

Selenization 온도가 $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 박막의 특성에 미치는 영향

여수정 · 강명길 · 문종하 · 김진혁*

광전자재료실험실, 신소재공학부, 전남대학교, 광주, 61186

Influence of Selenization Temperature on the Properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Thin Films

Soo Jung Yeo · Myeng Gil Gang · Jong-Ha Moon · Jin Hyeok Kim*

Optoelectronics Convergence Research Center, Department of Material Science and Engineering, Chonnam National University, Gwangju, 61186, Korea

ABSTRACT: The kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe) thin film solar cells were synthesized by selenization of sputtered Cu/Sn/Zn metallic precursors on Mo coated soda lime glass substrate in Ar atmosphere. Cu/Sn/Zn metallic precursors were deposited by DC magnetron sputtering process with 30 W power at room temperature. As-deposited metallic precursors were placed in a graphite box with Se pellets and selenized using rapid thermal processing furnace at various temperature (480°C~560°C) without using a toxic H_2Se gas. Effects of Selenization temperature on the morphological, crystallinity, electrical properties and cell efficiency were investigated by field emission scanning electron microscope (FE-SEM) and X-ray diffraction (XRD), J-V measurement system and solar simulator. Further details about effects of selenization temperature on CZTSe thin films will be discussed.

Key words: $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, Thin film solar cells, Sputtering, Selenization temperature

Nomenclature

CZTSe : $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$

V_{oc} : open-circuit voltage, V

J_{sc} : short-circuit current, mA/cm^2

FF : fill factor

EQE : External quantum efficiency

Subscript

XRD : X-ray diffraction

CBD : Chemical bath deposition

FE-SEM : Field emission scanning electron microscope

1. 서론

현재 박막형 태양전지 중 $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ (CIGS) 흡수층을 기반으로 하는 태양전지의 연구가 활발히 진행 중에 있다. CIGS

박막은 10^4 cm^{-1} 의 높은 광흡수계수와 태양광을 흡수하는데 안정적인 1.0~1.6 eV 정도의 직접천이형 밴드갭을 가지며 얇은 두께로도 충분한 광흡수가 일어나기 때문에 박막형 태양전지의 흡수층으로 사용된다.

그러나 CIGS 박막을 제조하는데 사용되는 In과 Ga는 자원량이 풍부하지 않아 고가이므로 CIGS를 기반으로 하는 태양전지의 산업화를 방해하는 요소가 된다. 따라서 저가 고효율의 태양전지 산업화를 목표로 하는 현 상황에서는 이를 대체할 수 있는 물질의 개발이 필요하다.

대체 물질로 거론되는 물질 중 하나인 $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe)은 기존의 CIGS에서 공급이 제한되는 In, Ga를 자원량이 풍부하고 저가인 Zn와 Sn으로 치환한 물질로 CIGS와 비슷한 결정 구조를 갖고, 높은 흡수계수를 가지므로 CIGS 흡수층을 대체할 차세대 물질로 각광받고 있다^{1,2)}.

CZTSe 흡수층을 합성하는 방법에는 pulsed laser deposition³⁾, electro-deposition⁴⁾, spray pyrolysis⁵⁾, sputtering⁶⁾ 등의 방법들이 사용되고 있다.

최근, 10.4%의 변환효율에 도달한 CZTSe 박막태양전지의 경우, 넓은 면적의 박막을 증착할 수 있어 산업화가 가능한 장점이 있는 스퍼터링법을 이용하여 제작되었고⁷⁾ 10% H_2Se 를 포함한 질소 가스 분위기에서 15분간 열처리를 진행하여 제조되었

*Corresponding author: jinhyeok@chonnam.ac.kr
Received July 11, 2015; Revised July 13, 2015;
Accepted July 16, 2015

다.⁸⁾ 그러나 공정 과정 중에 독성이 강한 H₂Se 가스를 사용하여 열처리를 진행하는 것은 상용화에는 적합하지 못하다.

또한 selenization을 진행하는 온도나 시간 등의 조건에 따라 흡수층의 특성이 변하므로 본 논문에서는 Zn/Sn/Cu 순으로 증착한 금속 전구체를 독성이 적은 Se 분말과 함께 graphite box에 넣고 rapid thermal annealing process (RTP)를 이용하여 단시간에 열처리하여 Sn loss를 방지할 수 있도록 selenization을 진행하였다.^{9,10)} 다양한 온도(480~560°C)에서 10분 동안 H₂Se 가스를 사용하지 않고 셀렌화 공정을 진행하여 제작한 흡수층을 이용하여 태양전지를 제조해 셀렌화 열처리 온도에 따라 CZTSe 박막 태양전지의 특성이 변화하는 것에 대해 연구하였다.

