펄스 레이저 증착법으로 제작한 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 박막의 구조 특성 변화에 대한 증착 시간 효과

변미랑 · 배종성^{*††} · 홍태은^{*} · 정의덕^{*} · 김신호 · 김양도[†]
부산대학교 재료공학부, *한국기초과학지원연구원 부산센터

Effect of the Deposition Time onto Structural Properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin Films Deposited by Pulsed Laser Deposition

Mirang Byeon, Jong-Seong Bae^{*††}, Tae-Eun Hong^{*},
Euh-Duck Jeong^{*}, Shinho Kim and Yangdo Kim[†]

Department of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Busan, Korea

*Busan Center, Korea Basic Science Institute, Busan, Korea

(2012년 10월 4일 접수 : 2012년 11월 6일 최종수정 : 2012년 11월 8일 채택)

Abstract The $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) thin film solar cell is a candidate next generation thin film solar cell. For the application of an absorption layer in solar cells, CZTS thin films were deposited by pulsed laser deposition (PLD) at substrate temperature of 300 °C without post annealing process. Deposition time was carefully adjusted as the main experimental variable. Regardless of deposition time, single phase CZTS thin films are obtained with no existence of secondary phases. Irregularly-shaped grains are densely formed on the surface of CZTS thin films. With increasing deposition time, the grain size increases and the thickness of the CZTS thin films increases from 0.16 to 1 μm . The variation of the surface morphology and thickness of the CZTS thin films depends on the deposition time. The stoichiometry of all CZTS thin films shows a Cu-rich and S-poor state. Sn content gradually increases as deposition time increases. Secondary ion mass spectrometry was carried out to evaluate the elemental depth distribution in CZTS thin films. The optimal deposition time to grow CZTS thin films is 150 min. In this study, we show the effect of deposition time on the structural properties of CZTS thin film deposited on soda lime glass (SLG) substrate using PLD. We present a comprehensive evaluation of CZTS thin films.

Key words $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS), thin film solar cells, Pulsed Laser Deposition(PLD), Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS).

1. 서 론

현재 태양전지의 주된 화두는 고효율과 낮은 생산 비용으로 이를 달성하기 위해 다양한 연구가 진행되고 있다. 박막형 태양전지는 결정형에 비해 생산 원가를 크게 절감할 수 있고, 대면적 디스플레이와 같이 기존에 구축된 생산 설비 및 기술을 응용할 수 있는 장점을 가지고 있다. 특히 동시 증발법(co-evaporation)으로 제작한

$\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGS) 박막형 태양전지의 경우 20 %에 달하는 높은 변환 효율이 보고되고 있으며, 결정질 태양전지를 잇는 차세대 태양전지로서 각광을 받고 있다.¹⁾ 그러나 CIGS 박막형 태양전지를 구성하는 원소 중 In과 Ga은 희소 원소로서 다른 원소에 비해 매장량이 적어 공급이 제한적이며, 중금속인 Se 역시 독성을 유발하는 단점이 있다. 이러한 단점을 극복하고자 차세대 연구분야로 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) 박막형 태양전지에 대한 연구가 활

[†]Corresponding author

E-Mail : yangdo@pusan.ac.kr (Y. Kim, Pusan Nat'l Univ.)

^{††}Corresponding author

E-Mail : jsbae@kbsi.re.kr (J. S. Bae, KBSI)

발히 진행되고 있다. CZTS는 CIGS의 In과 Ga를 Zn와 Sn으로, Se를 S로 각각 치환한 kesterite 구조이다. CZTS는 CIGS와 유사한 결정구조와 특성을 가지며, Cu, Zn 및 Sn과 같은 저가의 범용 원소와 독성이 없는 S를 사용하는 장점이 있다. 또한 CZTS의 에너지 금지대 폭(energy band gap)은 약 1.38~1.5 eV이며,^{2,4)} 광흡수 계수는 10^4 cm^{-1} 이상으로 높아 태양전지 광흡수층으로서 이상적인 광특성을 가지고 있다.⁵⁾

