

# Cu층 증착시간에 따른 Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (CZTS) 박막의 특성

김윤진 · 김인영 · 강명길 · 문종하 · 김진혁\*

신소재공학부, 전남대학교, 광주, 61186

## Characterization of the Cu-layer deposition time on Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (CZTS) Thin Film Solar Cells Fabricated by Electro-deposition

Yoon Jin Kim · In Young Kim · Myeng Gil Gang · Jong Ha Moon · Jin Hyeok Kim\*

Department of Materials Science and Engineering and Optoelectronics Convergence Research Centre, Chonnam National University, 300, Yongbong-Dong, Buk-Gu, Gwangju, 61186, South Korea

**ABSTRACT:** Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (CZTS) thin films were fabricated by successive electrodeposition of layers of precursor elements followed by sulfurization of an electrodeposited Cu-Zn-Sn precursor. In order to improve quality of the CZTS films, we tried to optimize the deposition condition of absorber layers. In particular, I have conducted optimization experiments by changing the Cu-layer deposition time. The CZTS absorber layers were synthesized by different Cu-layer conditions ranging from 10 to 16 minutes. The sulfurization of Cu/Sn/Zn stacked metallic precursor thin films has been conducted in a graphite box using rapid thermal annealing (RTA). The structural, morphological, compositional, and optical properties of CZTS thin films were investigated using X-ray diffraction (XRD), Field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), Raman spectroscopy, and X-ray Fluorescence Spectrometry (XRF). Especially, the CZTS TFSCs exhibits the best power conversion efficiency of 4.62% with V<sub>oc</sub> of 570 mV, J<sub>sc</sub> of 18.15 mA/cm<sup>2</sup> and FF of 45%. As the time of deposition of the Cu-layer to increasing, the properties were confirmed to be systematically changed. And we have been discussed in detail below.

**Key words:** Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (CZTS), Electro-deposition, Cu-layer deposition time, Thin film solar cells

### Nomenclature

CZTS : Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>  
V<sub>oc</sub> : open-circuit voltage, V  
J<sub>sc</sub> : short-circuit current, mA/cm<sup>2</sup>  
FF : fill factor  
EQE : External quantum efficiency

### Subscript

TFSCs : thin film solar cells  
RTA : rapid thermal annealing  
XRD : X-ray diffraction  
FE-SEM : field emission scanning electron microscopy  
XRF : X-ray Fluorescence Spectrometry

### 1. 서론

Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (CZTS)는 kesterite 결정 구조를 갖는 p형 반도체로서 독성 물질과 희토류 금속을 포함한 CdTe와 Cu(In,Ga)S<sub>2</sub> (CIGS)의 대체군으로서 유망한 후보이다.<sup>1-3)</sup> CZTS는 기존의 삼원 화합물인 구리·인듐·황의 CIS 에서 희금속 인듐이 아연 및 주석으로 대체된 구조로 CZTS의 각 구성 요소는 지구상에 풍부한 물질로 구성되어 있으며 상대적으로 낮은 독성을 가지고 있다.<sup>4,5)</sup> 또한, CZTS는 10<sup>4</sup> cm<sup>-1</sup>의 높은 흡수 계수와 약 1.5 eV의 직접천이형 밴드 갭을 가지고 있고, 이론적 변환 효율을 32.4%를 보고하며 저비용 박막 태양전지에서 잠재력을 가진 물질로 평가 받고 있다.<sup>6,7,9)</sup> 현재 학계에 보고된 CZTS의 최고효율은 8.4%이며 Cu, Sn, Zn로 이루어진 화합물에 Sulfur와 Selenium을 동시 합성된 CZTSSe 박막에서 12.4%의 최고 효율을 보고한바 있다.<sup>10,11)</sup> 그러나 위의 결과들은 hydrazine의 매우 독성이 강한 물질과 고비용 공정인 evaporation 법의 진공장비를 사용한 환경적, 비용적 한계를 가지고 있다. 일반적으로 진공과 비진공 기술을 기초하여 다양한 방법이 CZTS 박막을 제조하는데 사용되고 있으나 비진공 화학 증착 방법의 경우 박막의 대용량, 저비용 공

\*Corresponding author: jinhyeok@chonnam.ac.kr  
Received December 23, 2015; Revised December 24, 2015;  
Accepted January 4, 2016

