Cai, J., Shen, B., Ren, Y., Qin, G., " $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films: Facile and cost-effective preparation by RF-magnetron sputtering and texture control". *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 552, pp. 418-22, 2013.
 8. Vauche, L., Dubois, J., Laparre, A., Mollica, F., Bodeux, R., Delbos, S., Ruiz, C. M., Pasquinelli, M., Bahi, F., de Monsabert, T. G., Jaime, S., Bodnar, S., Grand, P.-P., " $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin film solar cells above 5% conversion efficiency from electro-deposited Cu Sn Zn precursors". *physica status solidi (a)*, Vol. 211, pp. 2082-5, 2014.
 9. Flynn, B., Wang, W., Chang, C.-h., Herman, G. S., "Microwave assisted synthesis of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ colloidal nanoparticle inks". *physica status solidi (a)*, Vol. 209, pp. 2186-94, 2012.
 10. Kumar, Y. B. K., Bhaskar, P. U., Babu, G. S., Raja, V. S., "Effect of copper salt and thiourea concentrations on the formation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by spray pyrolysis". *physica status solidi (a)*, Vol. 207, pp. 149-56, 2010.
 11. Jimbo, K., Kimura, R., Kamimura, T., Yamada, S., Maw, W. S., Araki, H., Oishi, K., Katagiri, H., " $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -type thin film solar cells using abundant materials". *Thin Solid Films*, Vol. 515, pp. 5997-9, 2007.
 12. Pawar, S. M., Inamdar, A. I., Pawar, B. S., Gurav, K. V., Shin, S. W., Yanjun, X., Kolekar, S. S., Lee, J.-H., Kim, J. H., Im, H., "Synthesis of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) absorber by rapid thermal processing (RTP) sulfurization of stacked metallic precursor films for solar cell applications". *Materials Letters*, Vol. 118, pp. 76-9, 2014.
 13. Shin, S. W., Han, J. H., Park, C. Y., Kim, S.-R., Park, Y. C., Agawane, G. L., Moholkar, A. V., Yun, J. H., Jeong, C. H., Lee, J. Y., Kim, J. H., "A facile and low cost synthesis of earth abundant element $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) nanocrystals: Effect of Cu concentrations". *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 541, pp. 192-7, 2012.
 14. Haight, R., Barkhouse, A., Gunawan, O., Shin, B., Copel, M., Hopstaken, M., Mitzi, D. B., "Band alignment at the $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4/\text{CdS}$ interface". *Applied Physics Letters*, Vol. 98, pp. 253502-1, 2011.
 15. Shin, B., Zhu, Y., Bojarczuk, N. A., Jay Chey, S., Guha, S., "Control of an interfacial MoSe_2 layer in $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin film solar cells: 8.9% power conversion efficiency with a TiN diffusion barrier". *Applied Physics Letters*, Vol. 101, pp. 053903, 2012.
 16. Koo, J., Jeon, S., Oh, M., Cho, H.-i., Son, C., Kim, W. K., "Optimization of Se layer thickness in $\text{Mo}/\text{CuGa}/\text{In}/\text{Se}$ precursor for the formation of $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$ by rapid thermal annealing". *Thin Solid Films*, Vol. 535, pp. 148-53, 2013.