

## Characterization and deposition of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ film for thin solar cells via sol-gel method

Gwan-Tae Kim, Sang-Hyun Lee and Byung-Ok Park<sup>†</sup>

Department of Inorganic Materials Engineering, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

(Received April 27, 2012)

(Revised June 14, 2012)

(Accepted June 15, 2012)

**Abstract** To achieve low-cost and high-efficiency of thin-film solar cells applications, the sol-gel method that can be coated on a large area substrate, obtain homogeneous thin films of high purity was used. We studied structural and optical characteristics versus annealing temperature of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  which has kesterite structure by substitution low-cost sulfur (S) instead of high-cost selenium (Se). By analyzing XRD patterns, main peak was observed at  $2\theta = 28.5^\circ$  when Zn/Sn ratio is 0.8/1.2. And when we observed kesterite structure which has orientation of (112) direction, the more annealing temperature increase the bigger strength of (112) direction is.  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin film showed characteristics of kesterite structure at  $550^\circ\text{C}$ . And when we calculated lattice constant,  $a = 5.5047$  and  $c = 11.014 \text{ \AA}$  as same JCPDS (Joint Committee on Powder Standards) data measured. We measured optical transmittance to analyze optical characteristics. Optical transmittance was lower than 65 % at visible ray ( $\lambda = 380\sim 770 \text{ nm}$ ).

**Key words** Thin film,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , Solar cell, Sol-gel

## Sol-gel법에 의한 박막태양전지용 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 박막의 증착과 특성

김관태, 이상현, 박병옥<sup>†</sup>

경북대학교 무기재료공학과, 대구, 702-701

(2012년 4월 27일 접수)

(2012년 6월 14일 심사완료)

(2012년 6월 15일 게재확정)

**요약** 박막 태양전지의 저가·고효율화를 실현하기 위해 넓은 면적의 기판 위에 코팅이 가능하며 진공의 유지가 필요가 없고 장치가 간단하며 고순도의 균질한 박막을 얻을 수 있고 박막의 조성을 쉽게 조절할 수 있는 Sol-Gel법을 이용하였다. Se보다 저가이며 독성이 없고 풍부한 원료인 S로 치환하여 사용하며 Zn/Sn비 값을 조절하고 kesterite 구조를 갖는  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 의 열처리 온도에 따른 박막의 구조적, 광학적 특성에 미치는 변수들의 영향을 알아보았다. XRD pattern을 관찰한 결과 Zn/Sn비가 0.8/1.2일 때  $2\theta = 28.5^\circ$ 에서 주피크가 가장 강하게 나타났으며 (112) 방향의 배향성을 가진 kesterite 상임을 확인할 수 있었다. 열처리 온도가 증가할수록 (112) 면의 강도가 커지며  $550^\circ\text{C}$ 에서 열처리를 한  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  박막은 kesterite 구조의 화학량론적  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  특징을 나타내고 본 실험의 샘플의 격자상수를 측정된 값이  $a = 5.5047$  and  $c = 11.014 \text{ \AA}$ 이며 JCPDS(Joint Committee on Powder Standards)에 보고된 데이터  $a = 5.427$  and  $c = 10.848 \text{ \AA}$  과 거의 일치 하였다. 광학적 특성을 알아보기 위해 측정된 광투과율은 가시광선 영역( $380\sim 770 \text{ nm}$ )에서 전체적으로 65 % 이하로 나타났다.

### 1. 서론

1760년~1830년 산업혁명 이후 화석연료의 사용으로 이산화탄소의 대기 중 농도가 급격히 증가하고 지구의 온도가 상승하며 빙하 및 북극, 남극에 있는 얼음이 녹

아서 해수의 체적의 팽창으로 해면의 수위가 상승했다. 이것으로 인해 지구에 큰 변화가 올 것이며 기상이변으로 인한 지역 곳곳의 사막화 현상이 일어날 것으로 전망된다. 사막화 현상은 살림감소를 초래할 뿐만 아니라 이산화탄소 흡수가 적어져 그에 따른 온실효과는 심각해질 것이다. 온실 효과와 지구 온난화 현상을 방지하기 위해서는 그 원인이 되는 가스의 배출량을 감소시키는 것이 급선무이다. 화석에너지 역시 지금과 같은 양으로 사용한다면 향후 100년 이내에 고갈될 것이며 현재에도

<sup>†</sup>Corresponding author

Tel: +82-53-950-5634

Fax: +82-53-950-5645

E-mail: bopark@knu.ac.kr

사용하고 있는 석유나 석탄에서는 이산화탄소를 배출하며 지구 환경에 위협을 가하고 있고, 원자력발전 또한 안정성과 핵폐기물 처리 문제 등으로 새로운 설치를 피하는 실정이다. 이러한 상황에서 인류가 선택할 방법은 새로운 에너지를 개발하는 일이며, 대체에너지원으로 대표적인 것이 태양전지이다. 태양전지는 태양으로부터 방사되는 빛 에너지를 반도체 p-n접합을 이용하여 전기 에너지로 직접 변환하는 기술로 1970년대 두 차례에 걸친 석유 파동 이후부터 미국, 일본, 유럽을 중심으로 석탄, 석유 등 화석연료에만 의존하던 에너지 수급 전략의 변화가 모색되기 시작하면서 태양전지를 비롯한 태양광발전 기술의 본격적인 개발 시대가 열렸다. 태양광발전은 지금까지 인류가 개발한 에너지 기술 중에서 가장 깨끗한 에너지 기술로 태양전지에서 photon이 전자로 변환되는 과정에 다른 물리적 또는 화학적 반응이 개입하지 않기 때문에 환경오염을 유발할 수 있는 부산물들이 발생하지 않는다[1]. 무공해, 무한정의 태양광발전 기술은 미래가장 유망한 대체에너지기술의 하나로 인정받고 있다.