CZTS 광흡수층을 제작하는 방법에는 수용액 기반 합성법(solution based synthesis),⁶⁾ 분무 열분해법(spray pyrolysis),⁷⁾ 전해 도금법(electro deposition),⁸⁾ 증발법(evaporation),⁹⁾ 라디오파 마그네트론 스퍼터링법(radio frequency magnetron sputtering),¹⁰⁾ 펄스 레이저 증착법(pulsed laser deposition)¹¹⁻¹³⁾ 등이 있다. 단일 타겟(target)을 증착할 경우 동시 증발법이나 스퍼터링법은 부분압과 스퍼터율(sputter yield)의 차이로 인해 다성분계 박막 조성을 제어하기가 어렵다.¹⁴⁾ 또한 CZTS 박막 결정 특성 향상을 위해 $\text{N}_2 + \text{H}_2\text{S}$ 5% 분위기에서 1시간 동안 400 °C로 유지하는 열처리 공정을 진행하나,^{2,12,15)} 이는 독성의 H_2S 가스 사용으로 인해 위험하고, 추가된 공정으로 인해 시간과 비용이 증가하는 단점이 있다.

따라서 본 연구에서는 다성분계 물질의 조성 제어 증착이 가능한 펄스 레이저 증착법으로 CZTS 광흡수층을 제작하였다. 또한 후열처리 과정 없이 기판 온도를 조절하여 펄스 레이저 증착법 단일 공정으로 제작한 CZTS 광흡수층의 증착 시간에 따른 구조, 형상, 조성 특성을 평가하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 펄스 레이저 증착법으로 CZTS 박막을 증착하였다. 펄스 레이저 증착법의 레이저원으로 파장 248 nm의 KrF 엑시머 레이저(Lambda Physik, COMPEX 205, Germany)를 사용하였으며, 레이저 에너지와 반복율은 각각 200 mJ, 5 Hz로 유지하였다. 타겟은 1 인치 직경의 99.99% 순도를 가진 단일 타겟을 사용하였고, 기판과의 거리를 4.5 cm로 조절하였다. 본 실험에서는 소다석회유리(soda lime glass, SLG) 위에 직류 마그네트론 스퍼터링법(direct current magnetron sputter)을 이용하여 1 μm 두께의 Mo를 증착한 기판을 사용하였다. 기판은 표면의 오염 물질을 제거하기 위해 아세톤, 에탄올, 고순도 탈이온수(de-ionized water) 순서로 각 10분간 초음파 세척을 하였으며, 각 세척 단계 사이마다 질소(N_2) 가스로 건조하였다. CZTS 박막을 증착하는 동안 터보 분자 펌프(turbo molecular pump, TMP)를 사용하여 증착실(chamber)의 진공도를 $1 \times 10^{-6} \text{ torr}$ 정도로 유

지하였다. 타겟은 특정부위에 흠(pit)이 형성되는 것을 방지하고자 30 rpm으로 회전하였으며, 기판은 균일한 두께의 박막을 증착하고자 10 rpm으로 회전하였다. 후열처리 공정을 대체하기 위해 기판 온도를 300 °C로 유지한 후, 증착 시간을 30, 60, 90, 120 및 150분으로 변화시키면서 증착 시간에 따른 CZTS 박막의 특성 변화를 분석하였다.

CZTS 박막의 구조와 결정성은 Ni 필터를 장착한 0.154 nm 파장을 가진 $\text{CuK}\alpha$ 소스(source)를 사용한 고분해능 X-선 회절 분석기(high resolution X-ray diffraction, HR-XRD, X'pert PRO, Philips, Netherlands)로 분석하였다. 박막의 표면 및 단면 형상, 두께는 주사 전자 현미경(scanning electron microscopy, SEM, Hitachi, S-4100, Japan)으로 관찰하였으며, 조성은 에너지 분산 X-선 분광기(energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS, Horiba, EX-250, Japan)로 측정하였다. 각 원소의 깊이별 분포는 이차이온 질량 분석기(secondary ion mass spectrometry, SIMS, IMS-6f, CAMECA, France)로 분석하였다. 이차이온 질량 분석기는 Cs^+ 일차이온, 충돌에너지(impact energy) 5 kV, 이온전류 20 nA를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

