

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2024-0147162
(43) 공개일자 2024년10월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C23C 14/06 (2006.01) *C23C 14/24* (2006.01)
C23C 14/58 (2006.01) *H01L 31/0224* (2006.01)

(52) CPC특허분류

C23C 14/0623 (2013.01)
C23C 14/24 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-0042721

(22) 출원일자 2023년03월31일

심사청구일자 2023년03월31일

(71) 출원인

경상국립대학교산학협력단

경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)

(72) 발명자

박종성

경남 진주시 사들로 13

김수환

경남 진주시 석갑로 45

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김중석

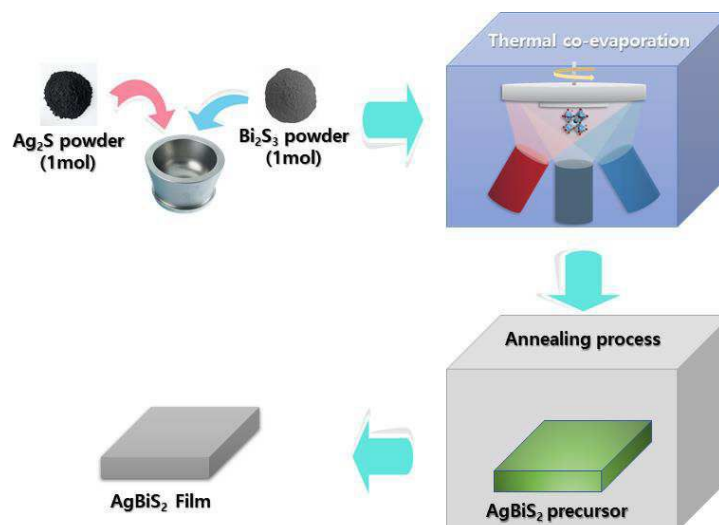
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 Ag₂S 및 Bi₂S₃의 혼합분말을 이용한 열기상증착 기반 AgBiS₂ 박막 제조방법 및 이에 따라 제조된 AgBiS₂ 박막

(57) 요약

본 발명은 Ag₂S 및 Bi₂S₃의 혼합분말을 이용한 열기상증착 기반 AgBiS₂ 박막 제조방법 및 이에 따라 제조된 AgBiS₂ 박막에 관한 것으로, 보다 자세하게는 Ag₂S 및 Bi₂S₃ 분말을 일정한 비율로 혼합하여 열기상증착(thermal evaporation)을 진행한 후 열처리(annealing) 과정을 거쳐 제조하는 AgBiS₂ 박막 제조방법 및 이에 따라 제조된 AgBiS₂ 박막에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C23C 14/5806 (2013.01)

H01L 31/022425 (2013.01)

(72) 발명자

최민호

강원 춘천시 춘주로 174

문수현

경남 김해시 율하1로 130

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1345354422

과제번호 2022R1I1A3069502

부처명 교육부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 이공학학술연구기반구축

연구과제명 소자화 연구 칼코지나이드 기반 차세대 AgBiS2 광흡수층 특성 분석 및 전진공증착 기반 고효율

기 여 율 1/1

과제수행기관명 경상국립대학교

연구기간 2022.06.01 ~ 2023.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

Ag₂S 분말 및 Bi₂S₃ 분말을 혼합하는 단계;
상기 혼합분말을 진공 챔버에 투입하는 단계;
상기 진공 챔버에 투입된 상기 혼합분말에 열을 가하여 승화시키는 단계;
상기 진공 챔버 내의 기판에 AgBiS₂ 박막을 증착하는 단계; 및
상기 AgBiS₂ 박막을 열처리하는 단계;를 포함하는 열기상증착을 통한 AgBiS₂ 박막 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,
상기 혼합하는 단계는
Ag₂S 분말 및 Bi₂S₃ 분말을 1.5 : 1 내지 1 : 1.5 비율로 혼합하는 것을 특징으로 하는 열기상증착을 통한 AgBiS₂ 박막 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,
상기 증착하는 단계는
150 내지 350 ℃로 가열한 상기 기판에 상기 AgBiS₂ 박막을 증착하는 것을 특징으로 하는 열기상증착을 통한 AgBiS₂ 박막 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,
상기 열처리하는 단계는
150 내지 350 ℃에서 어닐링(annealing)하는 것을 특징으로 하는 열기상증착을 통한 AgBiS₂ 박막 제조방법.

