

CBD 공법을 이용하여 Cd^{2+} 원소 Alloying 시간을 조절한 $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Sn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ 박막 태양전지의 광전지 성능 향상 분석

박상우 · 장수영 · 장준성 · 김진혁[†]

전남대학교 광전자융합기술연구소 신소재공학과

Analysis of Photovoltaic Performance Improvement of $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Sn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ Thin Film Solar Cells by Controlling Cd^{2+} Element Alloying Time Using CBD Method

Sang Woo Park, Suyoung Jang, Jun Sung Jang, and Jin Hyeok Kim[†]

Optoelectronics Convergence Research Center and Department of Materials Science and Engineering,
Chonnam National University, Gwangju 61186, Republic of Korea

(Received September 15, 2022 : Revised October 26, 2022 : Accepted October 27, 2022)

Abstract The $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ (CZTSSe) absorbers are promising thin film solar cells (TFSCs) materials, to replace existing $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGS) and CdTe photovoltaic technology. However, the best reported efficiency for a CZTSSe device, of 13.6 %, is still too low for commercial use. Recently, partially replacing the Zn^{2+} element with a Cd^{2+} element has attracting attention as one of the promising strategies for improving the photovoltaic characteristics of the CZTSSe TFSCs. Cd^{2+} elements are known to improve the grain size of the CZTSSe absorber thin films and improve optoelectronic properties by suppressing potential defects, causing short-circuit current (J_{sc}) loss. In this study, the structural, compositional, and morphological characteristics of CZTSSe and CZCTSSe thin films were investigated using X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence spectrometer (XRF), and Field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM), respectively. The FE-SEM images revealed that the grain size improved with increasing Cd^{2+} alloying in the CZTSSe thin films. Moreover, there was a slight decrease in small grain distribution as well as voids near the CZTSSe/Mo interface after Cd^{2+} alloying. The solar cells prepared using the most promising CZTSSe absorber thin films with Cd^{2+} alloying (8 min. 30 sec.) exhibited a power conversion efficiency (PCE) of 9.33 %, J_{sc} of 34.0 mA/cm^2 , and fill factor (FF) of 62.7 %, respectively.

Key words CZTSSe, thin films, Cd alloying, photovoltaic, CBD.

1. 서 론

케스터라이트 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ (CZTSSe) 물질은 기존의 $\text{Cu}_2(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGS)를 대체하는 물질로써 지구상에 풍부한 매장량과 Photovoltaic 디바이스에 적합한 물리 화학적 특성을 가지고 있어 차세대 태양전지의 흡수층으로 유망한 후보 중 하나이다. CZTSSe는 높은 광 흡수계수 ($>10^4 \text{ cm}^{-1}$)와 흡수층의 구성 원소인 S와 Se 비율을 변화시

켜 밴드갭 (1.0~1.5 eV) 조절이 용이하다는 장점을 가지고 있다. 하지만, 현재 CZTSSe 태양전지의 최고 효율은 13.6 %로, Shockley Queisser Limit의 이론적 효율인 32.2 %보다 한참 낮은 효율을 기록하고 있다.¹⁻³⁾ CZTSSe 박막 태양전지의 효율이 낮은 이유 중 하나는 CZTSSe 흡수층과 Mo 계면 사이의 공극과 흡수층 하부에서의 이차상으로 구성된 작은 결정립들의 높은 밀도로 인해 광전자의 재결합이 발생하여 전류가 손실되기 때문이다.^{4,5)} 또한, 이온 반경이

[†]Corresponding author

E-Mail : jinhyeok@jnu.ac.kr (J. H. Kim, Chonnam Nat'l Univ.)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

비슷한 Cu^{2+} 와 Zn^{2+} 의 전자의 화학적 특성으로 인하여 생기는 Cu_{Zn} , Zn_{Cu} 와 같은 이차상은 kesterite 구조에서 안티 사이트 결합으로 CZTSSe 박막 태양전지의 디바이스 성능을 저하시킨다.⁶⁾ 이러한 전류 손실을 최소화하고, 안티 사이트 결합을 감소시키기 위해 CZTSSe 흡수층에 다양한 원소를 alloying시켜 특성을 향상시키는 연구가 활발히 진행되고 있다.