1990년도에 46.5 Mwp이었던 결정질실리콘 태양전지 생산량은 1997년도에 약 120 Mwp였으며, 2007년 세계 태양전지 생산량은 3733 Mwp에 도달할 정도로 매년 꾸준한 증가세를 보이고 있다. 하지만 아직까지도 오지나 벽지의 전원공급용 등 특수 분야를 제외하고는 기존의 발전 방식과 경쟁 가능한 단계에 이르지 못하고 있는 점이 대량 보급을 가로 막는 가장 큰 장애 요인이다. 이는 bulk 상태의 실리콘을 원재료로 하는 기존의 결정질 실리콘 태양전지의 원재료 비용이 높기 때문이다. 따라서 태양광발전 기술의 대량보급을 위해서는 새로운 재료를 이용한 저가·고효율·고 신뢰도의 태양전지 개발이 선결 과제이다. 이러한 태양전지는 원재료 절감 및 제조공정의 일관화에 의해 제조원가 절감이 가능한 박막형이어야 한다. 저가의 대면적 기판위에 반도체를 박막 형태로 코팅하여 태양전지를 제조 하는 박막 태양전지가 그 해결책이 될 것으로 전망되고 있다. 이러한 박막 태양전지의 제조에는 다양한 물리·화학적 박막 제조공정이 이용되고 있는데, CVD, sputtering[2, 3], evaporation[4, 5] 및 sol-gel[6-8]법 등이 대표적인 기술이다. 그러나 태양전지가 높은 광 변환효율을 얻기 위해서는 고가의 진공 장비를 사용하여야 하는 단점이 있다. 이 단점을 극복하고 박막 태양전지를 상용화하기 위해서는 높은 광 변환 효율과 더불어 비진공 방식에서의 제조가 필수적이라 하겠다[9].

박막 태양전지의 재료로는 비정질실리콘(a-Si), CdTe, CuInSe<sub>2</sub>, 다결정실리콘 및 염료감응형 등이 현재 집중적인 조명을 받고 있다[10, 11]. 특히, CuInSe<sub>2</sub> 태양전지는 실온에서 에너지 band gap이 약 1.04 eV이고 광흡수계

수가 높고, 안정성이 뛰어나 종래의 결정질 및 비정질 실리콘 태양전지의 대체 방안으로 저가·고효율화가 가능한 화합물 태양전지 재료로 각광받아 선진각국에서 집중적인 연구개발이 되고 있다. 하지만 In과 Se 재료가 고가이며 In의 경우 지구상에 희박하게 존재하여 태양전지의 단가를 낮추는 데에 한계를 가지고 있고 Se은 독성이 풍부하여, 원가가 싸며 독성이 없는 S를 In은 Zn과 Sn을 찾음으로써 이를 대체할 수 있게 되었다. Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>는 일본에서 처음 박막을 만들어 1.45 eV의 band gap과 10<sup>4</sup> cm<sup>-1</sup> 이상의 흡수율을 가진다는 것을 확인하였고 미국에서는 약 10%의 효율을 달성하는데 이르러 향후 조금 더 높은 효율을 달성한다면 각광받는 태양전지가 될 것이다[12].

따라서 본 연구에서는 넓은 면적의 기판 위에 코팅이 가능하며, 진공의 유지가 필요 없으므로 장치가 간단하고 유지비용이 적게 들며, 원료물질이 액상에서 혼합되므로 고순도의 균질한 코팅 막을 얻을 수 있고, 박막의 조성을 쉽게 조절 할 수 있는 Sol-gel법을 사용하여 Zn/Sn비에 따른 Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> 박막의 특성을 알아보았고 열처리 온도와 분위기 등을 변화시켜 결정학적인 특성과 광학적 특성간의 관련성을 찾고, 가장 우수한 성질을 가진 Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> 박막을 제시하여 태양전지로서의 사용 가능성을 평가하고자 하였다.

## 2. 실험방법

본 실험에서 Cu-Zn-Sn sol의 제조에 사용한 코팅용액은 세 물질을 한 번에 혼합하는 방법을 통하여 sol을 제조하였다. 먼저 Copper의 공급원으로써 sol-gel법에 많이 사용되고 있는 chloride계의 물질보다는 독성이 적으며 상온에서의 안정성을 고려하여 copper acetate monohydrate [(Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O)]를 사용하였으며, zinc는 상온에서의 안정성 및 가격을 고려하여 zinc alkoxide 대신 염의 일종인 zinc acetate dihydrate [(Zn(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O)]를 사용하였다. zinc acetate(ZnAc)의 경우 알콜에 대한 용해도가 매우 낮은 단점이 있지만, 다른 염과는 달리 코팅성이 우수하고 잔존하는 유기물을 열처리 과정에서 증발시킬 수 있으므로, 불순물의 우려가 적다. Tin은 Tin acetate dihydrate[Sn(SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)]을 사용하였다.