청구항 5

제 1항의 방법을 통해 제조된 AgBiS₂ 박막.

청구항 6

제 5항에 있어서,
상기 AgBiS₂ 박막은

밴드갭이 0.8 내지 1.8 eV인 것을 특징으로 하는 AgBiS_2 박막.

청구항 7

제 5항에 있어서,

상기 AgBiS_2 박막은

105 이상의 광흡수계수를 가지는 것을 특징으로 하는 AgBiS_2 박막.

청구항 8

제 5항에 있어서,

상기 AgBiS_2 박막은

결정구조가 입방정계(Cubic) 구조인 것을 특징으로 하는 AgBiS_2 박막.

청구항 9

제 5항에 있어서,

상기 AgBiS_2 박막은

평균 결정입도(grain size)가 150 내지 250 nm인 것을 특징으로 하는 AgBiS_2 박막.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 Ag_2S 및 Bi_2S_3 의 혼합분말을 이용한 열기상증착 기반 AgBiS_2 박막 제조방법 및 이에 따라 제조된 AgBiS_2 박막에 관한 것으로, 보다 자세하게는 Ag_2S 및 Bi_2S_3 분말을 일정한 비율로 혼합하여 열기상증착(thermal evaporation)을 진행한 후 열처리(annealing) 과정을 거쳐 제조하는 AgBiS_2 박막 제조방법 및 이에 따라 제조된 AgBiS_2 박막에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 화석 에너지의 고갈과 이의 사용에 의한 지구 환경적인 문제의 대두에 따른 국제 환경규제의 강화로 인해 태양 에너지, 풍력, 수력과 같은 재생 가능하며 청정한 신재생 에너지는 향후 주요 에너지원으로 부상될 전망이다. 이러한 신재생 에너지 중, 특히 태양 빛으로부터 직접 전기적 에너지를 변화시키는 태양 전지에 대한 관심이 매우 증가하고 있다.

[0004] 태양전지는 크게 결정질 실리콘 태양전지와 박막 태양전지로 나눌 수 있다. 상기 박막 태양전지는 휘어질 수 있어 넓은 응용분야를 가지고 있으며, 결정질 실리콘 태양전지에 비해 온도와 음영의 영향을 비교적 덜 받는다는 장점이 있으나, 가격 경쟁력이 떨어지며 현재까지 낮은 효율을 나타내는 한계가 있다.

[0005] 양자점(quantum dot)은 수 나노미터 크기의 반도체 결정으로 양자구속효과(quantum confinement effect)를 갖는 광전자 소재이다. 양자점은 우수한 발광특성과 더불어 흡광계수가 높고 용액공정이 가능하며, 태양광의 근적외선 영역을 효과적으로 흡수할 수 있어 태양전지의 광흡수층으로 연구개발이 활발하게 이루어지고 있다.

[0006] I-V-VI 족의 친환경 물질로 구성된 AgBiS_2 양자점은 유리한 광 전도성을 나타내어 염료 감응형 태양 전지(Dye

sensitized solar cell)에 사용된 바 있다. 그러나 이러한 AgBiS_2 양자점을 이용한 용액공정 기반 박막의 제조 방법은 고순도 박막제조, 대면적 달성 및 국부적인 원자의 불균일성으로 인한 효율 저하 등의 한계가 있다.

[0007] 따라서, 상기와 같은 한계를 극복하기 위해 원소의 균일한 분포, 대면적 달성 및 고순도 박막 제조가 가능한 효율적 및 경제적으로 합성할 수 있는 AgBiS_2 박막의 제조방법의 개발이 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 목적은 상기와 같은 문제를 해결하기 위해, Ag_2S 및 Bi_2S_3 분말을 혼합한 혼합분말을 사용하여 열기상 증착을 통해 AgBiS_2 박막을 제조하는 방법을 제공하고자 한다.