2. 실험방법

2.1 기판 세척

DC sputtering을 이용하여 2.5×2.5 cm² 크기의 soda lime glass 기판 위에 제조된 Mo 박막을 하부 전극으로 사용하였고, 불순물 제거를 위해 암모니아와 증류수를 1:3으로 섞은 용액에 30초간 세척하고 증류수로 기판을 린스한다.

2.2 CZTSe 박막 제조

2.2.1 CZT 금속 전구체 제조

Zn, Sn, Cu 금속 타겟을 사용하여 DC sputtering 방법으로 금속 전구체를 제조하였다. 불순물을 제거하기 위하여 챔버의 초기 진공을 5×10⁻⁶ Torr로 유지한 후 Mo 박막 위에 30 W의 공정 파워, 8 mtorr의 공정압력을 이용하여 Zn, Sn, Cu를 순서대로 증착하여 금속 전구체를 제조하였다.

2.2.2 Selenization을 통한 CZTSe 박막 합성

셀렌화 공정은 열에 노출되는 시간을 줄이고 단시간 열처리 공정을 통하여 Sn 손실을 줄이기 위해 Rapid thermal annealing (RTA) 장비를 이용하여 진행하였다, graphite box 안에 전구체와 함께 0.01 g의 Se 분말을 넣고 각각 480°C, 500°C, 520°C, 540°C, 560°C에서 10분간 열처리를 하여 CZTSe 흡수층 박막을 합성하였고 셀렌화 공정이 끝난 후에는 자연 상태에서 냉각시켰다.

2.3 CZTSe 박막 특성 분석

다양한 온도에서 셀렌화 공정을 진행한 CZTSe 박막의 미세 구조와 단면 특성은 전계 방출형 주사 현미경(Field Emission Scanning Electron Microscopy, FE-SEM, JSCM-6701F, Japan)

을 이용하였다. 박막의 결정성을 측정하기 위해 X선 회절 분석기(X-ray diffraction, XRD, X'pert PRO, Philips, Netherlands)를 이용하였다.

2.4 CZTSe 박막을 이용한 태양전지 제작 및 효율 측정

RTA 장비를 이용하여 다양한 온도에서의 셀렌화 공정을 거쳐 합성된 CZTSe 박막 위에 Chemical bath deposition (CBD)법을 이용하여 CdS를 증착하고 RF sputtering법으로 i-ZnO와 AZO를 증착한 후 DC sputter로 Al 전극을 올려 태양전지를 제조하였다. Al/AZO/i-ZnO/CdS/CZTSe/Mo의 순서로 제조된 태양전지의 효율과 특성을 solar simulator (Sol31, Oriel, USA)를 통해 측정하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

480°C 부터 560°C까지 20°C 간격으로 10분 동안 셀렌화 공정을 진행한 CZTSe 태양전지의 단면 FE-SEM 이미지를 Fig. 1에 나타내었다.

금속전구체는 Cu/Sn/Zn/Mo로 적층되어 있고, 후공정을 통해 제조된 태양전지는 Al/AZO/i-ZnO/CdS/CZTSe/Mo로 i-ZnO는 50 nm, 400 nm AZO, 65 nm의 두께를 갖는 CdS가 증착되었고, CZTSe 흡수층은 약 1 μm의 두께를 갖는 것이 확인되었다. 520°C에서 공정 진행한 CZTSe 박막의 경우에 가장 균일하며 평평한 모습을 보였다. 그러나 전체적으로 셀렌화 공정을 진행

