

화합물 박막 태양전지 적용을 위한 CuInS₂ 나노분말의 제조 및 특성 평가

이대길*, 이남희*, 오효진*, 윤영웅*, 황종선**, 김선재*
 세종대학교*, 전남도립대학**

Manufacturing and Characterization of CuInS₂ Nanopowder for Compound Thin Film Solar Cell

Dae-Girl Lee*, Nam-Hee Lee*, Hyo-Jin Oh*, Yeong-Ung Yun*, Jong-Sun Hwang** and Sun-Jae Kim*
 Sejong University*, Jeonnam Provincial College**

Abstract - Chalcopyrite based solar cells have received much attention because of their tunable electronic and optical properties. As a typical ternary chalcopyrite material, CuInS₂ has been considered as one of the most popular and promising candidates as absorber materials for photovoltaic applications because of its high absorption coefficient and environmental consideration. In this study, CuInS₂ powders have been synthesized using polyol process of a mixture of copper nitrate, indium nitrate, and thiourea with various stoichiometric molar ratios in ethylene glycol at 196°C. As boiling time goes by, the color of metal ion mixed solutions were changed transparent green to dark green and finally turned to black by reduction of OH⁻ radicals. The prepared powders were fully characterized using SEM, XRD. The particle shape of black colored powders showed sphere with about 50 nm in particle size compared to those with dark green colored powders showed irregular shape with about 1 μm in particle size. The XRD results showed highly crystallized CuInS₂.

1. 서 론

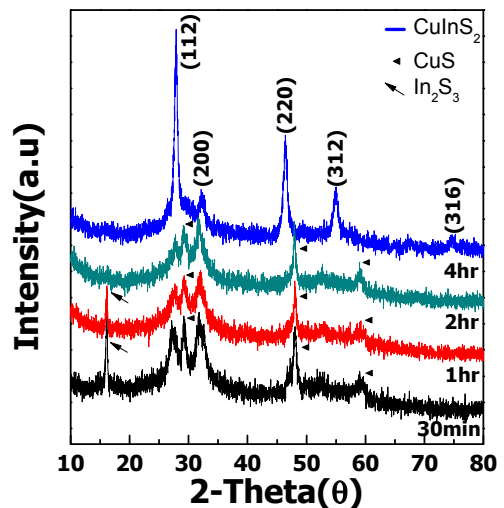
화합물 태양전지중 하나인 화합물 박막 태양전지는 광 흡수층 물질로 CIS 삼원계 화합물을 이용한다. CIS(CuInS₂) 삼원계 화합물의 특징은 직접 천이형(direct transition) 에너지 밴드 구조를 가지고 있고 광흡수 계수가 10⁵ cm⁻¹로 반도체 중 가장 높아 셀을 구성시 셀의 두께가 1~2 μm 만으로도 고효율의 태양전지 제조가 가능하다. 또한 장기적으로 전기·광학적 안정성이 매우 우수한 특성을 가지고 있어 태양전지의 광흡수 층으로 매우 이상적이다.[1] 하지만 기존의 CIS계 화합물 박막 태양전지의 제조공정은 CVD, Sputter 등과 같은 고가의 진공장비가 요구되어 생산단가가 높고, 장비 특성상 대면적화가 어렵다는 문제점이 있다. 따라서 CIS계 태양전지의 우수한 광 변환 효율을 유지하면서 경제성 있는 새로운 공정의 확립이 필요하다. 이에 본 연구에서는 광 흡수층 물질로 각광받고 있는 CuInS₂를 안정된 분말 상으로 합성하여 코팅하는 방법 적용을 위해 CuInS₂ 분말제조 및 특성에 대해 연구하였다.