상 안정제로는 monoethanolamine(NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, MEA)를 첨가하였고 첨가량은 각각 금속이온 농도의 1배(R<sub>MEA</sub> = 1)로 하였다. 용매로는 기판과의 젖음성을 고려하여 스펀코팅의 과정에서 용액의 증발이 천천히 일어나 코팅성을 증가 시키도록 하기 위하여 끓는점이 높은 2-methoxyethanol을 사용하였고 세 물질을 혼합하여 85°C에서 1시간 교반 후 제조하여 사용하였다.

기판은 Bare glass를  $1.5\text{ cm} \times 1.5\text{ cm}$ 의 정사각형으로 절단한 다음 아세톤, 증류수, 에탄올 순으로 각각 10분 간 초음파 세척을 하여, 표면에 묻은 유기물과 이물질을 제거하여 사용하였으며, 표면에 묻은 에탄올은 질소 air gun을 사용하여 제거한 후 사용하였다. 스펀 코터를 사용하여 기판 위에 sol을 적하시켜 1분간 wetting한 다음 3000 rpm에서 30초간 회전시켜 코팅을 하였다. 이렇게 얻은 막은 Hot plate에서  $300^\circ\text{C}$ 의 온도로 10분간 건조하여 잔존 유기물들을 최대한 제거시켜줌으로써 박막의 열처리 시에 유기물의 휘발에 따른 부피변화 및 stress에 의한 균열을 방지하였다.

열처리 시 온도구간은 두 단계로 나누워 진행을 하였다. 첫 번째 단계는 Spin coating된 박막을 graphite-box에 3.0 g의 sulfur와 같이 넣어 질소분위기의 튜브로 에서  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  비율로 승온 시키고 S를 코팅된 막으로 확산시키게 하기 위해  $250^\circ\text{C}$ 에서 30분 유지시킨 후 2번째 단계에서 결정화를 일어나게 하기 위하여 350, 400, 450, 500, 550,  $600^\circ\text{C}$ 에서 각각 30분 동안 열처리를 하여 박막을 제조하였다.

이와 같은 박막공정은 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 2(a)는 Spin coating된 박막과 sulfur가 같이 넣어져 열처리 시 칼코겐화가 되어지는 graphite-box 그림이며 (b)는 Cu-Zn-Sn막에 S가 증착되어 결정화되는 그림이다.

박막의 결정구조는 X-ray Diffractometer(Macscience, MO3-XHF)를 사용하였으며 target은 Cu를 사용하였고, 2 $\theta$ 는 20~ $80^\circ$ 의 범위로, 출력은 30 kV, 30 mA로 측정하였다. 박막의 미세구조는 Scanning Electron Microscope (Hitachi, S-4200)을 사용하여 관찰하였다. UV-VIS-NIR Spectrophotometer(Varian, Gary 5G)을 사용하여 400~2000 nm 파장영역에 걸쳐 투과율을 측정하고 광학적 밴드갭(optical band gap)을 측정하였다.

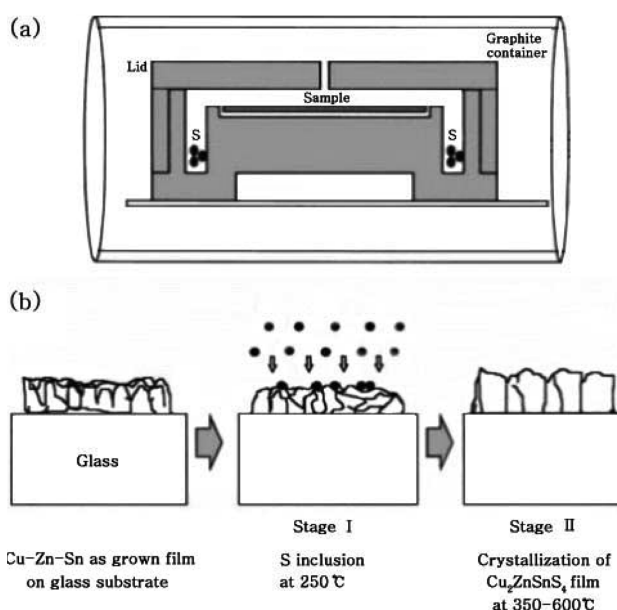


Fig. 2. (a) An illustration of the graphite 'chalcogenization' system. (b) A schematic diagram of the reaction stages for the formation of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  films.

