

스퍼터법을 이용한 메탈 전구체기반의 Cu_2SnS_3 (CTS) 박막 태양전지 제조 및 특성 평가

이주연¹⁾ · 김인영²⁾ · Wu minhao¹⁾ · 문종하¹⁾ · 김진혁^{1)*}

¹⁾신소재공학부, 전남대학교, 광주, 61186

²⁾정보통신공학과, 광주과학기술원, 광주, 61005

Fabrication of Cu_2SnS_3 (CTS) thin Film Solar Cells by Sulfurization of Sputtered Metallic Precursors

Ju Yeon Lee¹⁾ · In Young Kim²⁾ · Wu Minhao¹⁾ · Jong Ha Moon¹⁾ · Jin Hyeok Kim^{1)*}

¹⁾Optoelectronics Convergence Research Centre, Department of Materials Science and engineering, Chonnam National University, Gwangju, 61186, Korea

²⁾School of Information and communications, Gwangju Institute of Science and Technology, Gwangju, 61005, Korea

ABSTRACT: Cu_2SnS_3 (CTS) based thin film solar cells (TFSCs) are of great interest because of its earth abundant, low-toxic and eco-friendly material with high optical absorption coefficient of 10^4 cm^{-1} . In this study, the DC sputtered precursor thin films have been sulfurized using rapid thermal annealing (RTA) system in the graphite box under Ar gas atmosphere for 10 minute. The systematic variation of sulfur powder during annealing process has been carried out and their effects on the structural, morphological and optical properties of CTS thin films have been investigated. The preliminary power conversion efficiency of 1.47% with a short circuit current density of 33.9 mA/cm^2 , an open circuit voltage of 159.7 mV, and a fill factor of 27% were obtained for CTS thin film annealed with 0.05g of S powder, although the processing parameters have not yet been optimized.

Key words: Sputtering, Cu_2SnS_3 (CTS), Thin film solar cells

Nomenclature

CTS : Cu_2SnS_3

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

XRF : x-ray fluorescence

XPS : x-ray photoelectron spectroscopy

FE-SEM: field emission scanning electron microscope

1. 서론

현재 박막형 태양전지 산업을 주도하는 화합물인 $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGS)는 10^4 cm^{-1} 의 높은 광흡수계수와 태양광을 흡수하는데 안정적인 1.0~1.6 eV 범위의 직접천이형 밴드갭을 가지며 얇은 두께로도 충분한 광흡수가 일어나기 때문에 박막형 태양전지의 흡수층으로 각광 받고 있다. 2014년 CIGS 기반의 태양전지가 21.7%의 최고 효율을 보고한 이래로 박막형 태양전지에 대한 관심이 계속적으로 증가하고 있으나, In이나 Ga과 같은 희토류 기반의 물질이 갖는 한계와 CIGS와 유사한 박막형 화합물인 CdTe가 갖는 독성 물질의 한계로 인해 새로운 물질에 대한 연구가 요구되고 있다¹⁾.

이러한 독성물질과 희귀금속의 한계를 극복하기 위한 연구로서 최근 각광 받고 있는 물질인 Cu_2SnS_3 (CTS) 화합물은 10^4 cm^{-1} 의 높은 흡수계수와 33%의 이론적 변환 효율을 보고하며 차세대 박막형 태양전지 물질로서 잠재력을 인정받고 있다^{2,3,11)}. 또한 CTS 화합물은 형성되는 물질에 따라 0.9~1.7 eV의 상대적으로 넓은 범위의 밴드갭 에너지를 형성하고 있으며 사성분계 화

*Corresponding author: jinhyeok@jnu.ac.kr

Received November 13, 2015; Revised November 25, 2015;

Accepted December 5, 2015

합물을 합성 했을 시에 발생하는 이상 제어의 문제가 용이하다는 장점을 가지고 있다.

CTS의 결정 구조는 조성 및 박막의 제조 방법, 열처리 방법에 따라 각기 다양한 구조로 형성되고, 다양한 구조로 형성된 박막은 각기 다른 밴드갭 에너지 값을 가진다^{4,5,6}. 최근 evaporation 방법을 기반으로 한 CTS 태양전지에서 최고 효율인 4.63%를 포함한 4.29%, 3.66%의 변환효율을 필두로 지속적인 연구가 이루어져 오고 있다^{8,9,10}. 그러나 evaporation 공정의 경우 조성비 조절이 원활하지 않다는 문제와 함께 박막의 균일도가 떨어지는 한계를 가지고 있다.