업 생산에 유리한 점을 보이며 상업적 접근에 이점을 선점하고 있다.<sup>2,8)</sup> 비진공 증착 방법 중에서, 전기화학 증착은 공정이 간단 하면서 저렴한 공정 환경 및, 상온 성장이 가능한 점 그리고 대면 적에 용이한 방식과 같은 장점으로 인해 상당히 경제적이며 효율적인 증착 방식으로 평가받고 있다. F. Jiang은 전기 화학 증착법을 이용하여 CZTS 박막을 제조하고 8.1%의 화학 증착법 기반의 세계 최고효율을 보고하며 전기 화학 증착법의 효용성을 입증한 바 있다.<sup>12)</sup>

본 논문에서는 CZTS 전구체의 합성을 위하여 전기화학 증착법을 채택하고 CZTS 박막을 합성하고 소자를 제조하여 그 특성을 평가했다. 한편, 전기 화학적 박막 증착법의 경우 일반적으로 전류 밀도, 전극 전위, 온도, 농도, 그리고 전해질 용액의 pH 증착 조건에 민감한 방법으로 하나의 금속의 증착을 위한 유리한 조건이 물질마다 다르기 때문에 동시에 여러 물질을 한꺼번에 증착하는 것이 매우 어렵다. 이러한 문제를 해결하기 위하여, Cu, Sn, Zn의 단일 원소를 적층방식으로 증착하여 전구체를 제조하였다. 적층 방식은 공동 증착과는 달리 각 전착 공정에서 전하의 흐름을 제어함으로써, 전구체 조성의 조절이 용이하다.<sup>3)</sup>

이 연구에서, 전기 화학 증착법을 이용하여 Cu 단일층의 증착 시간에 따른 CZTS 박막을 제조하고, 박막의 구조적, 결정학적 및 CZTS 태양전지 소자의 전기적 특성을 평가했다.

## 2. 실험방법

### 2.1 기판

DC sputtering법으로  $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$  크기의 soda lime glass 기판 위에  $1 \mu\text{m}$  두께를 갖는 Mo 박막을 제조하였다. 불순물을 제거하기 위해 증류수와 암모니아를 1:3으로 섞은 용액에 2분간 세척을 하고 증류수로 기판을 세정하였다.

### 2.2 CZTS 박막 제조

#### 2.2.1 CZT 금속 전구체 제조

전해 도금을 위한 전해액 제조는 100 mM copper sulphate pentahydrate [ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ], 150 mM zinc sulphate heptahydrate [ $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ], 20 mM tin (II) sulphate dehydrate [ $\text{SnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ], 100 mM tri-sodium citrate dehydrate and

100 mM EDTA를 사용하였다. CZT 전구체는 상온에서 Cu, Sn, Zn 순서대로 증착하여 제조하였다. 이때, Multichannel Potentiostat/Galvanostat 장치(WonATech사: WMPG1000, ver. 1.11.)를 이용 하였으며 reference electrode로는 Ag/AgCl 칼로멜 전극을, counter electrode로는 흑연을, working electrode로는 Mo/SLG을 사용하는 three-electrode system을 이용하였다.

#### 2.2.2 Sulfurization을 통한 CZTS 박막 합성

황화 열처리 공정을 진행하기 전에 Furnace 장비에서 soft-

annealing 공정을 진행하였으며  $300^\circ\text{C}$ 에서 1시간동안 진행하였다. 이후, 황화 열처리 공정은 rapid thermal annealing (RTA) 장비를 이용하여 면적이  $25 \text{ cm}^2$ 인 graphite box 안에 S 분말을 0.04 g 넣고  $580^\circ\text{C}$ 에서 10분간 열처리하여 CZTS 흡수층 박막을 합성하였고 열처리 후에는 자연 상태에서 냉각시켰다.

### 2.3 CZTS 박막을 이용한 태양전지 제작 및 효율 측정

CZTS 박막 위에 Chemical bath deposition (CBD)법을 이용하여 CdS를 증착한 뒤 i-ZnO와 AZO를 RF sputtering법을 이용하여 증착하였다. 그 위에 DC sputter를 이용하여 Al 전극을 올려 태양전지를 제조하였다. Mo/CZTS/CdS/i-ZnO/AZO/Al의 순서로 제작된 태양전지의 효율 등 전기적 특성을 solar simulator (XES, SAN-EI, Japan)를 통해 측정하였다.