드갭(optical band gap)을 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Sol-gel법으로 박막을 제조하는 경우 가장 먼저 선행되어야 할 것은 안정하고 재현성이 있는 sol을 제조하는 것이다. Sol이 불안정하거나 재현성이 없다면 sol의 제조로부터 박막을 입히는 시점에 따라서 그 박막의 특성이 달라질 수 있으며, 제조한 sol이 일정한 점도를 유지하는 시간이 짧은 만큼 박막의 제조 가능시기가 짧아지는 문제점이 발생하게 된다. 한편, sol-gel법으로 제조한 박막의 물성에 결정적인 영향을 미치게 되는 박막 표면의 미세적 평활도는 불안정한 sol의 점도와 그에 따른 유동학적 성질 및 기판의 상태에 큰 영향을 받는다. 더욱이 건조에 의한 잉여 유기물의 burn-out 과정에서 그 막의 안정성 및 균일성을 잃어버리기 쉬우므로 sol에 대한 적절한 설계가 필요하다.

본 실험에서는 sol의 안정성을 확보하기 위한 안정화제로 MEA와 DEA를 사용하였다. 또한, spin-coating 방법으로 박막의 미세적 평활도를 확보하기 위해서 0.15 M의 Zu-Sn 용액을 2시간 mixing한 sol이 가장 적절한 점도를 가지는 것으로 판단되었는데, 농도가 높으면 코팅시 불균일한 박막이 얻어지고 반대로 농도가 낮으면 일정한 두께를 얻기 위한 공정이 늘어나게 된다. Spin-coating법으로 코팅된 코팅막에 잔존하는 유기물은 hotplate에서 건조공정을 거침으로써 제거할 수가 있다. 안정화

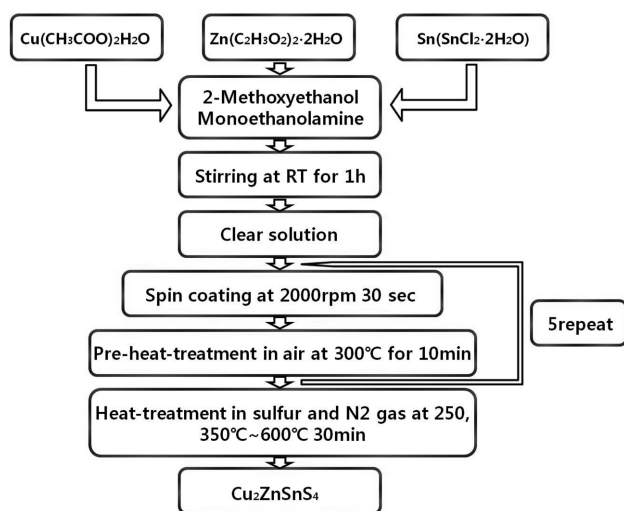


Fig. 1. Experimental procedure for the preparation of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  films.

제 및 용매의 끓는점을 고려하여 hotplate 온도를 300°C로 결정하였다(MEA: 170°C, DEA: 270°C, 1-propanol: 97°C, 2-propanol: 82.5°C, Ethylene glycol: 197.6°C).

건조공정까지 진행된 Zn-Sn 전구체 박막은 황화처리(Sulfurization)[13]를 하게 되는데, 본 실험에서는 Fig. 2(b)와 같이 두 단계로 나누어 공정을 진행하였다. 첫 번째 단계는 Sulfur를 액화시킨 후(녹는점: 115.21°C) 충분한 증기압력을 얻을 수 있는 온도까지 가열하여 Zn-Sn 전구체 박막으로 Sulfur를 이동시키는 공정이다. 이 단계에서는  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  박막으로 결정화 되기 전에 충분한 양의 Sulfur를 공급해 줌으로써, 균일한 조성의  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  박막을 형성하고 박막을 n-type으로 만들 수 있는 Sulfur vacancy 발생을 억제할 수 있다. 두 번째 단계는 고온에서  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  박막으로 결정화시키는 단계이다. 첫 번째 단계에서 공급된 sulfur와 Zn-Sn 전구체 박막이 반응하여 kesterite 상으로 결정 성장이 이루어진다.

Optical energy band gap은 valence band로 부터 conduction band로 전자를 여기 할 수 있는 최소한의 에너지로 간주할 수 있으며, 이 값은  $(h\nu \cdot \alpha)^2$ 와 photon energy( $h\nu$ ) 사이의 관계식으로부터 구할 수 있다.

Optical transition은 수직적으로 일어난다.

$$\alpha^2 = B(E_g - h\nu)$$

$\alpha$ : 흡수계수

B: 상수(재료의 굴절율, 전자, 전공유효질량에 연관)

$E_g$ : optical energy band gap

h: plank 상수

v: 입사 photon의 주파수

$\alpha^2 = 0$ 이 되는 값이 photon energy와 optical band gap 이 같다. 그러므로 photon energy에 따른  $\alpha^2$  값을 투과율을 사용하여 구하면 optical energy band gap을 구할 수 있다.

UV-spectrum에서 흡수가 일어나기 시작하는 과정에서 흡수가 완전히 일어난 파장까지의 투과율을 대입하여 흡수계수를 구한다. 그리고 선택한 파장영역의 photon energy에  $(\alpha h\nu)^2$ 를 plot한다.

$(\alpha h\nu)^2$ 와  $h\nu$ 는 직선관계를 나타내므로 plot한 곡선에서 직선영역을 나타내는 곳을 연장하여 흡수가 0이 되는 곳까지 외삽시켜 optical energy band gap를 구한다[14].