증착 시간에 따른 CZTS 박막의 X선 회절 패턴을 Fig. 1(a)에 나타내었다. 기판으로 사용한 Mo 박막의 회절 피크는 2 θ 가 36.39, 38.67 및 40.44° 일 때 각각 관찰된다. 증착된 CZTS 박막의 회절 피크를 ICDD 카드 26-0575와 대조해 보면 2 θ 가 28.45, 47.39 및 56.20°에서 나타나는 회절 피크는 각각 kesterite 구조의 CZTS (1 1 2), (2 2 0) 및 (3 1 2) 면의 회절 피크에 해당한다. 증착 시간의 변화에 상관없이 ZnS , Cu_{2-x}S 및 SnS_3 등의 이차상과 관련된 피크는 발견되지 않는다. 기판 온도를 300 °C로 유지하고 증착한 후, 후열처리 공정을 하지 않은 CZTS 박막의 경우 2 θ 가 28.45°에서 c축으로 우선 배향되어 결정화된 CZTS (1 1 2) 면의 회절 피크를 뚜렷하게 확인할 수 있다. 증착 시간에 따른 CZTS 박막의 결정성을 알아보기 위하여 CZTS (1 1 2) 면 회절 피크의 반치폭(full width at half maximum, FWHM)으로부터 계산한 평균 결정립(grain) 크기는 Fig. 1(b)와 같다. 평균 결정립 크기는 아래의 Scherrer 공식으로 계산하였다.¹⁶⁾

$$D = \frac{0.9\lambda}{B_r \cos\theta} \quad (1)$$

이 식에서 D는 평균 결정립 크기, λ 는 $\text{Cu K}\alpha$ (0.154 nm)의 파장, B_r 은 (1 1 2)면 회절 피크의 반치폭, θ 는

Fig. 1. (a) XRD patterns of CZTS thin films as the function of deposition time. (b) FWHM and grain size of (1 1 2) peak.

Fig. 2. Surface SEM images of CZTS thin films with various deposition time. Deposition time is (a) 30, (b) 60, (c) 90, (d) 120 and (e) 150 min, respectively.

브래그(Bragg) 회절각을 각각 의미한다. 증착 시간이 증가함에 따라 반치폭은 감소하는 반면에 (1 1 2) 면의 회절 피크의 강도 및 평균 결정립 크기는 증가한다. 이러한 결과는 Fig. 2의 주사 전자 현미경 결과와 일치한다. 150분 동안 증착한 시료의 경우 반치폭은 0.112° 로 최소이고 평균 결정립 크기는 약 73 nm로 최대값을 가지므로 150분에서 증착한 CZTS 박막의 결정성이 뛰어난 것을 알 수 있다.

Fig. 2는 증착 시간의 변화에 따른 CZTS 박막의 표

Fig. 3. Cross section SEM images of CZTS thin films with various deposition time. Deposition time is (a) 30, (b) 60, (c) 90, (d) 120 and (e) 150 min, respectively.

면 형상 변화를 보여준다. 증착 시간의 변화에 무관하게 CZTS 박막 표면에 불규칙한 모양의 다각형의 입자들이 관찰된다. 기공이나 균열 등의 결함 없이 크기가 서로 다른 결정립들이 조밀하게 CZTS 박막의 표면에 형성되어 있다. Fig. 3은 CZTS 박막의 단면 형상을 나타낸다. 약 1 μm 두께의 Mo 박막 위에 성장된 모든 CZTS 박막은 증착 시간의 변화에 무관하게 기공과 탈착 현상 없이 조밀한 구조를 보인다. 증착 시간이 30분일 때 박막 두께는 160 nm이고, 증착 시간이 150분으로 증가할 때

Fig. 4. Element ratios of the CZTS thin films depending on deposition time by EDS analysis; (a) surface and (b) cross section.

Fig. 5. Elements distribution of CZTS thin films according to different deposition time. Deposition time is (a) 30, (b) 60, (c) 90, (d) 120 and (e) 150 min, respectively. (f) Depth profile of Na ion as a function of deposition time.

약 $1\ \mu\text{m}$ 두께의 박막이 형성된다. 증착 시간이 증가할수록 결정립 크기가 소폭 증가하며, 이는 고분해능 X-선 회절 분석 결과의 평균 결정립 크기 변화의 경향성