예를 들면, 등전자 원소(Ag, Cd, Ge)의 alloying은 결정립 크기를 향상시켜, 재결합으로 인한 전류 손실을 제어할 수 있으며, CZTSSe 흡수층내에 존재하는 이차상을 억제하여 Open-circuit voltage (V_{oc})를 향상시킬 수 있다.⁷⁾ 이 중에서 Cd^{2+} 원소는 Zn^{2+} 원소보다 큰 공유반경을 가지고 있기 때문에 결정립 성장을 촉진시키며, Cu_{Zn} , Zn_{Cu} 의 이차상을 억제할 수 있기 때문에, Cd^{2+} 원소 alloying은 CZTSSe 박막 태양전지의 소자 특성을 향상시키는 대표적인 방법이다.⁸⁾ 또한, CZTSSe와 버퍼층의 계면과 CZTSSe와 Mo 계면 사이에서 분포하고 있는 많은 양의 ZnS 2차 상은 높은 Series resistance (R_s)과 낮은 Short-circuit current density (J_{sc})를 야기시킬 수 있다. 이때 Cd^{2+} 원소 alloying은 이들을 효과적으로 억제할 수 있기 때문에, CZTSSe 박막 태양전지의 전류손실 문제를 해결하기에 적합하다.^{8,9)} Contreras 연구팀에 의하면, CIGS 흡수층에 얇은 두께의 CdS를 증착하면 V_{oc} 와 Fill factor (FF)를 향상시킬 수 있다고 보고 하였다.¹⁰⁾ Luanhong 연구팀은 Cd^{2+} 원소를 alloying하여 CZTSSe/CdS 계면에 대한 Conduction band offset (CBO) 값을 증가시켜 흡수층과 버퍼층간의 밴드갭 불일치 문제를 완화하여 효율이 향상되었다고 보고 하였다.¹¹⁾ 또한, Jie Fu 연구팀은 Zn^{2+} (1.25 Å)를 큰 공유반경(1.48 Å)을 갖는 Cd^{2+} 으로 부분 치환을 했을 때 셀 부피가 증가하는 효과가 발생하여, Cu_{Zn} 및 Zn_{Cu} 안티사이트 결합의 형성을 효과적으로 억제할 수 있었고, 이를 통해 V_{oc} 손실을 감소시킴에 따라 태양전지의 효율이 5.13 %에서 7.86 %로 향상되었다고 보고 하였다.¹²⁾

따라서 CZTSSe 태양전지의 흡수층에 Cd^{2+} 원소를 alloying 하는 것은 흡수층 손실을 최소화하여 디바이스의 성능을 크게 향상시킬 수 있다. 본 연구에서는 DC 스퍼터링법을 사용하여 전구체를 증착시킨 후, 공정이 쉽고 간편하며 경제적인 Chemical bath deposition (CBD) 공법을 이용하여 Cd^{2+} 원소를 다양한 시간별로 CZTSSe 흡수층에 alloying 한 후, S, Se 파우더와 함께 graphite box 내에서 열처리하여 $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Sn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ (CZCTSSe) 흡수층을 제작하였다. 또한 제작된 흡수층의 결정학적 특성을 분석하고 태양전지 소자내에서 일어나는 전기적 특성 변화를 분석하였다.

2. 실험 방법

2.1. CZCTSSe 태양전지 제작

하부 전극은 Mo 박막이 ~1 μm 두께로 코팅된 soda lime glass (SLG)를 사용하였다. 기판 표면의 불순물을 없애기 위해 암모니아 수용액과 증류수를 1:3의 비율로 희석한 암모니아 수용액, Acetone (99.999 %), Iso-Propyl Alcohol (99.999 %), Ethyl Alcohol 95 % 변성(99.999 %)으로 각각 5 분씩 초음파 세척한 후 남아있는 불순물을 증류수로 씻어 내고 건조하였다. 전구체 금속 박막을 만들기 위해 DC 마그네트론 스퍼터링을 사용하여 8 mTorr의 공정압력 및 Zn, Sn, Cu를 각각 20 W, 30 W, 30 W의 DC 파워를 이용하여 증착하였다. 이후 Ar 분위기에서 280 °C의 온도로 1시간 동안 pre-heating을 하였으며, Cd^{2+} alloying 하기 위해 CBD 공법으로 alloying을 진행하였다. 용액은 thiourea 0.2 M, ammonia 19 M, CdSO_4 0.0031 M를 총 1 L의 수용액으로 사용하여, 1분간 용액끼리 혼합하였다. 이후 기판을 넣어 60 °C에서 0분, 7분 30초, 8분 30초, 9분 30초의 다양한 시간으로 CdS를 증착시킨 다음, rapid temperature annealing (RTA)를 이용하여 graphite box 안에 S 및 Se가 혼합된 파우더를 넣고 540 °C의 열처리 온도, 700 Torr의 열처리 압력에서 7분 10초 동안 열처리를 진행하여 Cd^{2+} 원소가 alloying 된 CZCTSSe 박막을 형성하였다. 이후 CZCTSSe 표면의 이차상을 제거해주기 위해 KCN 용액에서 2분간 etching을 진행한 후, CdS 층을 증착하기 위해 이전 Cd^{2+} alloying 조건과 동일한 조건으로 사용하여, 70 °C의 온도에서 14분 30초 간 증착하였다. 투명전극을 형성시키기 위해 i-ZnO 및 AZO (Al doped ZnO)를 RF 마그네트론 스퍼터링으로 증착하였다. 이후 DC 마그네트론 스퍼터링으로 Al 전극을 증착하였다. Cd^{2+} 원소 alloying 시간에 따른 샘플 이름은 CZTSSe (0분), CZCTSSe#1 (7분 30초), CZCTSSe#2 (8분 30초), CZCTSSe#3 (9분 30초)로 하였다.^{13,14)}

2.2. 특성 평가

Cd^{2+} 원소가 alloying된 CZTSSe의 박막의 결정구조와 성장 방향을 분석하기 위해 X-ray diffraction (X'pert PRO, Philips, Eindhoven, Netherlands)을 이용하였으며, X-ray fluorescence spectrometer (Axios Minerals, PANalytical, Netherlands)를 이용하여 박막의 화학적 성분을 분석하였다. 또한, field emission scanning microscope (S4700, Hitachi, Japan) at Education Center for Engineering Practice (Gwangju, South Korea)를 이용하여 박막의 표면과 단면의 결정립을 분석하였으며, energy dispersive spectroscopy (EDS)를 이용