이러한 문제점을 완화하고 조성 조절과 균일한 박막의 합성을 위하여 우리 그룹은 스퍼터링법을 이용하여 CTS 박막을 합성했다. 스퍼터링 공정은 재현성 있는 고품질 박막의 증착이 가능하며, 고 용점 물질도 원하는 두께로 쉽게 증착할 수 있다. 스퍼터링 기반의 CTS 연구는 연구가 시작된 기간이 길지 않고, 보고된 문헌의 수도 많지 않아 그 연구 가치가 높을 것으로 고려하고 있다.

본 연구에서는 스퍼터링법을 이용하여 Sn/Cu 순으로 증착한 금속 전구체를 Sulfur 분말 양에 따라 열처리 하여 Cu_2SnS_3 를 합성하고 태양전지 소자를 제조하여 특성을 평가 하였다.

2. 실험 방법

2.1 기판 준비 및 세척

$2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$ 크기의 soda lime glass 기판 위에 evaporation을 이용하여 증착한 Mo 박막을 후면 전극으로 사용하였고, Mo 박막 표면의 불순물 제거를 위해 암모니아와 증류수를 1:3으로 혼합한 용액에 세척한 후 증류수로 헹구서 건조하였다.

2.2 CTS 박막 제조

2.2.1 Sn/Cu 금속 전구체 제조

Sn, Cu 금속 타겟을 사용하여 DC sputtering 법으로 Mo가 코팅된 SLG 기판(Mo-SLG) 위에 증착하여 금속 전구체를 제조하였다. 챔버의 초기 진공은 5×10^{-6} Torr로 유지한 후 30 W의 공정 파워, 8mtorr의 공정 압력으로 증착 진행하였다. 증착 순서는 Sn, Cu 순서이고 증착 시간은 각각 45분과 35분이다.

2.2.2 Sulfurization을 통한 CTS 박막 합성

Sulfurization 공정은 열에 노출되는 시간이 적고 단시간 열처리 공정을 통하여 Sn의 loss를 줄일 수 있는 Rapid thermal annealing (RTA) system을 이용하여 진행하였다. graphite box 안에 적층형 금속 전구체와 함께 0.03 g, 0.04 g, 0.05 g, 0.06 g의 Sulfur 분말을 고르게 넣고 580°C의 온도에서 10분간 열처리를 하여 CTS 흡수층 박막을 합성하였다.

Table 1. graphite 안에서 Sulfur 분말의 양에 따른 Sulfur 분압

sample No.	S 분말 양	Pressure(atm)
CTS3	0.03g	1.31
CTS4	0.04g	1.75
CTS5	0.05g	2.19
CTS6	0.06g	2.63

2.3 CTS 박막 특성 분석

다양한 Sulfur 분압에서 합성된 CTS 박막의 미세 구조와 단면 특성 분석에는 전계 방출형 주사 현미경(Field Emission Scanning Electron Microscopy, FE-SEM, JSM-6701F, JEOL, Japan)을 이용하였다. 박막의 구조와 결정성을 측정하기 위해 X선 회절 분석기(X-ray diffraction, XRD, X'pertPRO, Philips, Eindhoven, Netherlands)와 Micro Raman spectroscopy (Via reflex UV Raman microscope, Renishaw, U.K, at KBSI Gwangju center)를 이용하였다. 박막의 조성비를 알아보기 위해 X선 형광 분석기(X-ray fluorescence, XRF, ZSX Primus II, RIKAKU, Japan)를 이용하였다.

2.4 CTS 박막을 이용한 태양전지 제작 및 효율 측정

다양한 Sulfur 분압에서 RTP 열처리를 통해 합성된 CTS 박막 위에 Chemical bath deposition (CBD)법을 이용하여 80°C에서 CdS buffer층을 증착하고 RF Sputtering 법으로 진성 산화아연(i-ZnO)과 알루미늄이 도핑된 산화 아연(ZnO:Al)을 증착한 후 DC sputter로 알루미늄 전극을 올려 태양전지를 제조하였다.