과 일치한다. 광흡수층을 구성하는 결정립의 크기가 클수록 태양전지의 변환 효율이 높아지는 것으로 알려져 있다.¹⁷⁾

CZTS 박막의 원소 비율을 에너지 분산 X-선 분광기로 분석한 후 Fig. 4에 나타내었다. 모든 CZTS 박막은 Cu 과다 및 S 부족인 현상을 나타낸다. 또한 증착 시간이 증가함에 따라 Cu와 Sn는 증가하고, S는 감소하는 경향을 보인다. 펄스 레이저 증착법으로 다성분계 물질을 증착할 경우, 이러한 조성비의 불균형 현상은 플룸(plume) 내의 원소 팽창 속도의 차이에서 기인한다.¹⁸⁾ CZTS 박막을 구성하는 물질인 S, Cu, Zn 및 Sn의 원자량은 각각 32, 63, 64 및 118 g/mol 이고, 플룸 내의 각 원소의 팽창 속도는 해당 원소의 원자량에 의존한다. Sn에 비해 가벼운 원소인 S, Cu 및 Zn의 경우 플룸 내에서 빠른 팽창 속도로 인해 우선적으로 증착할 확률이 높고,¹⁹⁾ 이는 Cu 과다를 야기한다. 무거운 원소인 Sn은 느린 팽창 속도로 인해 충분한 증착 시간이 필요하며, 이와 같은 사실은 Fig. 4(a)와 Fig. 4(b)에서 증착 시간 30분 및 150분의 Sn 강도를 비교해보면 명확하게 알 수 있다. S는 가벼운 원소이나 동시에 휘발성이 강한 물질이므로 증착 중 증발되기 쉬우며,¹¹⁾ 이는 S 부족을 야기한다. 이러한 조성비 불균형 현상으로 인해 CZTS 이외의 이차상이 형성되기 쉽지만, 본 실험에서는 Fig. 1의 고분해능 X-선 회절 분석 결과를 통해 알 수 있듯이 이차상은 형성되지 않는다.

Fig. 5는 CZTS 박막을 구성하는 Cu, Zn, S, Sn, Mo 및 Na의 증착 시간에 따른 이차이온 질량 분석 결과를 나타낸 것이다. 이차이온 질량 분석 결과 역시 증착 시간이 증가함에 따라 박막의 두께가 두꺼워지는 것을 알 수 있고, 이는 Fig. 3의 주사 전자 현미경 결과와 일치한다. 이차이온 질량 분석 결과에서 특히 주목할 부분은 박막의 깊이 방향으로 강도가 균일하지 않은 Zn, Sn 및 Na의 거동이다. 가벼운 원소인 Zn의 강도는 표면에 가까울수록 점점 감소하는데 이것은 표면에서 Zn의 휘발에 기인한 것으로 사료된다.¹¹⁾ 또한 Fig. 5의 (a)와 (e)의 Sn을 비교해보면 증착 시간이 증가할수록 Sn의 강도가 증가하는데 이것은 증착 시간이 증가함에 따라 무거운 원소인 Sn이 기판과 충분히 반응하여 성장할 수 있기 때문이다. 이러한 Zn와 Sn의 거동은 Fig. 4의 에너지 분산 X-선 분광 결과와 일치한다. 소다석회유리 기판에서 확산된 Na 이온은 Mo 층을 통과하여 CZTS 박막까지 확산된다. CZTS 박막 두께가 두꺼워질수록 Na 이온의 확산 깊이는 증가하고, 표면에서의 농도가 증가한다. 이러한 Na 이온의 확산은 광흡수층의 캐리어 농도, 저항 및 변환 효율에 중요한 영향을 미칠 것으로 판단된다.²⁰⁻²²⁾