하여 박막의 조성을 분석하였다. 마지막으로 CZTSSe 박막 태양전지 소자의 효율 및 J-V 특성을 확인하기 위해서 External quantum efficiency (K3100, Mescience, Korea) 및 Solar simulator (WXS-155S-L2, Wacom, Japan)으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1(a)는 CBD를 사용하여 60 °C에서 Cd²⁺ 원소를 각각 0분, 7분 30초, 8분 30초, 9분 30초 동안 alloying한 CZTSSe 흡수층 박막의 XRD 회절패턴이다. 위의 그림에서 모든 샘플이 27.25°, 45.52°, 53.78°에서 위치한 회절 피크가 다른 피크에 비해서 상대적으로 강하게 나타났음을 볼 수 있다. 이는 (112), (204), (312) 결정면을 갖는 CZTSSe 피크이며 상대적인 세기는 CZCTSSe#1에서 가장 강하게 나타났다.

또한, 40.44°, 73.27°에서 나타난 피크는 (110), (211) 방향에서 Mo cubic구조에서 기인한 것이다. Fig. 1(b)와 Table 1을 통하여 Cd²⁺ 원소 alloying 시간이 증가할수록 (112) 피크 위치가 27.33°에서 더 작은 각도인 27.25°로 이동하였기 때문에 Zn²⁺ 원소 자리에 Cd²⁺ 원소가 부분 치환하였음을 알 수 있었고, 이에 따라 CZTSSe 결정 격자 매개변수가 증가함을 확인하였다. 또한, d-spacing의 증가와 FWHM left의 감소를 통해 단위 셀 부피가 증가함을 확인할 수 있었다. 이러한 매개변수들을 통하여 Cd²⁺가 CZTSSe 흡수층에 alloying이 되어, CZCTSSe의 고용체 상을 형성하여 결정립의 크기가 증가하였음을 확인하였다.^{15,16)}

Table 2는 각 흡수층의 XRF 결과로 Cd²⁺ 원소를 alloying한 박막의 화학적 조성을 볼 수 있다. 이에 대해서 CZTSSe 박막과 CZCTSSe 박막을 비교하였을 때, Cd²⁺이 Zn²⁺와 부분 치환하면서 Zn²⁺의 함량이 줄어들었음을 보여준다.

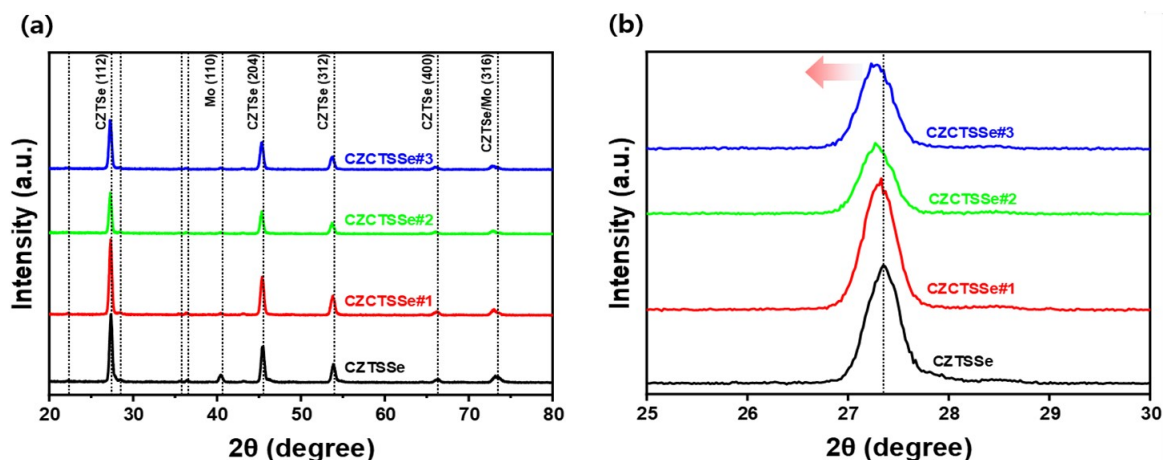


Fig. 1. Structural characterization of CZTSSe thin films with different Cd²⁺ element alloying times (a) XRD spectra of all Cd alloying CZTSSe, (b) local magnification images of (112).

Table 1. The XRD parameters for CZCTSSe thin films.

Sample	d-spacing [Å]	2θ (degree)	FWHM left [°2θ]
CZTSSe	3.260	27.332	0.3754
CZCTSSe#1	3.265	27.288	0.3728
CZCTSSe#2	3.268	27.261	0.3641
CZCTSSe#3	3.269	27.258	0.3808

Table 2. The XRF result of CZCTSSe thin films.