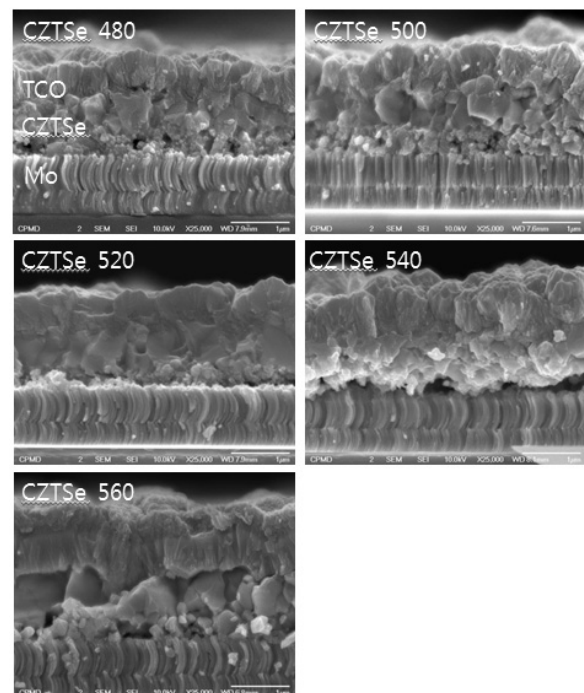


Fig. 1. 480~560°C에서 셀렌화 공정을 진행한 CZTSe Cell의 단면 FE-SEM 이미지

한 흡수층의 상부에 큰 결정, 하부에 ZnSe 로 생각되는 작은 결정이 위치하며 낮은 온도에서는 합성이 잘 이루어지지 않아 거친 형상을 가지는 모습을 보였다. 또한 온도가 증가함에 따라 작은 크기의 공공이 발견되었다.

Fig. 2에는 Cu/Sn/Zn/Mo 구조로 증착된 금속 전구체 박막을 480°C에서 560°C 까지 20°C 간격으로 10분 동안 셀렌화 열처리 과정을 진행하여 합성한 흡수층 박막의 XRD 패턴 분석 결과를 나타내었다. 모든 온도 샘플의 XRD 패턴에서 동일하게 27.13°에서 매우 강한 피크가 나타났는데 이는 CZTSe 주 피크인 (112)면으로 확인되었다[JCPDS card No. 52-0868]. (211), (204), (312), (008), (316)면에서 CZTSe 피크가 관찰되어 CZTSe 상을 형성하였음을 나타낸다. 또한 40.5°에서 Mo의 피크[JCPDS card No. 89-4896]가 관찰되었으며 73°에서 ZnSe 로 생각되는 피크가 나타났대[JCPDS card No. 80-0021].

온도가 증가함에 따라 XRD 패턴 상에 나타난 CZTSe peak의 세기가 증가하여 520°C 이상에서 매우 강한 피크를 형성하여 셀렌화 열처리된 박막의 결정성이 증가하였음을 알 수 있다.

Table 1은 각각의 샘플을 480°C부터 560°C까지 온도를 증가시켜 10분 동안 셀렌화 열처리를 진행한 흡수층을 이용하여 제작한 태양전지의 parameter를 측정된 결과이다. 온도가 증가함에 따라 단락전류(J_{sc})값이 증가하다가 540°C 이상의 온도 조건을 사용하여 열처리한 경우에는 J_{sc} 값이 급격하게 떨어짐을 확인하였다. 또한 온도가 올라감에 따라 540°C 이후의 결과에서

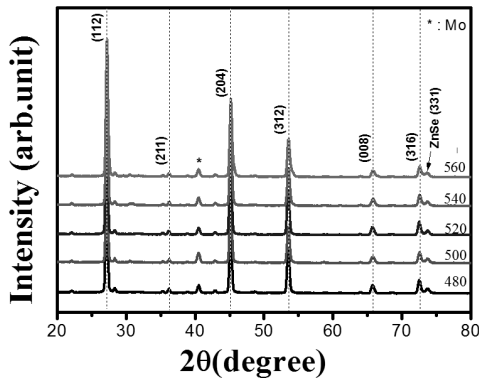


Fig. 2. 480~560°C에서 셀렌화 공정을 진행한 CZTSe 흡수층의 XRD 패턴

Table 1. 다양한 온도에서 10분간 셀렌화 공정을 진행하여 합성한 CZTSe 박막을 이용한 태양전지의 parameter 측정 결과

Temp.(°C)	V_{oc} [mV]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF [%]	η [%]
480°C	281	29.03	34	2.85
500°C	346	28.43	24	2.43
520°C	313	44.96	27	3.86
540°C	353	25.1	25	2.27
560°C	324	17.78	23	1.38

태양전지의 효율이 1% 대의 값으로 급격하게 감소함을 나타낸다. 다양한 온도 조건을 이용하여 제작한 CZTSe 흡수층을 이용한 태양전지의 경우, 520°C에서 313 mV의 개방전압(V_{oc}), 44.96 mA/cm²의 높은 J_{sc} 값을 얻었으며 27%의 낮은 fill factor 값을 얻었음에도 3.86%의 효율을 얻었다.