[0010] 또한, 본 발명의 목적은 진공에서 박막을 제조할 수 있어 고품질의 박막 제조 및 대면적 달성이 가능하며, Ag, Bi 및 S의 원소가 균일하게 분포된 AgBiS_2 박막을 제조하는 방법을 제공하고자 한다.

[0011] 또한, 본 발명의 목적은 태양전지, 광검출소자 등에 활용 가능한 친환경 고효율을 광전에너지 변환 소재인 AgBiS_2 박막을 제공하고자 한다.

[0012] 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 본 발명의 기재로부터 당해 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0014] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 열기상증착 기반 AgBiS_2 박막 제조방법 및 이에 따라 제조된 AgBiS_2 박막을 제공한다.

[0015] 본 발명은 Ag_2S 분말 및 Bi_2S_3 분말을 혼합하는 단계; 상기 혼합분말을 진공 챔버에 투입하는 단계; 상기 진공 챔버에 투입된 상기 혼합분말에 열을 가하여 승화시키는 단계; 상기 진공 챔버 내의 기판에 AgBiS_2 박막을 증착하는 단계; 및 상기 AgBiS_2 박막을 열처리하는 단계;를 포함하는 열기상증착 기반 AgBiS_2 박막 제조방법을 제공한다.

[0016] 본 발명에 있어서, 상기 혼합하는 단계는 Ag_2S 분말 및 Bi_2S_3 분말을 1.5 : 1 내지 1 : 1.5 비율로 혼합하는 것을 특징으로 한다.

[0017] 본 발명에 있어서, 상기 증착하는 단계는 150 내지 350 °C로 가열한 상기 기판에 상기 AgBiS_2 박막을 증착하는 것을 특징으로 한다.

[0018] 본 발명에 있어서, 상기 열처리하는 단계는 150 내지 350 °C에서 어닐링(annealing)하는 것을 특징으로 한다.

[0019] 본 발명은 상기 제조방법을 통해 제조된 AgBiS_2 박막을 제공한다.

[0020] 본 발명에 있어서, 상기 AgBiS_2 박막은 밴드갭이 0.8 내지 1.8 eV인 것을 특징으로 한다.

[0021] 본 발명에 있어서, 상기 AgBiS_2 박막은 10^5 이상의 광흡수계수를 가지는 것을 특징으로 한다.

[0022] 본 발명에 있어서, 상기 AgBiS_2 박막은 결정구조가 입방정계(Cubic) 구조인 것을 특징으로 한다.

[0023] 본 발명에 있어서, 상기 AgBiS_2 박막은 평균 결정입도(grain size)가 150 내지 250 nm인 것을 특징으로 한다.

[0024] 이하, 본 명세서에 대하여 더욱 상세하게 설명한다.

발명의 효과

[0026] 상기 과제의 해결 수단에 의해, 본 발명은 열기상증착을 통해 진공에서 박막을 제조할 수 있어 Ag, Bi 및 S의 원소가 균일하게 분포되어 있으며, 고품질의 박막 제조가 가능하며 대량 생산에도 적합한 AgBiS₂ 박막의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0027] 또한, 본 발명은 효율적 및 경제적으로 합성할 수 있는 AgBiS₂ 박막의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0028] 또한, 본 발명은 독성이 없으며 많은 매장량을 가지는 원소들로 구성된 AgBiS₂ 박막을 제공할 수 있다.

[0029] 또한, 본 발명은 태양전지, 광검출소자(photo-detector) 등에 활용 가능한 친환경 고효율의 광전에너지변환 소재를 제공할 수 있다.

[0030] 또한, 본 발명은 수분 및 산소에 대해 매우 높은 안정성을 나타내어 향후 산업화에 적합한 AgBiS₂ 박막을 제공할 수 있다.