Samples	Cu/(Zn+Sn)	Zn/Sn	Cu/Sn	Cu/Zn	(S+Se)/M	S/(S+Se)	Se/(S+Se)
CZTSSe	0.6417	1.1681	1.3914	1.1911	1.1009	0.1254	0.8746
CZCTSSe#1	0.7753	0.7809	1.3807	1.7682	1.1198	0.1173	0.8827
CZCTSSe#2	0.8013	0.7554	1.4065	1.8620	1.1352	0.1327	0.8673
CZCTSSe#3	0.8005	0.8421	1.4745	1.7510	1.1760	0.1283	0.8717

또한, 일반적인 스퍼터링 공정으로 제조하였을 때, 기 고된 고효율의 CZTSSe 태양전지는 상대적으로 Cu-poor, Zn-rich한 특성을 보여주는데, 이는 앞서 언급한 결과와 유사한 경향을 보인다.

Fig. 2는 CZTSSe 흡수층에 다양한 Cd^{2+} alloying 시간에 따른 단면을 FE-SEM으로 관찰한 이미지이다. (a)는 Cd^{2+} 원소가 alloying되지 않은 CZTSSe 박막이며, CZTSSe/Mo 계면에서 공극이 상대적으로 크게 존재함을 확인하였다. 또한, 결정립을 중심으로 작은 결정들이 분포하였을 확인할 수 있다. 하지만 Cd^{2+} 원소를 alloying한 흡수층인 (b)-(d)에서는 alloying 시간이 길어질수록 공극과 작은 결정립들의 분포가 줄어들었음을 확인하였고, 상대적으로 결정립의 크기가 증가하였음을 알 수 있다. 이는 Cd^{2+} 가 Zn^{2+} 으로 부분 치환하면서 상대적으로 공유 반경이 큰 Cd^{2+} 가 작은 결정립들의 생성을 억제하고, 결정립의 크기가 증가하면서 공극의 생성을 억제한 것으로 보인다.⁸⁾ 이로 인하여, 재결합 손실을 유발할 수 있는 결함을 줄였다고 볼 수 있다. (a), (b) 이미지와 (c), (d) 이미지를 비교해보면 Cd^{2+} alloying 시간이 8분 30초 이전 일 때는 grain boundary가 뚜렷하게 드러나지 않고, 8분 30초 이상 alloying 하였을 때는 grain boundary가 뚜렷하게 나타났다. 이는 CZTSSe 흡수층을 제조하면서 쉽게 형성되는 ZnS 이차상이 Cd^{2+} alloying으로 인하여 감소한 영향으로 볼 수 있다.¹⁷⁾ ZnS 이차상의 형성 엔탈피는 음의 값을 나타내기 때문에 CZTSSe 흡수층에서

단상 영역이 좁고, 다른 2차상이 생성되는 원인이 될 수 있다.¹⁸⁾ 이를 해결하기 위해 CdS와 같이 형성 엔탈피가 낮은 황화물을 사용하게 되면 단상 영역이 확대되어 결과적으로 2차상을 억제할 수 있다는 연구가 보고된 바 있다.¹⁸⁾ 본 연구 결과에서도 Cd^{2+} 원소의 alloying 시간을 증가할수록 ZnS 이차상 생성의 억제와 결정립의 크기가 증가하여, 박막 특성이 향상되었다고 볼 수 있다.

Fig. 3은 다양한 Cd^{2+} alloying 시간에 따른 CZTSSe 흡수층 표면을 FE-SEM으로 관찰한 이미지이다. Fig. 3에서 Cd^{2+} 원소를 alloying하지 않은 CZTSSe 박막에서 핀홀이 다수 존재함을 확인 하였으며, alloying의 시간이 증가할수록 핀홀의 개수와 크기가 감소하는 것을 확인 할 수 있다. 또한, 결정이 거친 형상에서 매끄러운 형상으로 변하는 것을 확인하였으며, 단면 이미지와 비교하여 CZCTSSe#2의 결정립이 가장 크다는 것을 볼 수 있다. 또한, CZCTSSe 박막에서 CZTSSe 박막에 비해 결정의 크기가 증가하여 크기가 작은 결정들의 분포도가 감소하는 것을 알 수 있다.

Table 3은 Cd^{2+} 원소의 alloying 시간에 따른 CZCTSSe 박막의 EDS 결과이다. Cd^{2+} 원소의 함량(at%)과 Cd/(Zn+Cd) 비율이 alloying 시간이 증가함에 따라 일정한 수치로 증가함을 보였다. 또한, (Zn+Cd)/Sn의 비율도 모두 1.11 이상의 값을 보여주고 있기 때문에 스퍼터링 공정으로 제조된 Cu-poor, Zn-rich의 조성을 갖는 고효율 태양전지의 조건을 충족시킨다는 것을 확인하였다.^{13,19)} 또한, 이러한 결과