2. 실험 방법

Polyol process에 의한 CuInS₂ 분말 합성을 위해 출발원료로 금속질화물인 copper nitrate trihydrate (Cu(NO₃)₂·3H₂O, Acros Organics), indium(III) nitrate hydrate (In(NO₃)₃·xH₂O, Sigma Aldrich)와 황화화물인 thiourea (CH₄N₂S, Samchun pure chem.)을 polyol 용매 중의 하나인 ethylene glycole (HOCH₂CH₂OH, Sigma Aldrich)에 물 비가 1 : 1 : 2 이 되도록 혼합한 후 투명한 용액이 될 때까지 자력교반기를 이용하여 교반하였다. 이렇게 준비된 용액의 핵생성을 위해 용매인 ethylene glycol의 끓는점인 197.6°C보다 높은 200°C로 유지된 oil bath에 넣은 후 가열시간을 30 min, 1 hr, 2 hr, 4 hr로 변화시켜 가열시간에 따른 입자의 형상 및 결정상 변화를 관찰하고자 하였다. 합성이 끝난 후 분말 수득을 위해 5,000 rpm에서 30분간 원심분리 하였고, 용매로 사용된 ethylene glycol의 제거를 위해 acetone을 사용하여 반복적으로 세척하였다. 세척된 분말의 건조는 70°C로 유지된 오븐에서 24시간 건조하였다. 합성된 분말의 결정상 변화를 관찰하기 위해 X-선 회절분석기(Rigaku D/MAX-2500/PC, Japan)를 이용하여 2θ = 10 ~ 80°까지 분석하였다. 또한, 입자의 형상 및 크기는 고배율 주사전자현미경(high-resolution scanning electron micro scope, Hitachi S-4700, Japan)을 이용하여 분석하였다. 또한 CuInS₂ 분말의 열처리에 대한 상변화를 알아보기 위해 N₂ 분위기에서 100°C 단위로 600°C까지 온도를 변화시켜 열처리하였다.

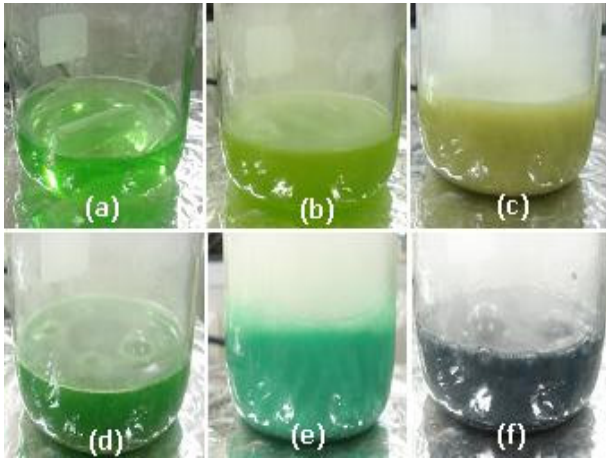
3. 결과 및 고찰

각각의 합성시간별로 polyol process에 의해 합성된 분말의 X-선 회절시험 결과를 그림 1에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 화합물의 물 비가 일정하게 유지되고 있을 때 가열온도의 유지시간에 따라 각기 다른 결정상이 생성됨을 확인할 수 있다. Polyol process는 용매 속에 포함된 OH⁻의 환원에 의해 금속입자를 직접 합성할 수 있는 방법으로 X-선 회절시험 결과에서 보는 바와 같이 합성시간이 짧은 경우에는 In₂S₃나 CuS와 같은 2원계 화합물이 형성되나 합성시간의 경과에 따라 28° 부근에서 메인 피크를 갖는 CuInS₂ 화합물이 형성됨을 확인할 수 있다.