[0031] 본 발명의 효과들은 이상에서 언급한 효과들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 효과들은 청구범위의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0033] 도 1은 본 발명에 따른 AgBiS₂ 박막의 제조 공정을 나타내는 모식도이다.

도 2는 본 발명에 따른 AgBiS₂ 박막의 전구체 물 비율에 따른 결정 구조를 나타내는 상평형도이다.

도 3은 본 발명에 따른 AgBiS₂ 박막의 (a) 열처리 후의 XRD 결과 및 (b) 기존 용액공정 나노결정 박막의 이론치와의 비교 결과를 나타내는 그래프이다.

도 4는 본 발명에 따른 AgBiS₂ 박막의 XPS 측정 결과를 나타내는 그래프이다.

도 5는 본 발명에 따른 AgBiS₂ 박막의 SEM 측정 결과를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0034] 본 명세서에서 사용되는 용어는 본 발명에서의 기능을 고려하면서 가능한 현재 널리 사용되는 일반적인 용어들을 선택하였으나, 이는 당 분야에 종사하는 기술자의 의도 또는 관례, 새로운 기술의 출현 등에 따라 달라질 수 있다. 또한, 특정한 경우는 출원인이 임의로 선정한 용어도 있으며, 이 경우 해당하는 발명의 설명 부분에서 상세히 그 의미를 기재할 것이다. 따라서 본 발명에서 사용되는 용어는 단순한 용어의 명칭이 아닌, 그 용어가 가지는 의미와 본 발명의 전반에 걸친 내용을 토대로 정의되어야 한다.

[0035] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0036] 수치 범위는 상기 범위에 정의된 수치를 포함한다. 본 명세서에 걸쳐 주어진 모든 최대의 수치 제한은 낮은 수치 제한이 명확히 쓰여 있는 것처럼 모든 더 낮은 수치 제한을 포함한다. 본 명세서에 걸쳐 주어진 모든 최소의 수치 제한은 더 높은 수치 제한이 명확히 쓰여 있는 것처럼 모든 더 높은 수치 제한을 포함한다. 본 명세서에 걸쳐 주어진 모든 수치 제한은 더 좁은 수치 제한이 명확히 쓰여 있는 것처럼, 더 넓은 수치 범위 내의 더 좋은 모든 수치 범위를 포함할 것이다.