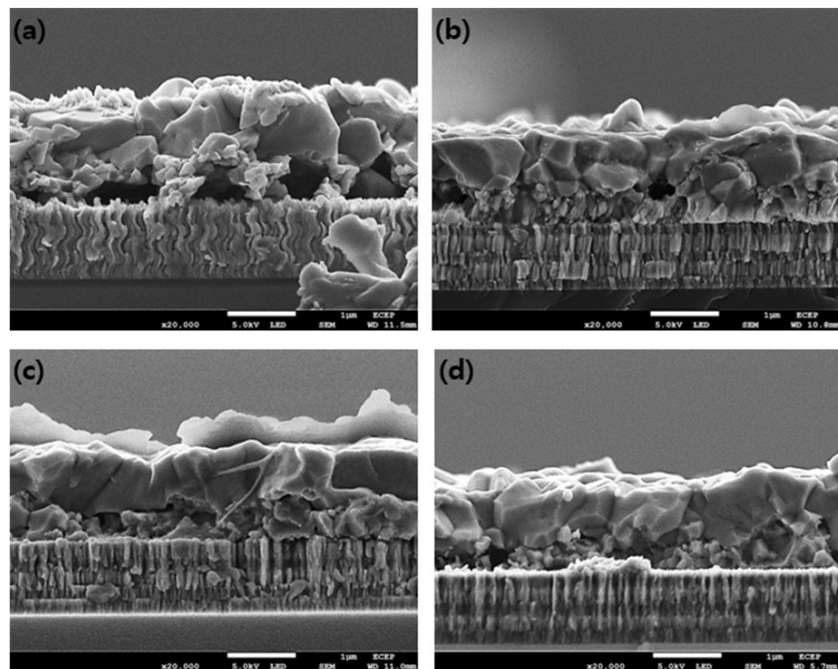


Fig. 2. Cross-section FE-SEM images of CZTSSe thin films with different Cd^{2+} element alloying times (a) CZTSSe (0 min), (b) CZCTSSe#1 (7 min. 30 sec.), (c) CZCTSSe#2 (8 min. 30 sec.), (d) CZCTSSe#3 (9 min. 30 sec.).

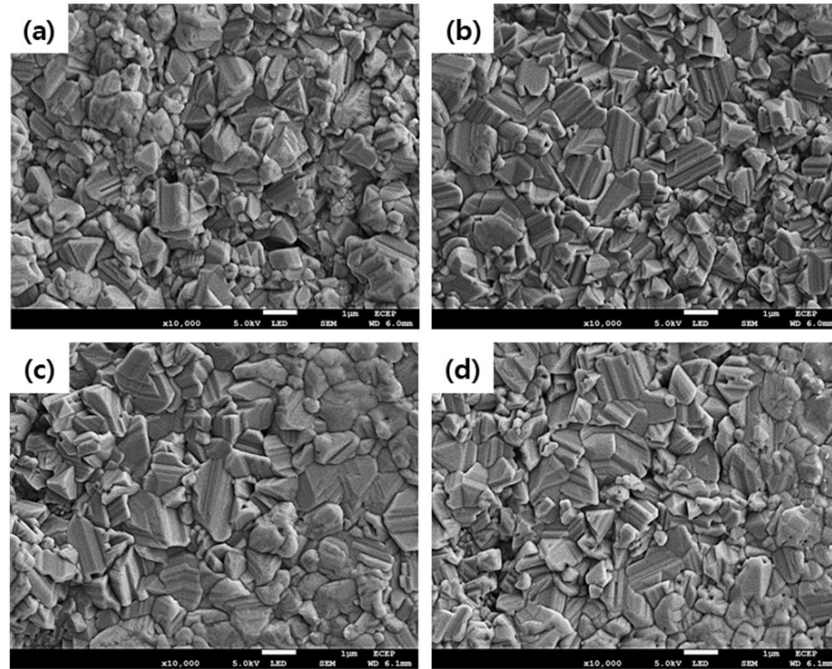


Fig. 3. Surface FE-SEM images of CZTSSe thin films with different Cd²⁺ element alloying times (a) CZTSSe (0 time), (b) CZCTSSe#1 (7 min, 30 sec.), (c) CZCTSSe#2 (8 min, 30 sec.), (d) CZCTSSe#3 (9 min, 30 sec.).

Table 3. The EDS data for CZCTSSe thin films.

Sample	Cu [at%]	Zn [at%]	Sn [at%]	S [at%]	Se [at%]	Cd [at%]	Cd/(Zn+Cd)	Cu/(Zn+Cd+Sn)	(Zn+Cd)/Sn
CZTSSe	25.07	14.31	12.86	6.18	41.58	0	0	0.92	1.11
CZCTSSe#1	24.24	15.98	10.73	7.45	40.58	1.01	0.06	0.87	1.58
CZCTSSe#2	25.64	15.35	10.02	4.64	41.98	1.36	0.08	0.96	1.67
CZCTSSe#3	25.38	13.51	11.5	5.57	42.31	1.73	0.11	0.95	1.33

는 Table 2의 XRF결과와 일치한다.

Fig. 4는 각각 다른 시간별로 Cd²⁺ 원소가 alloying된 태양전지의 최고효율을 J-V 곡선으로 나타내었다. alloying 시간이 증가함에 따라 V_{oc}는 큰 변화를 보이지 않았지만, J_{sc}의 값은 29.2 mA/cm²에서 최대 34.0 mA/cm²까지 향상되었음을 보였다. Alloying에 의한 J_{sc} 향상은 Zn²⁺ 원소의 공유 반경 보다 큰 공유 반경을 가진 Cd²⁺ 원소를 alloying 함으로서, 박막의 결정립 크기가 향상되었기 때문이다. 이로 인해 CZCTSSe/Mo 계면에서 J_{sc} 손실을 일으키는 공극 및 작은 결정립들과 같은 결함을 줄일 수 있기 때문에 J_{sc}가 향상된다고 볼 수 있다.⁸⁾