SLG/Mo/CTS/CdS/i-ZnO/AZO/Al의 순서로 제조된 태양전지의 효율과 특성을 Solar simulator (PV measurement, Inc., USA), 양자효율 측정 장비(Quantum Efficiency, QE, Sol31, Oriel, USA)를 통해 측정하였다. 모든 측정은 상온에서 수행되었다.

3. 실험 결과 및 고찰

FE-SEM을 통해 분석한 Sulfur 분말 양에 따른 CTS 박막의 표면 및 단면 이미지를 Fig. 1에서 볼 수 있다. 단면에서는 전체적으로 박막이 600~700 nm 정도의 두께를 보이고 있으며 전체적으로 박막의 결정립은 500~1 um의 크기로 성장한 모습을 표면에서 관찰할 수 있다. Sulfur 분말의 양에 관계없이 전체적인 박막에서 하부 전극인 Mo와 흡수층인 CTS 박막 계면에서 상당한 공공들이 국부적으로 존재하고 있는 모습을 관찰할 수 있었다. 이러한 공공들은 charge carrier를 trapping 하는 trap site의 역할과 동시에 shunt path로 작용하여 태양전지 소자의 carrier 수집에 안 좋은 영향을 미칠 것으로 보인다. 한편, CTS3, CTS4, CTS5 박막의 표면에서 국부적인 hole들이 존재하고 결정이 집적되면서 상대적인 단차가 존재하는 반면 CTS6 박막의 경우, 상

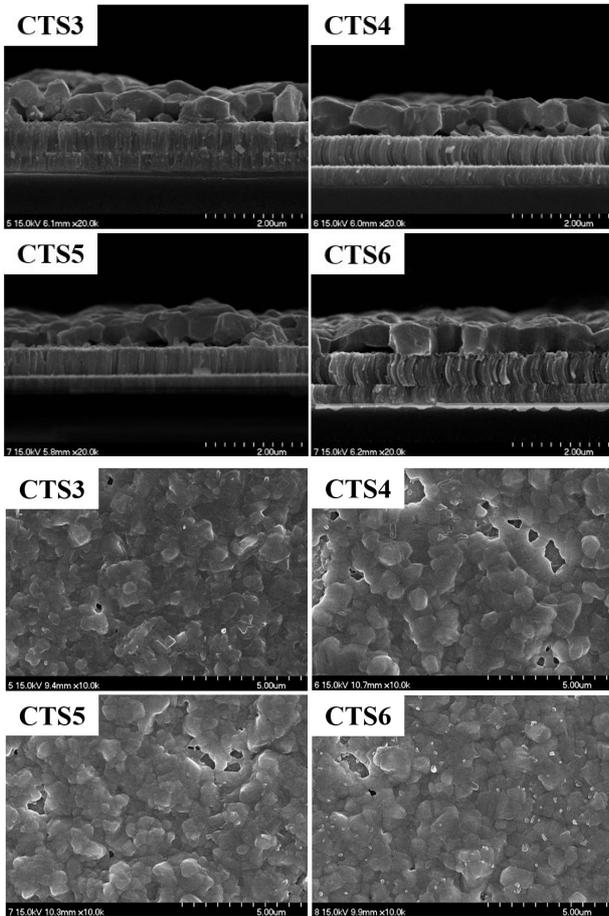


Fig. 1. 다양한 Sulfur 분압으로 황화 공정을 진행한 CTS 흡수층의 단면과 표면 FE-SEM 이미지

대적으로 치밀한 형상을 보이며 공공들의 존재도 감소한 모습을 관찰할 수 있다. 한편, CTS5, CTS6의 박막의 경우, 하부층에서 70 nm 정도의 Mo₂S 층이 Mo와 흡수층 계면에서 성장한 것을 확인할 수 있다.