- [0038] 열기상증착 기반 AgBiS_2 박막 제조방법
- [0039] 본 발명은 열기상증착 기반 AgBiS_2 박막 제조방법에 관한 것이다.
- [0040] 본 발명은 Ag_2S 분말 및 Bi_2S_3 분말을 혼합하는 단계; 상기 혼합분말을 진공 챔버에 투입하는 단계; 상기 진공 챔버에 투입된 상기 혼합분말에 열을 가하여 승화시키는 단계; 상기 진공 챔버 내의 기판에 AgBiS_2 박막을 증착하는 단계; 및 상기 AgBiS_2 박막을 열처리하는 단계;를 포함한다.
- [0041] 상기 열기상증착 공정을 통해 종래의 용액공정을 통해 제조된 박막이 grain 사이에 솔벤트 증발로 인한 불균일한 표면을 가지는 것과 대비하여 매우 균일한 표면을 가지는 박막을 형성하는 것일 수 있다.
- [0042] 본 발명에 있어서, 상기 혼합하는 단계는 Ag_2S 분말 및 Bi_2S_3 분말을 1.2 : 1 내지 1 : 1.2 비율로 혼합하는 것일 수 있으며 바람직하게는 1 : 1 비율로 혼합하는 것일 수 있다.
- [0043] 상기 Ag_2S 분말 및 상기 Bi_2S_3 분말의 혼합 비율은 도 2(출처 : Tesfaye, Fiseha, and Daniel Lindberg. "Thermochemical properties of selected ternary phases in the Ag-Bi-S system." *Journal of Materials Science* 51 (2016): 5750-5759.)의 상평형도에 나타난 바와 같이 1.5 : 1을 초과할 경우 AgBiS_2 및 Ag_2S 를 포함하는 2차상(secondary phase)이 생성될 수 있으며, 상기 혼합 비율이 1 : 1.5를 초과할 경우 AgBiS_2 및 Bi_2S_3 를 포함하는 2차상이 생성될 수 있다.
- [0044] 본 발명에 있어서, 상기 증착하는 단계는 150 내지 350 °C로 가열한 상기 기판에 상기 AgBiS_2 박막을 증착하는 것일 수 있다.
- [0045] 상기 기판이 150 °C 미만으로 가열될 경우 상기 승화된 혼합분말의 표면에서 탈수(dehydration)가 충분히 일어나지 않을 수 있으며, 350 °C를 초과하여 가열될 경우 상기 혼합분말의 결합의 분해를 유발하여 증착되는 박막의 탈착 가능성을 유발하는 문제가 발생할 수 있다.
- [0046] 본 발명에 있어서, 상기 열처리하는 단계는 150 내지 350 °C에서 어닐링(annealing)하는 것일 수 있다. 상기 열처리를 하지 않은 박막의 경우 비정질(amorphous) 상태를 나타낼 수 있다.
- [0047] 상기 어닐링 온도가 150 °C 미만일 경우, 2차상(secondary phase)이 발생 가능하며, 상기 어닐링 온도가 350 °C를 초과할 경우, 등은 유지 시간이 매우 길어질 수 있으며, AgBi_2 가 Ag, Bi, Ag_2S 및 Bi_2S_3 등으로 분리될 수 있다.
- [0049] 열기상증착 기반 AgBiS_2 박막 제조방법에 따라 제조된 AgBiS_2 박막
- [0050] 본 발명은 열기상증착 기반 AgBiS_2 박막 제조방법에 따라 제조된 AgBiS_2 박막에 관한 것이다.
- [0051] 본 발명은 Ag_2S 분말 및 Bi_2S_3 분말을 혼합하는 단계; 상기 혼합분말을 진공 챔버에 투입하는 단계; 상기 진공 챔버에 투입된 상기 혼합분말에 열을 가하여 승화시키는 단계; 상기 진공 챔버 내의 기판에 AgBiS_2 박막을 증착하는 단계; 및 상기 AgBiS_2 박막을 열처리하는 단계;를 포함한다.
- [0052] 상기 열기상증착 공정을 통해 종래의 용액공정을 통해 제조된 박막이 grain 사이에 솔벤트 증발로 인한 불균일한 표면을 가지는 것과 대비하여 매우 균일한 표면을 가지는 박막을 형성하는 것일 수 있다.
- [0053] 본 발명에 있어서, 상기 혼합하는 단계는 Ag_2S 분말 및 Bi_2S_3 분말을 1.5 : 1 내지 1 : 1.5 비율로 혼합하는 것일 수 있으며 바람직하게는 1 : 1 비율로 혼합하는 것일 수 있다.
- [0054] 상기 Ag_2S 분말 및 상기 Bi_2S_3 분말의 혼합 비율은 도 2(출처 : Tesfaye, Fiseha, and Daniel Lindberg. "Thermochemical properties of selected ternary phases in the Ag-Bi-S system." *Journal of Materials Science* 51 (2016): 5750-5759.)의 상평형도에 나타난 바와 같이 1.5 : 1을 초과할 경우 AgBiS_2 및 Ag_2S 를 포함

하는 2차상(secondary phase)이 생성될 수 있으며, 상기 혼합 비율이 1 : 1.5를 초과할 경우 AgBiS_2 및 Bi_2S_3 를 포함하는 2차상이 생성될 수 있다.

[0055] 본 발명에 있어서, 상기 증착하는 단계는 150 내지 350 °C로 가열한 상기 기판에 상기 AgBiS_2 박막을 증착하는 것일 수 있다.