Fig. 5(a)는 각각 다른 시간별로 Cd²⁺ 원소가 alloying된 태양전지의 최고 효율을 나타낸 셀의 외부 양자 효율이다. Cd²⁺ 원소가 alloying 되지 않은 CZTSSe 조건과 비교하여 Cd²⁺ 원소가 alloying된 셀의 모든 파장대역에서 외부 양자 효율이 향상됨을 보였다. 또한, Fig. 5(b)에서 Cd²⁺ 원소의 alloying 시간이 증가함에 따라 band gap energy의 변화를 보

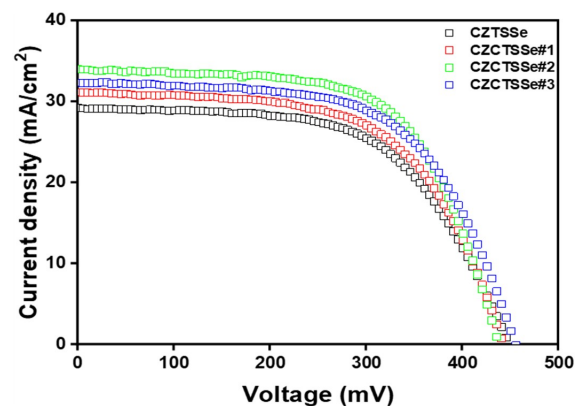


Fig. 4. J-V curves of devices with the best PCE of CZTSSe solar cells fabricated at various Cd²⁺ element alloying times.

여준다. CZTSSe의 조건에서는 0.977 eV의 band gap energy를 확인하였으며, Cd²⁺ 원소가 9분 30초에서 alloying된 CZCTSSe#3에서는 band gap energy가 0.960 eV까지 감소하였음을 알 수 있다. 이는 Cd²⁺ 원소를 alloying함에 따라

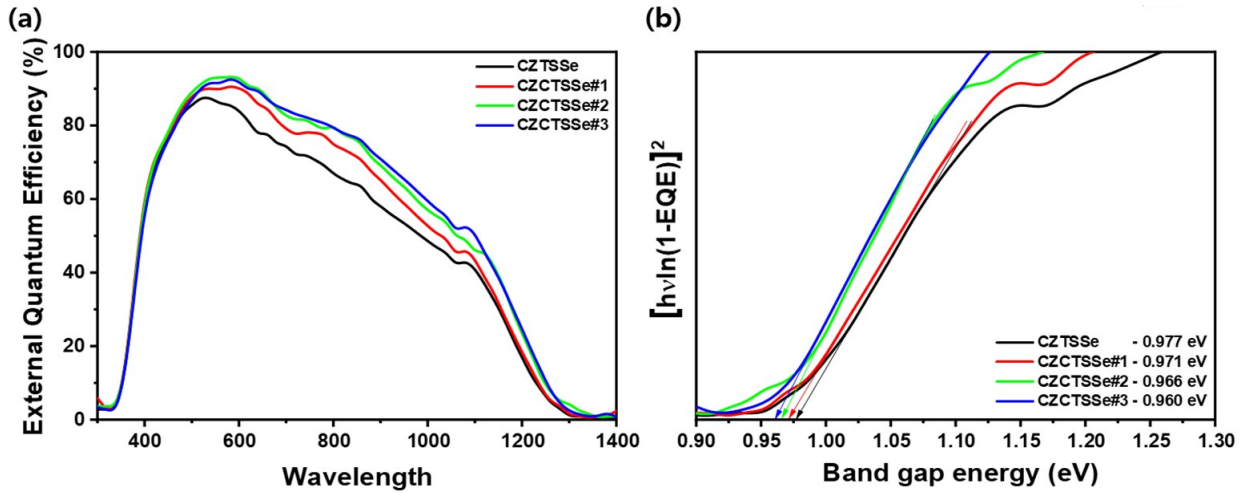


Fig. 5. (a) External Quantum Efficiency and (b) Band gap energy of devices with the best PCE of CZTSSe solar cells fabricated at various Cd²⁺ element alloying times.