### 2.4 CZTS 박막 특성 분석

황화 열처리된 박막의 결정성을 확인하기 위하여 X선 회절 분석기(X-ray diffraction, XRD, X' pert PRO, Philips, Netherlands), Raman spectroscopy, X-ray Fluorescence Spectrometry (XRF, ZSX Primus II RIGAKU Corp)를 이용하여 분석하였다. 박막의 두께와 미세 구조 및 표면의 특성은 전계 방출형 주사 현미경(Field Emission Scanning Electron Microscopy, FE-SEM, JSCM-6701F, Japan)을 이용하여 분석하였다.

## 3. 실험 결과 및 고찰

Fig. 1과 2는 electro-deposition법으로 제조된 전구체를 황화 열처리한 박막의 FE-SEM 이미지이다. Fig. 1은 Cu층을 10, 12, 14, 16분으로 증착한 단면 FE-SEM 이미지로써, 전반적으로 치밀한 미세구조를 가지는 박막이 형성된 것을 확인할 수 있었으나 상부는  $1 \mu\text{m}$  크기를 갖는 큰 입자가 주로 분포하며 하부는 상

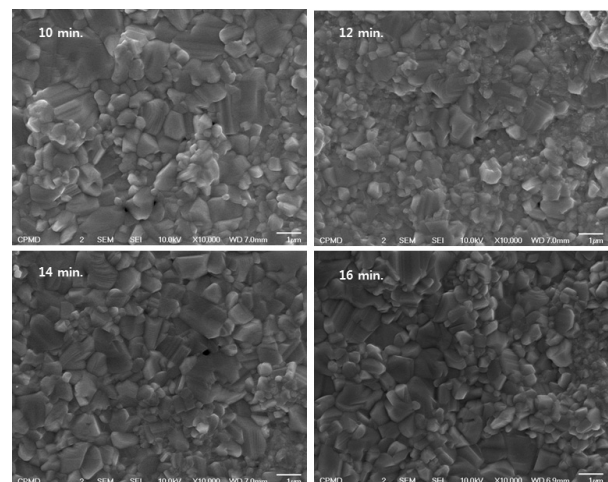


Fig. 1. Cu층을 10분~16분 사이에서 진행한 CZTS 표면 FE-SEM 이미지

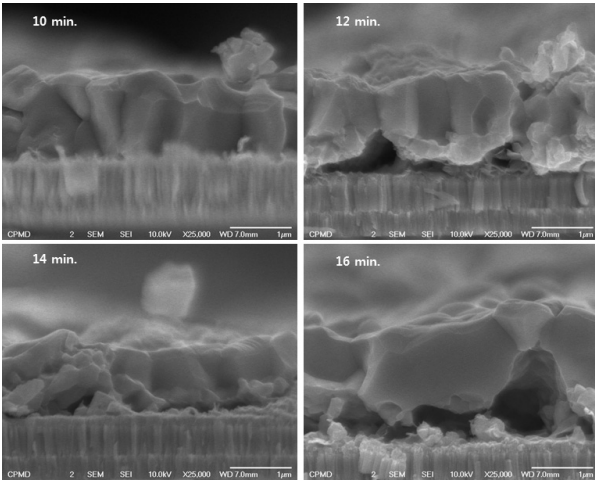


Fig. 2. Cu층을 10분~16분 사이에서 진행한 CZTS 단면 FE-SEM 이미지

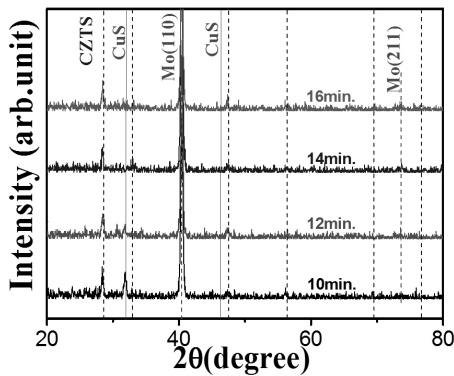


Fig. 3. Cu층을 10분~16분 사이에서 진행한 CZTS XRD 패턴

대적으로 작은 입자가 분포하고 있는 것을 확인하였다.