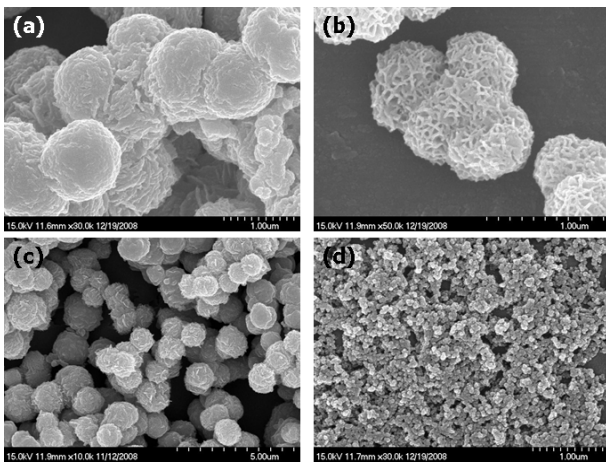


<그림 1> 가열시간 변화에 따른 X-선 회절 시험 결과

이는 그림 2의 사진에서 보는바와 같이 합성공정이 진행되는 동안 녹색의 투명한 용액의 색상이 연두색 → 녹색 → 검정색으로 변화하는 과정과 일치하는 것으로써 이온화 경향이 가장 작은 인듐(이온화에너지 : 558.3 KJ/mole)의 환원이 시작되고, 이 후 구리(이온화에너지 : 745.4 KJ/mole), 황(이온화에너지 : 999.6 KJ/mole) 순으로 환원이 일어나게 된다. 따라서 반응 초기의 분말의 경우 CuInS₂의 결정상 보다는 In₂S₃, CuS의 혼합된 결정상이 형성되며, 반응시간이 경과함에 따라 초기 형성된 입자들 간의 물질이동 및 확산에 의해 3원계 화합물의 안정상인 CuInS₂로 형성되는 것으로 판단할 수 있다.[2] K. Das 등의 보고에 의하면 Cu/In의 몰분율이 0.8 미만일 경우 In이 많은 형태의 β-In₂O₃ 결정상이 나타남을 보고하였고,[3] S. Peng 등의 연구에 의하면 출발원료 물질의 S 양에 의해 최종 화합물의 화학 양론적 조성이 결정됨을 보고하였다.[4] 따라서, 본 연구에서 출발원료 물질의 화학 양론적 조성을 1 : 1 : 2 (Cu : In : S)로 유지한 실험 결과 4시간 동안 가열한 분말의 경우 결정성이 잘 발달된 형태의 CuInS₂가 형성된 것으로 사료된다.



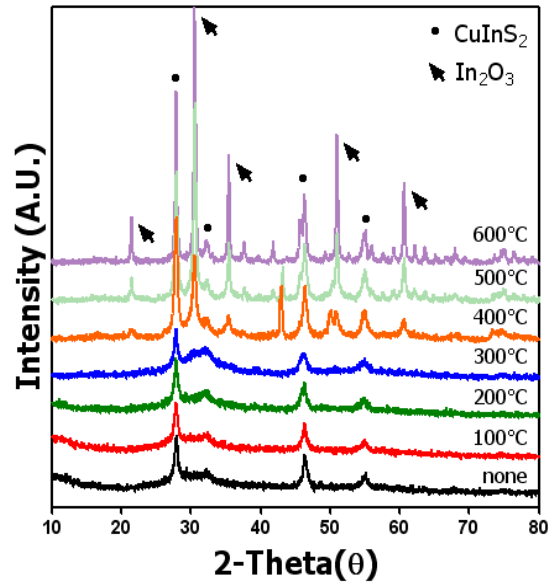
〈그림 2〉 가열 시간의 변화에 따른 합성물의 색 변화.



〈그림 3〉 중간 단계의 합성물과 가열/교반 시간에 따른 SEM 이미지 ; (a) CuS계 화합물, (b) InS계 화합물, (c) 합성 초기, 중간단계의 화합물이 혼합되어 있음, (d) 4시간 동안 가열/교반 한 CuInS₂

고배율 주사전자 현미경을 통하여 그림 3의 (a)에서 CuS계 화합물이 약 900nm~1μm 크기의 구형 입자가 약간씩 뭉쳐있는 형상으로 되어 있음을 확인하였고 (b)에서 InS계 화합물은 같은 구형이지만 약 700nm~800nm 크기의 구형들이 합쳐져 있고 그 구들은 작은 판들이 얽혀 있는 형태로 벌집모양의 구조를 나타냄을 확인하였다. 이러한 두 가지 상이 혼합적으로 나타나있는 그림이 합성 초기단계에 있는 (c)의 모습이다. (d)의 사진은 4시간동안 합성한 CuInS₂의 사진으로 입자의 크기가 약 50nm이하의 균일한 크기로 합성되었다. 이러한 결과는 그림 1의 X-선 회절시험의 반응 꺾과 일치하는 결과를 보여준다. 초기에 형성된 CuS계, InS계의 2원계 화합물들이 시간이 경과함에 따라 물질이동 및 확산에 의해 3원계 화합물의 안정상인 CuInS₂로 형성되었음을 뒷받침한다.