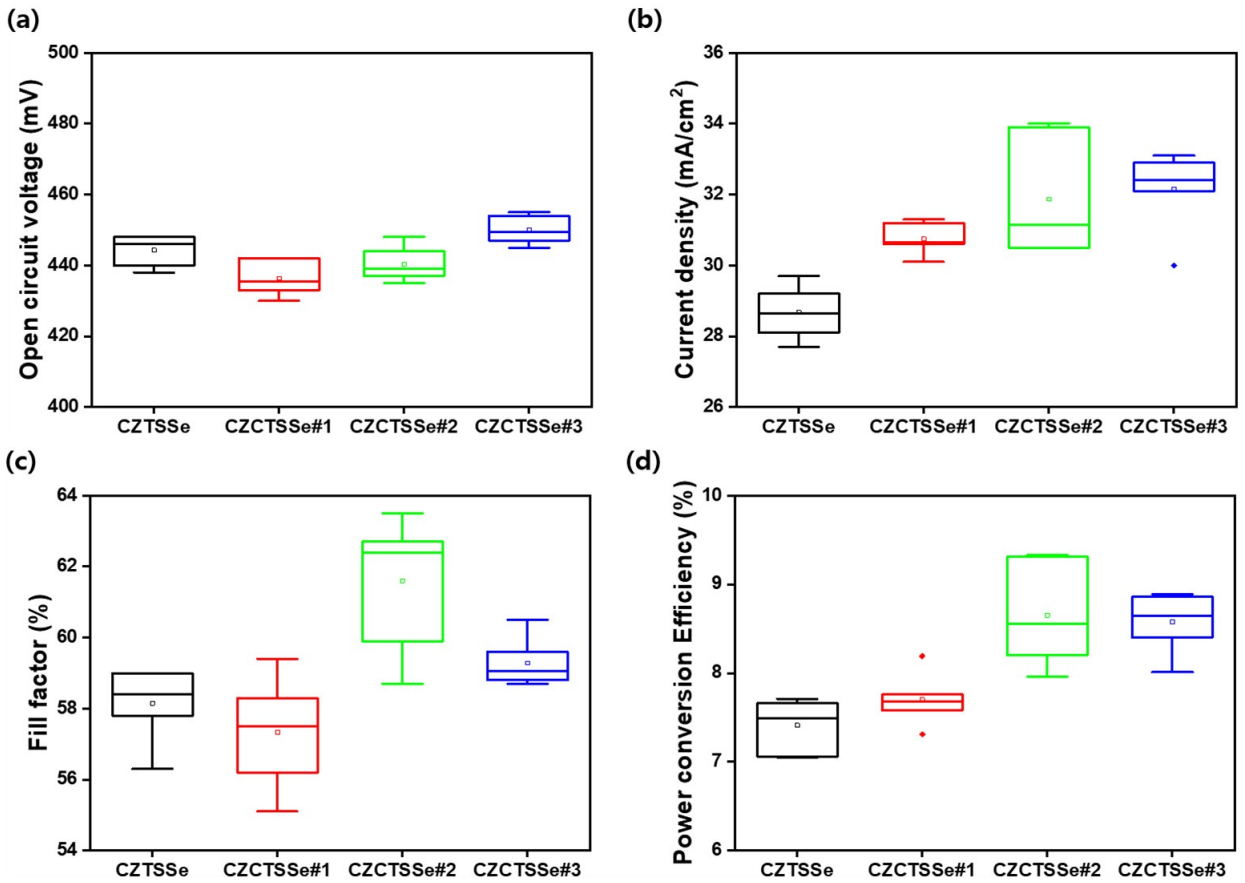


Fig. 6. Device parameters of CZTSSe solar cells with different Cd²⁺ element alloying times as box charts.

VBM (valence band maximum) 변화에 의해서 band gap energy가 감소한다는 Zhen-Yu Xiao 연구팀의 연구 결과와 일치함을 보였다.²⁰⁾ Fig. 6은 각각 다른 시간별로 Cd²⁺ 원소가 alloying된 태양전지의 전체 특성에 대한 분포 그래프이다. Cd²⁺ 원소가 alloying된 CZCTSSe 셀에서는 CZTSSe

셀보다 J_{sc} 가 점차 증가하는 경향을 보였지만 9분 30초에서 alloying된 셀에서는 감소하는 경향을 보였다. 반면에, V_{oc} 는 큰 변화를 나타내지 않았다. Table 4는 각각 다른 시간별로 Cd²⁺ 원소가 alloying된 태양전지 중 가장 우수한 특성을 나타내는 셀의 수치를 나타낸 표이다. Table 4를

Table 4. The highest efficiency device performance of CZCTSSe solar cell.

Sample	V _{oc} (mV)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)	R _s (Ω)	R _{sh} (Ω)
CZTSSe	448	29.2	58.8	7.71	12.5	1,109.5
CZCTSSe#1	442	31.2	59.4	8.19	9.5	764.8
CZCTSSe#2	437	34.0	62.7	9.33	8.3	915.6
CZCTSSe#3	455	32.3	60.5	8.89	9.8	983.1

통하여 CZCTSSe#3 조건에서는 J_{sc}가 점차 감소하면서 효율이 8.89 %로 감소함을 보였다. 반면에, CZCTSSe#2 조건에서 제작한 셀에서 J_{sc}와 FF이 각각 34.0 mA/cm², 62.7 %, 효율은 9.33 %로 가장 좋은 특성을 보였다.

4. 결 론

본 연구에서는 CZTSSe 박막 태양전지의 성능을 향상시키기 위해 CBD 공법을 통해 다양한 시간에서 alloying하였다. Cd²⁺ 원소를 alloying한 CZCTSSe 박막의 XRD 분석 결과는 회절 피크의 d-spacing과 FWHM left를 통해 결정 격자 매개변수의 증가로 인하여 단위 셀 부피가 증가하였다는 사실을 확인하였으며, XRF의 결과로 Zn²⁺ 원소의 함량이 감소하여 Cd²⁺이 부분 치환하였다는 사실을 확인하였다. 또한, FE-SEM과 EDS를 통해 alloying 시간이 증가할수록 결정립의 크기가 향상되며, 흡수층과 Mo 계면의 공극과 작은 결정들의 분포가 줄어들었음을 확인하였다. 또한, EQE의 결과로 Cd²⁺ 원소를 alloying한 CZCTSSe 셀에서 CZTSSe 셀보다 모든 파장대역에서 외부 양자 효율이 향상됨을 나타냈고, Cd²⁺ alloying 시간이 증가할수록 band gap energy가 감소함을 나타냈다. 또한, J-V 곡선과 CZTSSe 셀의 매개변수를 통해서 8분 30초로 Cd²⁺를 alloying한 셀이 가장 우수한 특성을 보였으며, J_{sc}, FF, 광전 변환 효율이 각각 29.2 mA/cm²에서 34.0 mA/cm²까지, 58.8 %에서 62.7 %까지, 7.71 %에서 9.33 %까지 향상되면서 전체적으로 높은 성능을 보였다. 이번 연구를 통해 Cd²⁺ 원소 alloying이 박막 태양전지 뿐 아니라 CZTSSe를 사용하는 다양한 디바이스의 성능을 향상시킬 수 있을 것이라 기대된다.