Fig. 2는 다양한 Sulfur 분압에 따른 CTS 박막의 X선 회절 패턴을 보여준다. 모든 박막은 2θ = 28.43, 32.97, 47.23, 56.21, 69.17, 76.43, 78.73°에서 CTS의 주 peak들이 관찰되었다. Mo 회절 peak를 제외하면 어떤 이상 peak도 관찰되지 않았다. CTS 박막의 주 peak인 (112) 방향의 28.44°의 peak가 가장 강하게 나타났고, 이는 모든 박막이 (112) 방향으로 우선 성장했음을 보여준다. peak의 세기는 Sulfur 분압에 관계없이 유사한 강도를 보였으며, (112) 방향의 주 peak를 확대하여 살펴본 결과 peak의 위치가 조금씩 차이가 나는 것을 볼 수 있다. CTS4, CTS5, CTS6의 박막은 Monoclinic 구조에 가까운 peak의 위치를 보이고, CTS6의 박막의 경우 Tetragonal 구조의 peak에 가까운 모습을 관찰할 수 있다. CTS 박막의 경우 증착 방법과 열처리 공정에 따라 다양한 구조의 박막이 형성되는데, X선 회절 분석에서는 CTS가 주로 형성되는 Monoclinic, Tetragonal, 그리고 Cubic 구조가 유사한 위치에 peak들이 존재하고 있어 결정구조를 구별

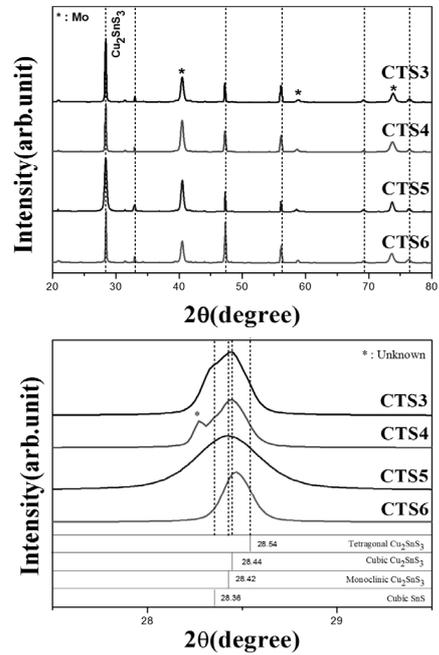


Fig. 2. 다양한 Sulfur 분압으로 황화 공정을 진행한 CTS 흡수층의 XRD 패턴

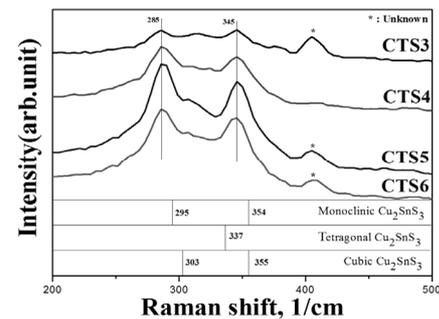


Fig. 3. 다양한 Sulfur 분압으로 황화 공정을 진행한 CTS 흡수층의 Raman shift

하기가 용이하지 않다. 따라서 정확한 구별을 위해서 Raman 분석을 실행할 필요가 있다.

Fig. 3은 다양한 Sulfur 분압에 따른 박막의 구조를 분석하기 위해 Raman 분석을 실시한 결과이다. 모든 박막에서 주로 285, 345/cm에서 peak를 보였고 이것은 Monoclinic 구조와 부합하는 결과이다. Peak는 Sulfur 분압에 따라 달라졌으며, CTS5 박막에서 가장 강한 Raman peak의 세기를 보였다. CTS3, CTS5, CTS6의 박막에서는 405/cm에서 이상 peak로 보이는 peak가 관찰되었다.

X선 형광 분광(X-ray fluorescence spectroscopy, XRF) 분석기를 통해 박막의 조성비에 대한 양적인 정보를 Table 2에서 확인할 수 있다. Cu/Sn 조성비의 경우 Sulfur의 양이 증가함에 따라 증가하면서, Sn의 손실이 발생하는 경향성을 보였다. 박막내부의 Sulfur 공급이 증가함에 따라 열처리 시 SnS, SnS₂가 기체상으로 형성되면서 합성 시 Sn의 손실이 발생 한 것으로 보인다.