Fig. 3(a)는 온도별로 셀렌화 열처리 공정을 진행한 CZTSe 태양전지의 J-V 특성을 측정된 결과를 표시하였다. 520°C의 J-V 그래프에서 가장 높은 J_{sc} 값을 나타내었고, 가장 높은 온도인 560°C에서 가장 낮은 J_{sc} 값과 V_{oc} 값을 보였다. 온도가 증가함에 따라 전류 값이 높아지는 경향을 보이다가 520°C를 기점으로 급격한 감소를 보였다.

또한 Fig. 1의 CZTSe 흡수층 단면 이미지에서 볼 수 있듯이 상부에 존재하는 결정과 하부에 존재하는 결정의 크기 차이, 완전한 합성이 이루어지지 않아 생긴 것으로 보이는 결함에 의해 직렬저항(R_s)이 증가한 것이 전반적으로 낮은 FF 값을 보인 원인으로 추정된다. Fig. 3(b)에 나타난 양자효율 그래프를 보면 온도가 증가함에 따라 전류밀도 값이 증가하다가 520°C에서 셀렌화 열처리공정을 진행한 경우에 장파장 영역에서의 흡수가 증가하여 가장 높은 J_{sc} 값을 나타내었고 그보다 더 높은 온도에서 공정된 경우에는 낮은 QE 값을 갖는 것을 확인하였다.

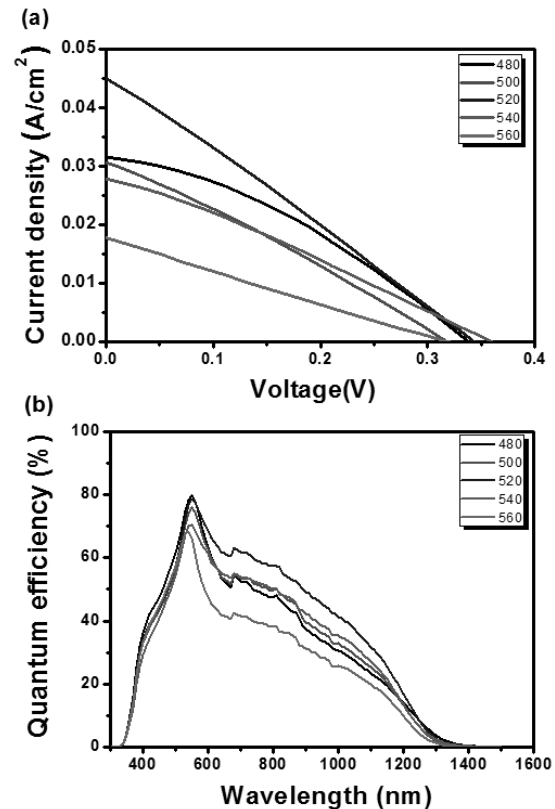


Fig. 3. 다양한 온도에서 10분간 셀렌화 공정을 진행하여 합성한 CZTSe 박막을 이용한 태양전지의 (a)J-V 특성과 (b)양자 효율 데이터

4. 결론

본 연구에서는 셀렌화 열처리 공정 온도가 증가함에 따라 흡수층의 특성에 미치는 영향을 알아보기 위해 XRD, FE-SEM, J-V 및 QE를 측정하여 온도를 다르게 하여 셀렌화 공정을 거친 흡수층을 사용하여 제작한 태양전지의 특성을 분석하였다.

금속 타겟을 사용하여 Mo 기판 위에 Zn, Sn, Cu를 스퍼터링법으로 증착하여 제작한 전구체를 480°C에서 560°C까지 20°C 간격으로 셀렌화 열처리 공정을 진행하여 흡수층을 제작하였다.