### 3.1. Zn/Sn ratio에 따른 CZTS 박막

Fig. 3은 Zn/Sn 비에 따른 각각 조성의 건조과정을 마친 후 각각 다른 Zn/Sn비의 550°C에서 열처리를 한  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  박막의 XRD 패턴이다. Zn/Sn 비의 조성 상관없이  $2\theta = 28.5^\circ$ 에서 main peak (112)방향의 peak과

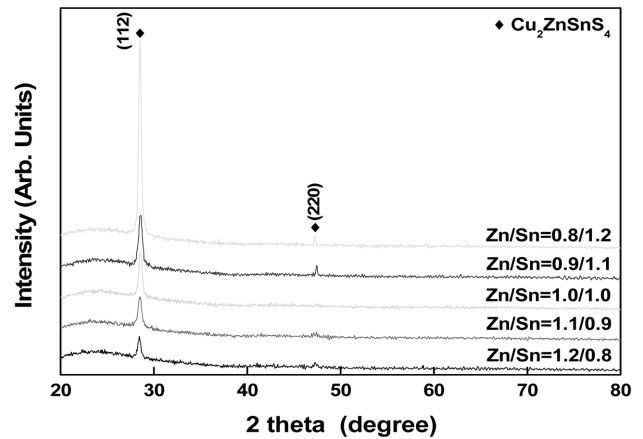


Fig. 3. XRD patterns of  $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_{1+x})\text{S}_4$  thin film with Zn/Sn ratio sulfurized at 550°C.

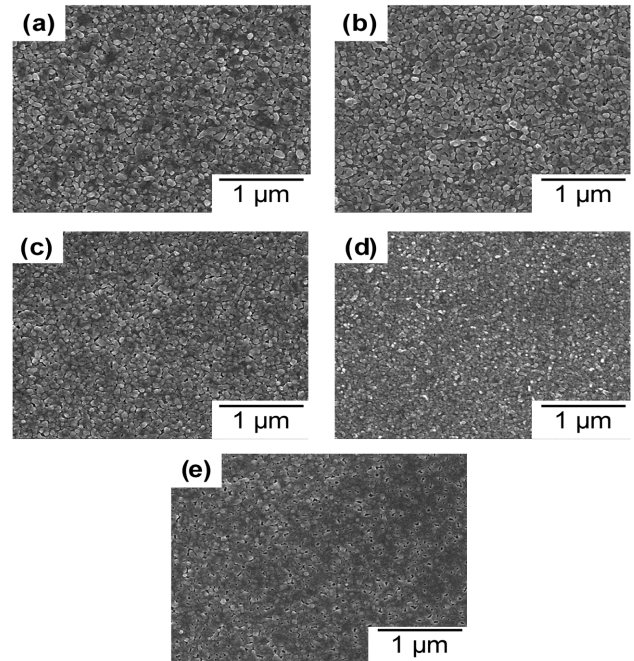


Fig. 4. Surface morphologies of  $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_{1+x}\text{S}_4$  thin film with different Zn/Sn ratio. (a) 0.8/1.2, (b) 0.9/1.1, (c) 1.0/1.0, (d) 1.1/0.9 and (e) 1.2/0.8 sulfurized at 550°C.

$2\theta = 47.3^\circ$  (220) peak이 관찰 되었으며 특히 Zn/Sn비가 0.8/1.2 일 때  $2\theta = 28.5^\circ$ 에서 (112)방향의 강도가 가장 강하게 나타나 (112)방향의 우선배향성을 가진 kesterite 구조의 상을 확인 할 수가 있었다.

Fig. 4은 Zn/Sn 비에 따른 각각 조성의 건조과정을 마친 후 550°C에서 열처리를 한  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  박막의 FE-SEM 사진이다. Zn/Sn 비가 0.8/1.2에서 1.2/0.8까지 증가 할수록 입자 크기(Grain size)가 점차적으로 작아지는 모습을 보이고 있으며 그림(e)의 Zn/Sn 비가 1.2/0.8일 때 pore가 존재하여 박막 밀도가 낮아지며 전기전도도가 저하 될 것으로 예상된다.

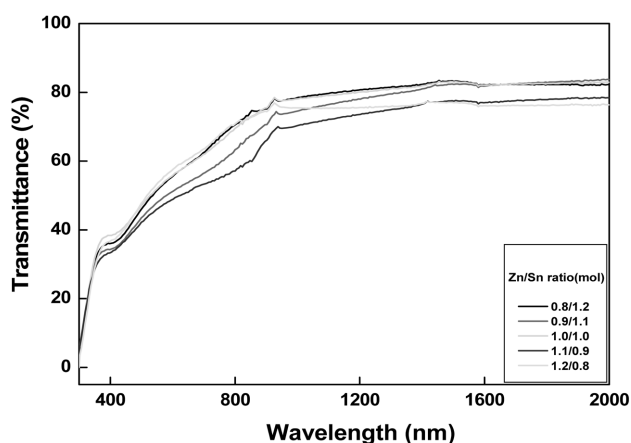


Fig. 5. Transmittance spectra of the  $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_{1+x})\text{S}_4$  thin films with a function of wavelength different Zn/Sn ratio sulfurized at  $550^\circ\text{C}$ .