Table 2. 다양한 Sulfur 분압으로 황화 공정을 진행한 CTS 흡수층의 원소 조성비

Sample No.	Cu/Sn	S/Metal
CTS3	1.39	1.15
CTS4	1.36	1.15
CTS5	1.45	1.16
CTS6	1.40	1.18

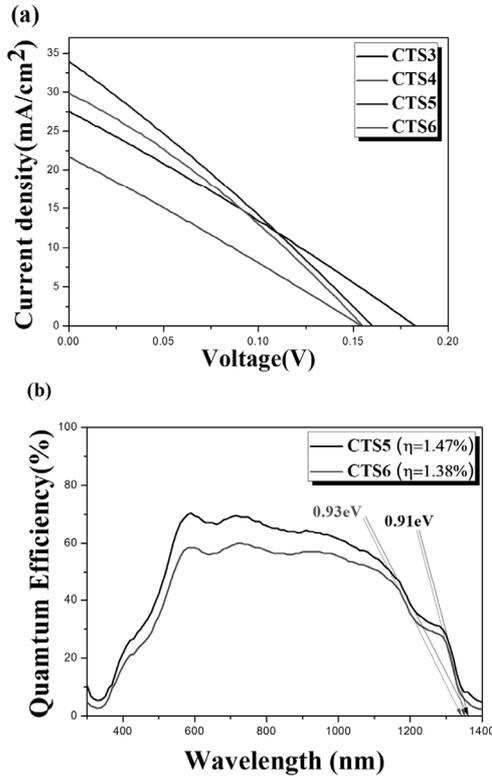


Fig. 4. 다양한 Sulfur 분압으로 10분간 580°C에서 황화 공정 진행하여 합성한 CTS 박막을 이용한 태양전지의 (a)J-V 특성과 (b)양자 효율 데이터

S/Metal 조성비는 Sulfur의 양이 증감함에 따라 미소량 증가했다.

Fig. 4에서 CTS 박막의 J-V 특성 분석 결과(a)와 External Quantum Efficiency (EQE) 분석 결과(b) 및 Table 3에서 소자의 J-V 특성 결과의 세부사항을 보였다. CTS5 소자에서 $V_{oc} = 159.7$ mV, $J_{sc} = 33.9$ mA/cm², FF = 27%, Efficiency = 1.47%의 가장 좋은 결과를 보였다. 1% 이상의 효율을 보인 CTS5와 CST6 소자의 EQE 분석을 통해 박막의 밴드갭이 0.91, 0.93 eV 로 두 박막에서 동일하게 두 밴드갭이 나타남을 확인 했다. 이는

박막 내부에 다른 상의 결정이 존재하면서 밴드갭 내부에 다른 level의 state를 생성하면서 나타난 결과로 고려된다. 전체적인 소자에서 상당히 좋지 않은 FF와 V_{oc} 결과를 보였고, 이러한 요소들이 낮은 효율을 보인 주된 이유이다. 상당히 준수한 R_s 특성에 비하여 낮은 R_{sh} 값은 박막 내부의 shunt path의 존재를 가정하게 하는 것으로 이로 인한 전하운송자의 재결합이 V_{oc} 를 감소시키는 주된 원인으로 고려된다. 낮은 R_{sh} 와 좋지 않은 FF는 PN 접합이 완벽히 이루어지지 않았음을 시사하는 것이며 결국 버퍼층과 흡수층 계면에서 상당한 재결합이 일어남을 예상할 수 있다. 버퍼층과 흡수층 계면에서 상당한 재결합이 일어남을 예상할 수 있다. 추후 연구에서 이러한 요소들의 개선을 통해 더 향상된 소자의 효율을 기대할 수 있을 것으로 보인다.

4. 결론

본 연구에서는 스퍼터링법을 이용하여 Cu₂SnS₃ 박막을 제조하고 열처리 과정시의 Sulfur 분압을 조절하여 Sulfur 분압이 CTS 박막에 미치는 영향을 평가 하였다.