Acknowledgement

This work was supported by Priority Research Centers Program through the National Research Foundation of Korea (NRF) funded by the Ministry of Education, Science and Technology (2018R1A6A1A03024334) and Basic Science Research Capacity Enhancement Project through Korea Basic Science Institute (National research Facilities and Equipment

Center) grant funded by the Ministry of Education (grant No. 2019R1A6C1010024).

References

1. A. A. Odeh, Y. A.-Douri, R. M. Ayub and A. S. Ibraheam, *J. Alloys Compd.*, **686**, 883 (2016).
2. M. Nakamura, K. Yamaguchi, Y. Kimoto, Y. Tasaki, T. Kato and H. Sugimoto, *IEEE J. Photovoltaics*, **9**, 1863 (2019).
3. M. A. Green, E. D. Dunlop, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, N. Kopidakis, K. Bothe, D. Hinken, M. Rauer and X. Hao, *Prog. Photovoltaics*, **30**, 687 (2022).
4. X. Lv, C. Zhu, Y. Wang, L. Wang and J. Shi, *J. Alloys Compd.*, **874**, 159898 (2021).
5. B. Xu, X. Qin, J. Lin, J. Chen, H. Tong, R. Qi, F. Yue, Y. Chen, P. Yang, J. Chu and L. Sun, *Sol. RRL*, **6**, 2200256 (2022).
6. Y. E. Romanyuk, S. G. Haass, S. Giraldo, M. Placidi, D. Tiwari, D. J. Fermin, X. Hao, T. Schnabel, M. Kauk-Kuusik, P. Pistor, S. Lie and L. H. Wong, *J. Phys.: Energy*, **1**, 044004 (2019).
7. S. Giraldo, Z. Jehl, M. Placidi, V. Izquierdo-Roca, A. Pérez-Rodríguez and E. Saucedo, *Adv. Mater.*, **31**, 1806692 (2019).
8. R. Sun, D. Zhuang, M. Zhao, Q. Gong, M. Scarpulla, Y. Wei, G. Ren and Y. Wy, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **174**, 494 (2018).
9. C. Yan, K. Sun, J. Huang, S. Johnston, F. Liu, B. P. Veetil, K. Sun, A. Pu, J. A. Stride, M. A. Green and X. Hao, *ACS Energy Lett.*, **2**, 930 (2017).
10. M. A. Contreras, M. J. Romero, B. To, F. Hasoon, R. Noufi, S. Ward and K. Ramanathan, *Thin Solid Film*, **403-404**, 204 (2002).
11. L. Sun, H. Shen, H. Huang, A. Raza, Q. Zhao and D. Hu, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **120**, 105356 (2020).
12. J. Fu, Q. Tian, Z. Zhou, D. Kou, Y. Meng, W. Zhou and S. Wu, *Chem. Mater.*, **28**, 5821 (2016).
13. H. Shim, J. Kim, M. G. Gang and J. H. Kim, *Korean J. Mater. Res.*, **28**, 564 (2018).
14. S. Jang, J. S. Jang, E. Jo, V. C. Karade, J. Kim, J. H. Moon and J. H. Kim, *Korean J. Mater. Res.*, **31**, 150 (2021).

15. Q. Yan, S. Cheng, X. Yu, H. Jia, J. Fu, C. Zhang, Q. Zheng and S. Wu, *Sol. RRL*, **4**, 1900410 (2020).
16. M. H. Sharif, T. Enkhbat, E. Enkhbayar and J. H. Kim, *ACS Appl. Energy Mater.*, **3**, 8500 (2020).
17. D. Nam, S. Cho, J.-H. Sim, K.-J. Yang, D.-H. Son, D.-H. Kim, J.-K. Kang, M.-S. Kwon, C.-W. Jeon and H. Cheong, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **149**, 226 (2016).
18. Z. Su, J. M. R. Tan, X. Li, X. Zeng, S. K. Batabyal and L. H. Wong, *Adv. Energy Mater.*, **5**, 1500682 (2015).
19. H. Laun, B. Yao, Y. Li, R. Liu, Z. Ding, Z. Zhang, H. Zhao and L. Zhang, *J. Alloys Compd.*, **879**, 160160 (2021).
20. Z.-Y. Xiao, Y.-F. Li and B. Yao, *J. Appl. Phys.*, **114**, 183506 (2013).

<저자소개>

박상우

전남대학교 광전자융합기술연구소 신소재공학과 석사과정

장수영

전남대학교 광전자융합기술연구소 신소재공학과 박사과정

장준성

전남대학교 광전자융합기술연구소 신소재공학과 박사과정

김진혁

전남대학교 광전자융합기술연구소 신소재공학과 교수