Fig. 5은 Zn/Sn 비에 따른 각각 조성의 건조과정을 마친 후  $550^\circ\text{C}$ 에서 열처리한  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  박막의 광 투과율을 400~2000 nm 파장범위에서 UV-VIS-NIR Spectrometer (U-4100)를 이용하여 측정된 결과이다.

이 결과는 air의 광 투과율을 기준으로 해서 측정하였으며 absorption edge가 900 nm 파장 근처에서 나타나고 가시광선 영역에서의 투과율은 전체적으로 65% 이하로 비슷한 경향을 보이고 있었으며, Zn/Sn비에 따라 광투과율은 크게 다르지는 않지만 Zn/Sn비가 0.8/1.2에서 1.2/0.8로 Zn이 증가 할수록 광 투과율이 낮게 나타났다. 이 원인은 Zn/Sn 비가 0.8/1.2에서 1.2/0.8로 증가 할수록 band gap이 대체적으로 감소하였기 때문이라고 볼 수 있다.

### 3.2. Sulfurization 온도 증가에 따른 CZTS 박막

Zn/Sn비가 1:1인  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  박막의 열처리 온도를 달

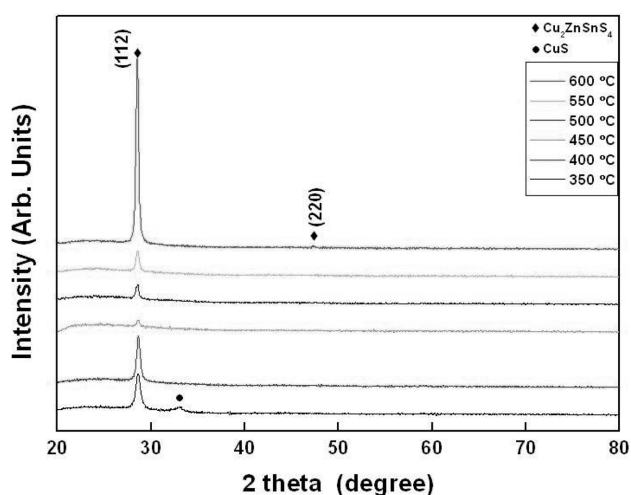


Fig. 6. XRD diffraction patterns of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films as a function of sulfurization temperature.

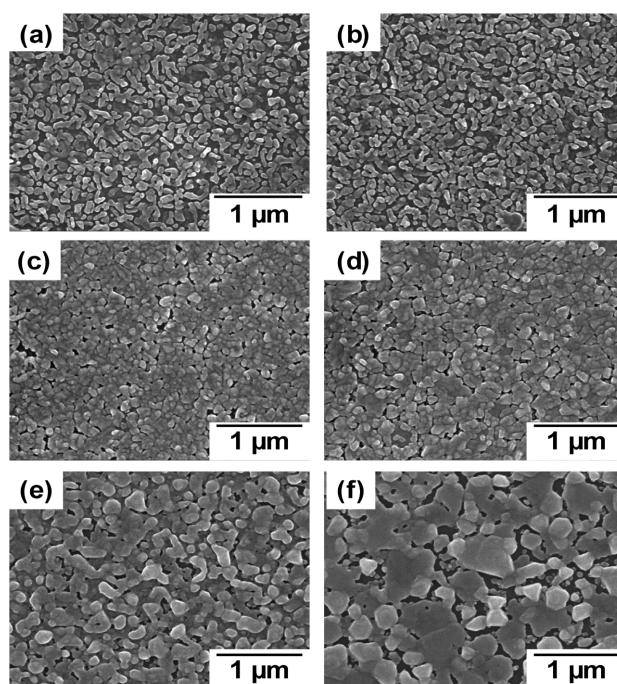


Fig. 7. Surface morphologies of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin film with different sulfurization temperature: (a)  $350^\circ\text{C}$ , (b)  $400^\circ\text{C}$ , (c)  $450^\circ\text{C}$ , (d)  $500^\circ\text{C}$  and (e)  $550^\circ\text{C}$ .

리하여 실험을 실시하였다.  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  박막의 결정화 온도 및 배향성을 알아보기 위해  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  박막을  $300^\circ\text{C}$ 에서 10분간 건조하여  $350^\circ\text{C}$ ,  $400^\circ\text{C}$ ,  $450^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$ ,  $550^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$ 에서 각각 열처리를 하였다.

Fig. 6은 Zn/Sn 비가 1:1일 때 각각의 열처리 온도 ( $350^\circ\text{C}$ ~ $600^\circ\text{C}$ )에 따른 XRD pattern이다. 2차상은 나타나지 않았으며 서로 다른 온도에서 열처리된 박막들은 main peak인 (112)방향으로 우선 배향성을 보이고 있으며,  $450^\circ\text{C}$ 에서  $600^\circ\text{C}$  사이의 박막들은 온도가 올라갈수록 (112)방향의 main peak의 세기(peak intensity)가 증가하는 경향을 나타내고 있다.