그러나 Cu 전구체를 10, 12, 14분에서 증착한 샘플 표면에서는 void가 관찰되었으며 16분에서 증착한 샘플 표면이 가장 치밀한 미세 구조를 보였다. CZTS 흡수층의 두께는 모든 샘플에서 1 μm 이상의 두께를 보였으며 최대 2.2 μm 두께를 관찰하였다. 반면 16분에서 증착한 샘플은 박막 중간에 1 μm 크기의 void가 관찰되었다.

Fig. 3은 electro-deposition법으로 제조된 전구체 박막을 황화 열처리한 박막의 XRD 패턴 분석 결과를 나타내었다. 모든 Cu층 증착 시간별 샘플의 XRD 패턴에서 동일하게 28.46°에서 매우 강한 피크가 나타났는데 이는 CZTS 주 피크인 (112)면으로 확인되었으며 [JCPDS card No.26-0575] 또한 (220), (132)면에 해당하는 CZTS 피크가 관찰되어 CZTS상을 형성하였음을 나타낸다. 또한, 40.46°에서 Mo의 피크 [JCPDS card No.89-4896]가 관찰 되었으며 31.78°에서 CuS로 해당하는 피크가 나타났다 [JCPDS card No.78-0877].

10,12분에서 증착한 경우에 XRD 패턴 상에 나타난 CuS는 14,16분에서는 보이지 않았으며 Cu 증착시간이 증가함에 따라 CZTS peak의 세기가 증가하여 박막의 결정성이 증가하였음을

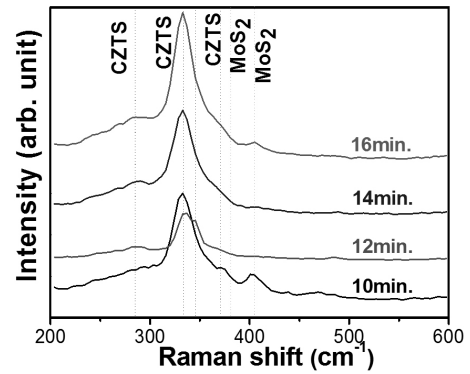


Fig. 4. Cu층을 10분~16분 사이에서 진행한 CZTS Raman peaks

Table 1. Cu층 증착 시간에 따른 CZTS 흡수층 조성 비율

Time	Cu/(Zn+Sn)	Cu/Sn	Zn/Sn	Sn/(Cu+Zn)
10분	0.47	0.79	0.67	0.69
12분	0.65	1.68	1.57	0.31
14분	0.68	1.91	1.80	0.27
16분	0.68	1.60	1.36	0.34

Table 2. Cu층 증착 시간에 따른 CZTS 박막을 이용한 태양전지의 parameter 측정 결과

Time	V <sub>oc</sub> [mV]	J <sub>sc</sub> [mA/cm <sup>2</sup> ]	FF [%]	η [%]
10분	326	13.75	34	1.53
12분	278	22.04	34	2.06
14분	563	14.96	46	3.90
16분	570	18.15	45	4.62

알 수 있다.

Fig. 4는 electro-deposition법으로 제조된 전구체를 황화 열처리한 박막의 Raman peak이다. 황화 열처리된 박막의 Raman 분석 결과, 단일상의 CZTS가 관찰이 되었으며 12분을 제외하고 Cu층 증착 시간이 증가함에 따라 Raman 피크 세기가 향상되는 것을 관찰할 수 있다. 또한, 이상 peak인 MoS<sub>2</sub>를 관찰할 수 있었으며 이상 peak이 강한 샘플에서는 전기적 특성이 낮게 나타나는 것으로 관찰되었다.

Table 1은 electro-deposition법으로 Cu층 증착 시간을 변화하여 제작한 전구체를 황화 열처리한 샘플의 조성을 나타낸 표이다. Cu층 증착시간이 증가함에 따라 Cu/(Zn+Sn)비율값이 증가하는 것을 확인하였다. Cu층이 잘 증착됨을 알 수 있었다. 그러나, Cu/Sn의 비율 값이 16분 샘플에서 개연성을 보이지 않았으며 Sn/(Cu+Zn)비율 값을 토대로 Sn 성분이 타 샘플보다 더 많았다는 것을 확인 할 수 있었다.