온도가 증가함에 따라 흡수층 박막의 결정성이 증가함을 XRD 결과를 통해 확인하였으며, 합성된 CZTSe의 미세구조에서 온도가 증가함에 따라 작은 크기의 공공들이 형성된 모습을 보였으나 520°C에서 열처리한 흡수층의 경우 평평하고 균일한 미세구조를 갖는 것을 확인하였다. Solar simulator로 측정된 parameter와 J-V 특성, QE 그래프에서 온도가 증가함에 따라 J_{sc} 값이 증가하는 경향을 보이다가 장파장 영역에서의 흡수가 증가한 520°C에서 가장 높은 J_{sc} 값을 보였으며, 그 후 높은 온도에서 셀렌화 공정을 진행하는 경우에는 태양전지 J_{sc} , 효율 값이 전체적으로 감소하는 경향을 보였다. 온도가 높아질수록 결정성이 증가하였고, 형성된 박막의 미세구조 분석에서 가장 dense한 박막을 얻은 520°C에서 가장 높은 전류 값인 44.96 mA/cm²와 3.86%의 효율을 얻었다.

이와 같이 셀렌화 열처리 공정의 온도를 변화시켜 제작된 태양전지의 특성이 변하는 사실을 통해 셀렌화 열처리 공정의 온도 조건을 조절하여 이상, 공공 등 결함이 생기지 않는 균일한 박막을 형성한다면 더욱 높은 J_{sc} 값과 고효율을 갖는 CZTSe 태양전지를 제작할 수 있을 것으로 기대된다.

후 기

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

References

1. M. Grossberg, J. Krustok, K. Timmo, M. Altosaar, "Radiative recombination in Cu₂ZnSnSe₄ monograins studied by photoluminescence spectroscopy", *Thin Solid Films* Vol. 517, pp.2489, 2009.
2. S. Siebentritt, S. Schorr, "Kesterites-a challenging material for solar cells", *Prog Photovoltaics*, Vol. 20, pp.512-518, 2012
3. K. Moriya, K. Tanaka, H. Uchiki, "Fabrication of Cu₂ZnSnS₄ thin-film solar cell prepared by pulsed laser deposition, *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol.46, 9A, pp.5780-5781, 2007.
4. L. Guo, Y. Zhu, O. Gunawan, T. Gokmen, V.RDeline, S. Ahmed, L. T. Romankiw, H. Deligiani, "Electrodeposited Cu₂ZnSnSe₄ thin film solar cell with 7% power conversion efficiency. *Prog. Photovoltaics*, Vol. 22, pp.58-68, 2014.
5. Kumar, Y. B. K., Bhaskar, P. U., Babu, G.S.,Raja, V.S., "Effect of copper salt and thiourea concentrations on the formation of Cu₂ZnSnS₄ thin films by spray pyrolysis", *physica status solidi(a)*, Vol. 207, pp.149-156, 2010.
6. G. Brammertz, M. Buffière, S. Oueslati, H. ElAnzeery, K. Ben Messaoud, S. Sahayaraj, C. Koble, M. Meuris, J. Poortmans, "Characterization of defects in 9.7% efficient Cu₂ZnSnSe₄-CdS-ZnO solar cells", *Appl. Phys. Lett.* Vol. 103, pp.163904, 2013.
7. Yeon Hwa Jo, Bhaskar Chandra Mohanty, Deuk Ho Yeon, Seung Min Lee, Yong Soo Cho, "Single elementary target-sputtered Cu₂ZnSnSe₄ thin film solar cells", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 132, pp.136-141, 2015.
8. S. Oueslati, G. Brammertz, M. Buffiere, H. ElAnzeery, O. Touayar, C. Koble, J. Bekaert, M. Meuris, J.Poortmans, "Physical and electrical characterization of high-performance Cu₂ZnSnSe₄ based thin film solar cells", *Thin Solid Films*, Vol. 582, pp. 224-228, 2015.
9. H. Simchi, B.E. McCandless, K. Kim, J.H, Boyle, W.N. Shafarman, "Effect of Rapid Thermal Processing on the structural and device properties of (Ag,Cu)(In,Ga)Se₂ thin film solar cells", *Thin solid films*, Vol.535, pp.102-106, 2013.
10. Jun He, Jiahua Tao, Xiankuan Meng, Yuchen Dong, Kezhi Zhang, Lin Sun, Pingxiong Yang, Junhao Chu, "Effect of selenization time on the growth of Cu₂ZnSnSe₄ thin films obtained from rapid thermal processing of stacked metallic layers", *Materials Letters*, Vol.126, pp.1-4, 2014.