Fig. 7은 Zn/Sn 비가 1:1일 때 각각의 열처리 온도에 따른  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  박막의 FE-SEM 사진이다. 열처리 온도가  $350^\circ\text{C}$ 와  $400^\circ\text{C}$ 에서는 Cu, S가 고용이 되지 못하고 남아있는 것으로 보이며  $450^\circ\text{C}$ 에서  $600^\circ\text{C}$ 로 열처리 온도를 증가시키에 따라 고용이 되는 것으로 판단되어진다. 또한  $450^\circ\text{C}$ 에서  $600^\circ\text{C}$ 로 열처리 온도를 증가시키에 따라 입자 크기(grain size)가 점차적으로 커지는 모습을 보이고 있다. 열처리 온도에 따라 각각 다른 표면의 거칠기를 나타내지만 표면의 밀도에는 영향을 없는 것으로 나타난다. 이러한 특징은 고밀도의 결정으로 이루어진 박막과 co-sputtering법에도 언급이 되고 있다[15].

Fig. 8은 Zn/Sn 비가 1:1일 때 각각의 열처리 온도에 따른  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  박막의 광 투과율을 파장범위 400~2000 nm에서 UV-VIS-NIR Spectrometer(U-4100)를 이

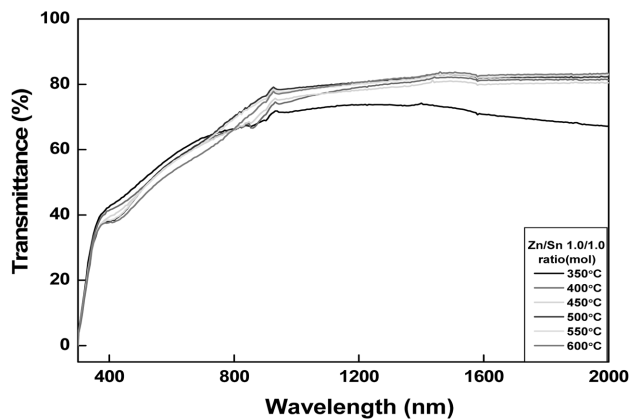


Fig. 8. Transmittance spectra of the  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films with wavelength as sulfurization temperature is varied.

용하여 측정된 결과이다. 이 결과는 air의 광 투과율을 기준으로 해서 측정하였으며, absorption edge가 900 nm 파장 근처에서 나타나고 가시광선 영역에서의 광 투과율은 전체적으로 65% 이하로 나타났다. 열처리 온도가 400°C~600°C에서는 비슷한 광 투과율을 나타내지만 350°C에서는 현저히 낮은 투과율을 확인 할 수 있다. 이것은 SEM 사진에서 보았듯이 sulfurization 과정에서 낮은 온도에서 Cu, S가 고용되지 못하기 때문이라고 생각된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 박막 태양전지의 저가·고효율화를 실현하기 위해 넓은 면적의 기판 위에 코팅이 가능하며, 진공의 유지가 필요 없기 때문에 장치가 간단하고 고순도의 균질한 박막을 얻을 수 있고 박막의 조성을 쉽게 조절할 수 있는 Sol-Gel법을 이용하여 Se보다 저가이며 독성이 없고 풍부한 원료인 S로 치환하여 사용하며 Zn/Sn비 값을 조절하고 kesterite 구조를 갖는  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 를 열처리 온도에 따른 박막의 구조적, 광학적 특성에 미치는 변수들의 영향을 알아보았다.

Zn/Sn 비에 따른 각각 조성의 건조과정을 마친 후 각각 다른 Zn/Sn 비의 550°C에서 열처리한  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  박막의 XRD pattern에서  $2\theta = 28.5^\circ$ 에서 main peak이 나타났으며, 특히 Zn/Sn 비가 0.8/1.2일 때  $2\theta = 28.5^\circ$ 에서 (112)방향의 강도가 가장 강하게 나타났으며 kesterite 상임을 확인 할 수가 있었다.

Zn/Sn 비가 0.8/1.2~1.2/0.8로 증가할 수록 peak의 intensity가 감소하였다. 본 실험의 Zn/Sn 비의 결과를 토대로 볼 때, Zn/Sn 비가 0.8/1.2일 때 (112)방향의 peak의 intensity가 가장 큰 것을 확인 할 수 있었다. FE-SEM 사진에서 알 수 있듯 Zn/Sn 비가 0.8/1.2~1.0/

1.0일 때 평균 grain size와 전도도는 증가하였지만, Zn/Sn 비가 1.1에서 다시 작아지는 것을 알 수 있었다. 광 투과율은 전체적으로 가시광선영역에서 65% 이하였으며 Zn/Sn 비가 증가 할수록 광 투과율은 낮아졌다. 이것은 Zn/Sn 비가 증가 할수록 band gap이 대체적으로 감소하였기 때문이라고 판단된다. Zn/Sn 비가 1.0일 때 Optical energy band gap이 약 1.55 eV로 나타났으며, CZT(S,Se,Te)계 태양전지의 band gap 1.4~1.5 eV 비교해 볼 때 매우 가까운 것을 알 수 있다. 위의 사실을 바탕으로 Zn/Sn 비가 1.0일 때 열처리 온도를 달리한  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  박막의 특성을 알아보았다. XRD pattern에서 열처리 온도에 상관없이 전체적으로 (112)방향의 main peak이 나타났으며, 열처리 온도가 증가할수록 main peak인 (112)면의 강도가 증가하였다. 하지만 Zn/Sn 비가 1.1/0.9와 1.2/0.8의 열처리 온도가 600°C에서는 전체적으로 감소하는 경향을 보이고 있다.