X-선 회절 패턴과 Raman 분석을 통하여 CTS 박막이 (112) 방향의 우선 성장면을 가지며 Monoclinic 구조로 성장한 것을 확인하였다. 전체적인 박막은 Cu poor 한 조성을 가지고 있었으며, Externl Quantum Efficiency 분석을 통해 분석한 박막의 캐리어 수집률은 CTS5 소자에서 최고 75%를 보였고 밴드갭 에너지는 0.91, 0.93 eV를 보였다. 0.05 g의 Sulfur 파우더를 이용하여 열처리한 CTS5 박막에서 Efficiency = 1.47%, $V_{oc} = 159.7$ mV, $J_{sc} = 33.9$ mA/cm², FF = 27%의 가장 좋은 특성을 나타내었다. 이 연구는 스퍼터링법 기반의 Cu₂SnS₃ 박막형 태양전지의 가능성을 보여주는 것으로 poor 한 PN junction 및 결함의 개선을 통해 앞으로의 CTS 태양전지의 효율을 개선할 수 있을 것으로 기대한다.

후기

본 연구는 산업통산자원부에서 시행한 지식경제 기술혁신 사업의 에너지기술평가원(KETEP) 인력양성 프로그램(번호: 20124010203180)과 한국연구재단(NRF)에서 시행한 중견 연구자 지원 사업(NRF-2015R1A2A2A01006856)의 지원 하에 수행되었습니다.

Table 3. 다양한 Sulfur 분압으로 10분간 580°C에서 황화 공정 진행하여 합성한 CTS 박막을 이용한 태양전지의 Parameter 측정 결과

sample No.	V_{oc} [mV]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF [%]	η [%]	R_s [Ω /cm ²]	R_{sh} [Ω /cm ²]
CTS3	182.9	27.6	27	1.35	19.9	26.0
CTS4	153.0	21.5	26	0.86	22.5	25.3
CTS5	159.7	33.9	27	1.47	12.5	18.0
CTS6	155.2	29.9	30	1.38	13.1	24.1

References

1. M. Powalla, P. Jackson, D. Hariskos, S. Paetel, W. Witte, R. Würz, E. Lotter, R. Menner, and W. Wischman, Proc. 29th European Photovoltaic Solar Energy Conf., 2014, 3AO.4.2.
2. D. Tiwari, T. K. Chaudhuri, T. Shripathi, U. Deshpande, and V. G. Sathe, J. Mater. Sci. 25, 3687 (2014).
3. H. Dahman, S. Rabaoui, A. Alyamani, and L. E. Mir, Vacuum 101, 208 (2014).
4. D. Tiwari, T. K. Chaudhuri, T. Shripathi, U. Deshpande, and V. G. Sathe, Appl. Phys. A 117, 1139 (2014).
5. A. Kanai, N. Aihara, K. Toyonaga, H. Araki, A. Takeuchi, and H. Katagiri, Proc. 29th European Photovoltaic Solar Energy Conf., 2014, p. 1805.
6. N. Aihara, A. Kanai, K. Kimura, M. Yamada, K. Toyonaga, H. Araki, A. Takeuchi, and H. Katagiri, Jpn. J. Appl. Phys. 53, 05FW13 (2014).
7. S. A. Vanalakar, G. L. Agawane, S. W. Shin, H. S. Shin, H. S. Yang, P. S. Patil, J. Y. Kim, and J. M. Kim, Acta Mater. 85, 314 (2015).
8. K. Ayaka, T. Kotoba, C. Kotaro, K. Hironori, A. Hideaki, Fabrication of Cu_2SnS_3 thin-film solar cells with power conversion efficiency of over 4%, Jpn. J. Appl. Phys. 54 (2015) 08KC06.
9. N. Mitsuki, F. Junya, Y. Toshiyuki, I. Masanobu, Cu_2SnS_3 thin-film solar cells fabricated by sulfurization from NaF/Cu/Sn stacked precursor, Appl. Phys. Express 8 8 (2015) 042303.
10. A. Kanai, H. Araki, A. Takeuchi, H. Katagiri, Annealing temperature dependence of photovoltaic properties of solar cells containing Cu_2SnS_3 thin films produced by co-evaporation, Phys. Status Solidi B 252 (2015) 1239-1243.
11. A.C. Lokhande, K.V. Gurav, E. Jo, C.D. Lokhande, J.H. Kim, Chemical synthesis of Cu_2SnS_3 (CTS)nanoparticles: Astatusreview, J. Alloys Compd. 656 (2016) 295-310.