CuInS₂ 분말의 열처리에 대한 상변화를 알아보기 위해 열처리 한 결과 N₂분위기에서 분말의 열처리에 대한 상변화를 X-선 회절 분석기를 이용하여 측정하였다. 그림 4에서 400°C 이상에서부터 분말의 주위에 붙어있던 O₂와 열에 의해 일부 CuInS₂ 분말이 상분해가 일어나면서 In이 일부 떨어져 나와 In₂O₃의 화합물이 생성되어 In₂O₃의 주요 픽인 30° 픽이 생성됨을 확인 할 수 있다. 또한 온도가 높아져 갈수록 상분해가 크게 일어나고 In₂O₃ 상의 결정성이 뚜렷해짐을 확인하였다.[5] 400°C 이상에서 In₂O₃결정상이 뚜렷해졌지만 CuInS₂의 결정상 또한 뚜렷해졌다. 온도가 올라 갈 수록 좋은 결정상을 나타내지만 흡수층은 단일물질 일수록 그 효율이 높아지기 때문에 이후의 CuInS₂ 분말을 광 흡수층으로 이용한 태양전지 제조 공정은 300°C이하에서 이루어지는 것이 흡수층으로서 CuInS₂의 효율을 극대화 할 수 있을 것으로 보인다.



〈그림 4〉 CuInS₂의 분말을 100~600°C까지 열처리한 결과

4. 결 론

본 실험에서는 화합물 박막 태양전지의 광흡수 층에 이용되는 CuInS₂ 코팅 공정의 간편화, 비용절감 등을 목적으로 안정된 CuInS₂ 나노 분말을 합성하여 적용하기 위해 1 : 1 : 2 (Cu : In : S)의 몰 비율로 합성을 시도하여 4시간 동안 가열 하였을 때 CuInS₂ 합성물이 생성됨을 X-선 회절 분석기를 통하여 확인하였고, 고배율 주사전자현미경을 이용하여 확인한 결과 CuS계, InS계 의 2원계 화합물이 시간이 경과함에 따라 입자간의 물질이동 및 확산에 의해 3원계 화합물의 안정상인 CuInS₂로 형성됨을 보았다. 하지만 분말의 열처리 실험 결과 400°C 이상부터는 분말의 표면에 붙어있던 O와 In이 반응하여 In₂O₃ 화합물을 형성하여 결정의 단일화에 영향을 주었다. 따라서 이후의 공정에는 300°C 이하의 저온 공정이 필요함을 확인하였다.

[참 고 문 헌]

- [1] 이재형, 임동건, 이준신, "태양전지 원론", 154-156, 2005
- [2] Y. Qi, K. Tang, S. Zeng, W. Zhou, "Template-free one-step fabrication of porous CuInS₂ hollow microspheres", Microporous and Mesoporous Materials, 114, 395-400, 2008
- [3] K. Das, S. K. Panda, S. Gorai, P. Mishra, S. Chaudhuri, "Effect of Cu/In molar ratio on the microstructural and optical properties of microcrystalline CuInS₂ prepared by solvothermal route", Materials Research Bulletin, 43, 2742-2750, 2008
- [4] S. Pen, J. Liang, Y. Shi, J. Chen, "shape-controlled synthesis and optical characterization of chalcopyrite CuInS₂ microstructures", Journal of Crystal Growth, 305, 99-103, 2007
- [5] S. Y. Lee, B. O. Park, "CuInS₂ thin films deposited by sol-gel spin-coating method", Thin Solid Films, 516, 3862-3864, 2008