이 결과로 알 수 있듯이 Zn/Sn 비가 1.0/1.0이며 550°C에서 열처리한  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  박막은 kesterite 구조의 화학량론적  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  특징을 나타내고 Optical energy band gap이 약 1.55 eV로 CZT(S,Se,Te)계 태양전지의 band gap 1.4~1.5 eV에 가까운 것을 알 수 있다.

#### 참 고 문 헌

- [1] H. Hisizawa, N. Yamasaki, K. Matsuoka and H. Mitsuishio, "Crystallization and transformation of zirconia under hydrothermal conditions", *J. Am. Ceram. Soc.* 65 (1982) 343.
- [2] Stefan Seeger and Klaus Ellmer, "Reactive magnetron sputtering of  $\text{CuInS}_2$  absorbers for thin film solar cells: Problems and prospects", *Thin Solid Films* 517 (2009) 3143.
- [3] R. Cayzac, F. Boule'h, M. Bendahan, P. Lauque and P. Knauth, "Direct preparation of crystalline  $\text{CuInS}_2$  thin films by radiofrequency sputtering", *Materials Science and Engineering: B* 157 (2009) 66.
- [4] D. Abou-Ras, G. Kostorz, D. Hariskos, R. Menner, M. Powalla, S. Schorr and A.N. Tiwari, "Structural and chemical analyses of sputtered  $\text{In}_x\text{Sn}_y$  buffer layers in  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  thin-film solar cells", *Thin Solid Films* 517 (2009) 2792.
- [5] Takao Hayashi, Takashi Minemoto, Guillaume Zoppi, Ian Forbes, Kiyoteru Tanaka, Satoshi Yamada, Tsutomu Araki and Hideyuki Takakura, "Effect of composition gradient in  $\text{Cu(In,Al)Se}_2$  solar cells", *Solar Energy Materials and Solar Cells* 93 (2009) 922.
- [6] L. Oliveira, T. Todorov, E. Chassaing, D. Lincot, J. Carda and P. Escribano, "CIGSS films prepared by sol-gel route", *Thin Solid Films* 517 (2009) 2272.
- [7] S. Sakka, H. ozuka, T. Yoko and M. Ohyama, "Preparation of ZnO films with preferential orientation by sol-gel method", *Jpn. J. Ceram. Soc.* 104(4) (1996) 196.
- [8] Y. Haiping, Z. Xinxiang, Z. Yulu, Y. Longqiang, X. Bo,

- L. Haibing and J. Bo, "Preparation of antireflective coatings with high transmittance and enhanced abrasion-resistance by a base/acid two-step catalyzed sol-gel process", *Solar Energy Materials & Solar Cells* 95 (2011) 2347.
- [9] S.-H. Lee, S.-Y. Lee and B.-O. Park, "Characteristics and Deposition of  $\text{CuInS}_2$  film for thin solar cell via sol-gel method", *Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology* 21(4) (2011) 158.
- [10] K.H. Kim, J.S. Park, J.H. Chae, W.S. Seo, S.M. So, T.K. Kim, H.S. Kim and B.H. Lee, "Fabrication and properties of Calcium-aluminate electride thin films using by sol-gel process", *Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology* 20(6) (2010) 262.
- [11] T.J. Trentler, K.M. Hickman, S.C. Goel, A.M. Viano, P.C. Gibbons and W.E. Buhro, "Solution-liquid-solid growth of crystalline III-V semiconductors: An analogy to vapor-liquid-solid growth", *Science* 270 (1995) 1791.
- [12] K. Zweibel, "Reproducibility studies on thin-film copperindium diselenide prepared from copper indium oxide", *Solar Energy Material & Solar Cell* (2000) p. 375.
- [13] Photovoltaic Energy Program Overview Fiscal 2000, US DOE (2001).
- [14] K. Ito and T. Nakazawa, "Electrical and optical properties of stannite-type quaternary semiconductor thin films", *Jpn. J. Appl. Phys.* 27 (1988) 2094.
- [15] H. Rodriguez-Alvarez, I.M. Koetschau, C. Genzel and H.W. Schock, "Growth paths for the sulfurization of Cu-rich Cu/In thin films", *Thin Solid Films* 517 (2009) 2140.
- [16] C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.F. Davis, J.F. Moulder and G.E. Muilenbug, *Handbook of X-ray photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corp, Eden Prairie (1978).
- [17] F.O. Aduroijaa, J. Song, S.D. Kim, S.H. Kwon, S.K. Kim, K.H. Yoon and B.T. Ahn, "Growth of  $\text{CuInSe}_2$  thin films by high vapour Se treatment of co-sputtered Cu-In alloy in a graphite container", *Thin Solid Films* 338 (1999) 13.