4. 결 론

약 1 μm 의 Mo을 증착한 소다석회유리 기판 위에 펄

스 레이저 증착법 이용하여 CZTS 박막을 증착한 후, 증착 시간에 따른 CZTS 박막의 구조 특성을 분석하였다. 기판 온도를 300 $^{\circ}\text{C}$ 로 유지한 후 CZTS 박막 증착 시간을 30부터 150분까지 30분 단위로 변화시켰고, 후열처리 공정을 하지 않았다. 고분해능 X-선 회절 분석 결과를 통해 알 수 있듯이 ZnS , Cu_{2-x}S 및 SnS_3 등의 이차상은 존재하지 않으며, (1 1 2) 면으로 우선 배향된 단일상의 CZTS 박막이 생성된다. 증착 시간이 증가할수록 반치폭은 점차 감소하고, 평균 결정립 크기는 증가하여 결정성이 향상된다. 주사 전자 현미경 분석 결과, 기공이나 균열 등 다른 결함 없이 불균일한 크기와 모양의 결정립이 조밀하게 CZTS 박막의 표면에 형성된다. 증착 시간이 증가함에 따라 결정립 크기와 박막의 두께가 증가한다. 에너지 분산 X-선 분광 분석 결과를 통해 알 수 있듯이 증착 시간과 관계 없이 Cu 과다 및 S 부족의 CZTS 박막이 형성되고, 증착 시간이 증가함에 따라 Cu와 Sn는 증가하며, S는 감소한다. 이차이온 질량 분석 결과, 소다석회유리 기판으로부터 확산된 Na 이온은 증착 시간이 길어질수록 표면에서 강도가 증가한다. 증착 시간이 150분일 때 뛰어난 결정성과 충분한 두께의 박막이 형성되며, 광흡수층으로서 충분한 구조적 특성을 성질을 가지는 CZTS 박막의 최적 증착 조건을 구현할 수 있을 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 한국기초과학지원연구원이 주관하는 연구개발사업(T32613)의 일환으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. I. Repins, M. A. Contreras, B. Egaas, C. DeHart, J. Scharf, C. L. Perkins, B. To and R. Noufi, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, **16**, 235 (2008).
2. H. Katagiri, K. Jimbo, S. Yamada, T. Kamimura, W. S. Maw, T. Fukano, T. Ito and T. Motohiro, *Appl. Phys. Express*, **1**, 041201 (2008).
3. K. Ito and T. Nakazawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, 2094 (1988).
4. T. M. Friedlmeier, N. Wieser, T. Walter, H. Dittrich and H. W. Schock, in *Proceedings of the 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference*(Barcelona, Spain, June 1997) p. 1242.
5. H. Katagiri, N. Ishigaki, T. Ishida and K. Saito, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, 500 (2001).
6. S. C. Riha, B. A. Parkinson and A. L. Prieto, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 12054 (2009).
7. N. Nakayama and K. Ito, *Appl. Surf. Sci.*, **92**, 171 (1996).

8. B. S. Pawar, S. M. Pawar, K. V. Gurav, S. W. Shin, J. Y. Lee, S. S. Kolekar and J. H. Kim, *ISRN Renewable Energy*, **2011**, 934575 (2011). doi:10.5402/2011/934575.
9. T. Tanaka, D. Kawasaki, M. Nishio, Q. Guo and H. Ogawa, *Phys. Status Solidi C*, **3**, 2844 (2006).
10. K. Jimbo, R. Kimura, T. Kamimura, S. Yamada, W. S. Maw, H. Araki, K. Oishi and H. Katagiri, *Thin Solid Films*, **515**, 5997 (2007).
11. L. Sun, J. He, H. Kong, F. Yue, P. Yang and J. Chu, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **95**, 2907 (2011).
12. K. Moriya, K. Tanaka and H. Uchiki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47**, 602 (2008).
13. S. M. Pawar, A. V. Moholkar, I. K. Kim, S. W. Shin, J. H. Moon, J. I. Rhee and J. H. Kim, *Curr. Appl. Phys.*, **10**, 565 (2010).
14. D. B. Chrisey and G. K. Hubler (eds), *Pulsed laser deposition of thin films*, 1st ed., p. 199-225, John Wiley and Sons, New York, USA (1994).
15. J. Krustok, R. Josepson, M. Danilson and D. Meissner, *Sol. Energy*, **84**, 379 (2010).
16. B. D. Cullity and S. R. Stock (eds), *Elements of X-ray Diffraction*, 3rd ed., p. 167-171, Prentice Hall, Inc., New Jersey, USA (2001).
17. K. Tanaka, N. Moritake and H. Uchiki, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **91**, 1199 (2007).
18. R. K. Singh and J. Narayan, *Phys. Rev B*, **41**, 8843 (1990).
19. R. K. Singh, O. W. Holland and J. Narayan, *J. Appl. Phys.*, **68**, 233 (1990).
20. T. Prabhakar and N. Jampana, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **95**, 1001 (2011).
21. M. Ruckh, D. Schmid, M. Kaiser, R. Schäffler, T. Walter and H. W. Schock, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **41**, 335 (1996).
22. T. J. Park, D. H. Shin, B. T. Ahn and J. H. Yun, *Kor. J. Mater. Res.*, **19**, 452 (2009) (in Korean).