Table 2는 각각의 샘플을 Cu층 증착 시간을 10분부터 16분까지 증가시켜 10분 동안 황화 열처리를 진행한 흡수층을 이용하여 제작한 태양전지의 전기적 특성을 측정된 결과이다. Cu층 증착 시간을 증가함에 따라 10, 14, 16분의 샘플은 개방전압(V<sub>oc</sub>), 단락전류(J<sub>sc</sub>)는 증가하는 경향을 보였으나 12분의 샘플에서는

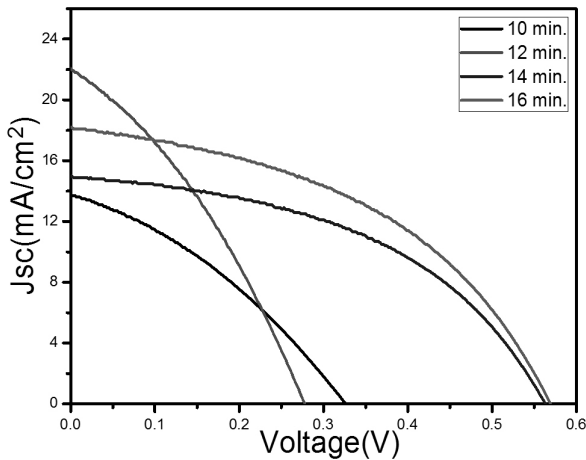


Fig. 5. Cu층을 10분~16분 사이에서 진행하여 합성한 CZTS 박막을 이용한 태양전지의 J-V 특성

개방전압( $V_{oc}$ )은 급격하게 떨어지고 단락전류( $J_{sc}$ )는 급격하게 증가함을 확인하였다. 그러나 태양전지의 효율이 모든 샘플에서 1% 이상 보였으며 Cu층 증착 시간이 증가함에 따라 효율 또한 증가함을 확인하였다. 다양한 증착 시간 조건을 이용하여 제작한 CZTS 흡수층을 이용 제작한 태양전지 중, Cu층 증착 시간이 16분인 경우에서 570 mV의 높은 개방전압( $V_{oc}$ ), 18.15 mA/cm<sup>2</sup>의 단락전류( $J_{sc}$ )값을 얻었으며 45%의 fill factor 값을 얻어 4.62%의 효율을 얻었다.

Fig. 5는 Cu층 증착 시간을 변화하여 제작한 전구체에 황화 열처리한 CZTS 태양전지의 J-V 특성을 측정한 결과를 표시하였다. Cu층 증착 시간이 12분인 경우 가장 높은 단락전류( $J_{sc}$ )값을 보였지만 동시에 가장 낮은 개방전압( $V_{oc}$ )값을 보였다. 16분 증착한 샘플은 두 번째로 높은 단락전류( $J_{sc}$ )값을 보였지만 가장 높은 개방전압( $V_{oc}$ )값을 보였다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 Cu층 증착 시간을 증가함에 따른 흡수층의 특성에 미치는 영향을 구조적, 결정학적, 전기적 특성을 분석하였으며 이를 위해 XRD, FE-SEM, Raman, J-V curve를 측정하였다. 분석한 결과에 의하면, Cu층 증착 시간이 증가함에 따라 CZTS 흡수층 박막의 결정성이 향상함을 XRD 결과를 통해 확인하였다.

합성된 CZTS의 미세구조는 Cu층 증착 시간이 증가함에 따라 grain의 크기가 상대적으로 커지는 경향을 확인하였으며 상부는 1  $\mu$ m 크기를 갖는 큰 입자가 주로 분포하며 하부는 상대적으로 크기가 작은 입자가 분포하고 있는 것을 확인하였다. 또한 Mo와 흡수층 사이의 계면에서 많은 void가 존재하는 것을 관찰하였다.

Solar simulator로 측정한 parameter와 J-V 특성 그래프에서

Cu층 증착 시간이 증가함에 따라 12분 증착 샘플을 제외하고 개방전압( $V_{oc}$ ), 단락전류( $J_{sc}$ )가 증가하는 경향을 보였다. Cu층 증착 시간이 증가할수록 결정성이 증가하였고, 형성된 박막의 미세구조가 가장 dense하고 두께가 두꺼운 박막을 얻은 16분 증착 샘플에서 가장 높은 개방전압 값인 570 mV와 4.62%의 효율을 얻었다.

위 실험을 통하여 Cu층 증착 시간을 변화시켜 metal의 composition ratio를 조절하는 것은 제작된 태양전지의 특성에 큰 영향을 주게 되는 것을 확인하였으며 최적화된 composition ratio를 이용하여 void와 secondary phase를 없앤 균일한 흡수층을 형성한다면 더욱 높은 개방전압( $V_{oc}$ ), 단락전류( $J_{sc}$ ) 그리고 고효율을 갖는 CZTS 태양전지를 제작할 수 있을 것으로 기대된다.

#### 후 기

본 연구는 산업통상자원부에서 시행한 지식경제 기술혁신사업의 에너지기술평가원(KETEP) 인력양성 프로그램(번호:20124010203180)에 의해 지원되어 작성되었습니다.

본 연구는 한국지식경제부(MKE)와 산업기술연구회(ISTK)의 25%효율을 가지는 탠덤 CIGS 박막 태양전지 핵심기술개발 연구에 의해 재정적으로 지원되었습니다.

#### References

1. S.C. Riha, B.A. Parkinson, A.L. Prieto, "Solution-based synthesis and characterization of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> nanocrystals", J. Am. Chem. Soc., Vol.131, pp.12054-12055, 2009.
2. T. Tanaka, D. Kawasaki, M. Nishio, Q. Guo, H. Ogawa, "Fabrication of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films by co-evaporation", Phys. Status Solidi, (c) 3, pp.2844-2847, 2006.
3. Jonathan J. Scragg a, Dominik M. Berg b, Phillip J. Dale b, "A 3.2% efficient Kesterite device from electrodeposited stacked elemental layers", Electroanalytical Chemistry, Vol.646, pp.52-59, 2010.
4. J. S. Seol, S. Y. Lee, J. C. Lee, H. D. Nam, K. H. Kim, "Electrical and optical properties of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films prepared by rf magnetron sputtering process", Sol. Energy Mater. Sol. Cells, Vol.75, no.1-2, pp.155-162, 2003.
5. L. Sun, J. He, H. Kong, F. Yue, P. Yang, J. H. Chu, "Structure, composition and optical properties of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films deposited by Pulsed Laser Deposition method", Sol. Energy Mater. Sol. Cells, Vol.95, no.10, pp.2907-2913, 2011.
6. D.B. Mitzi, O. Gunawan, T.K. Todorov, K. Wang, S. Guha, "The path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cell", Sol. Energy Mater. Sol. Cells, Vol.95, pp.1421-1436, 2011.
7. C. Persson, "Electronic and optical properties of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> and Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub>", J. Appl. Phys., Vol.107, pp.053710, 2010.

8. M. Altosaar, J. Raudoja, K. Timmo, M. Danilson, M. Grossberg, J. Krustok, E. Mellikov, "Cu<sub>2</sub>Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Sn(Se<sub>1-y</sub>S<sub>y</sub>)<sub>4</sub> solid solutions as absorber materials for solar cells", *Phys. Status Solidi*, (a) 205, pp.167-170, 2008.
9. Wooseok Ki, Huhg W. Hillhouse, "Earth-Abundant Element Photovoltaics Directly from Soluble Precursors with High Yield Using a Non-Toxic Solvent", *Advanced Energy Materials*, Vol.1, pp.732-735, 2011.
10. Byungha Shin, Oki Gunawan, Yu Zhu, Nestor A. Bojarczuk, S. Jay Chey, Supratik Guha, "Thin film solar cell with 8.4% power conversion efficiency using an earth-abundant Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> absorber", *Progress in Photovoltaics*, Vol.21, pp.72-76, 2013
11. Wei Wang, Mark T. Winkler, Oki Gunawan, Tayfun Gokmen, Teodor K. Todorov, Yu Zhu, David B. Mitzi, "Device Characteristics of CZTSSe Thin-Film Solar Cells with 12.6% Efficiency", *Advanced Energy Materials*, Vol.4, no.7, 1301465 pp.1-5, 2014.
12. Feng Jiang, Shigeru Ikeda, Zeguo Tang, Takashi Minemoto, Wilman Septina, Takashi Harada, Michio Matsumura, "Impact of alloying duration of an electrodeposited Cu/Sn/Zn metallic stack on properties of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> absorbers for thin-film solar cell", *Progress in Photovoltaics*, Vol.23, pp.1884-1895, 2015.