[0056] 상기 기판이 150 °C 미만으로 가열될 경우 상기 승화된 혼합분말의 표면에서 탈수(dehydration)가 충분히 일어나지 않을 수 있으며, 350 °C를 초과하여 가열될 경우 상기 혼합분말의 결합의 분해를 유발하여 증착되는 박막의 탈착 가능성을 유발하는 문제가 발생할 수 있다.

[0057] 본 발명에 있어서, 상기 열처리하는 단계는 150 내지 350 °C에서 어닐링(annealing)하는 것일 수 있다. 상기 열처리를 하지 않은 박막의 경우 비정질(amorphous) 상태를 나타낼 수 있다.

[0058] 상기 어닐링 온도가 150 °C 미만일 경우, 어닐링 후 박막의 경도가 필요 이상으로 높아질 수 있으며, 상기 어닐링 온도가 350 °C를 초과할 경우, 등은 유지 시간이 매우 길어질 수 있다.

[0059] 본 발명은 상기 열기상증착 기반 AgBiS_2 박막 제조방법에 따라 제조된 AgBiS_2 박막에 관한 것이다.

[0060] 본 발명에 있어서, 상기 AgBiS_2 박막은 밴드갭이 0.8 내지 1.8 eV인 것일 수 있으며, 바람직하게는 1.3 eV인 것일 수 있다. 상기 밴드갭이 1.8 eV를 초과하면 전기전도도가 매우 낮아질 수 있으며, 상기 밴드갭이 0.8 미만일 경우 전기전도도가 매우 높아 반도체로 사용할 수 없을 수 있다.

[0061] 본 발명에 있어서, 상기 AgBiS_2 박막은 10^5 이상의 광흡수계수를 가지는 것일 수 있다. 상기 박막은 광흡수 계수가 매우 높으며 광학적으로 안정하기 때문에 상기 태양전지의 광흡수층으로 적합한 것일 수 있다.

[0062] 본 발명에 있어서, 상기 AgBiS_2 박막은 결정구조가 입방정계(Cubic) 구조인 것일 수 있다.

[0063] 본 발명에 있어서, 상기 AgBiS_2 박막은 평균 결정입도(grain size)가 150 내지 250 nm인 것일 수 있으며, 바람직하게는 180 내지 220 nm 인 것일 수 있다. 상기 박막의 평균 결정입도가 150 nm 미만일 경우, 결정립계(grain boundary)가 전위의 이동을 방해하는 문제가 있을 수 있으며, 250 nm를 초과할 경우 크랙이 발생이 발생하기 쉬워져 내구성이 떨어지는 문제가 있을 수 있다.

[0065] 실시예

[0066] 이하, 본 발명의 실시예를 상세히 기술하나, 하기 실시예에 의해 본 발명이 한정되지 아니함은 자명하다.

[0067] 본 발명의 이점 및 특징 그리고 그것들을 달성하는 방법은 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 단지 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하고, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0069] 실시예 1. 열기상증착 기반 AgBiS_2 박막 제조

[0070] Ag_2S 분말 및 Bi_2S_3 분말을 1 : 1 몰 비율로 혼합하였다. 상기 혼합 분말을 진공 챔버에 투입 후, 상기 진공 챔버 내부를 진공도가 10^{-4} torr 이하인 고진공을 형성하고, 전기적 저항을 통해 상기 혼합분말에 열을 가하였다. 상기 열이 가해진 혼합분말이 기체 상태가 되어 분산된 후 상기 챔버 내부의 기판의 표면에 닿아 고체로 응축되어 생성된 AgBiS_2 박막을 수득하였다. 상기 수득한 박막을 150 내지 350 °C의 온도에서 열처리(annealing)하여 최종 AgBiS_2 박막을 제조하였다.

[0072] 비교예 1. 열처리(annealing)를 하지 않은 박막

[0073] 열처리 단계를 진행하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 박막을 제조하였다.

[0075] 실험예 1. XRD 측정

[0076] 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 박막 및 종래의 용액공정을 통해 제조된 AgBiS_2 박막의 결정구조를 확인하기 위해 XRD 측정을 진행하였으며, 이에 대한 결과를 도 3으로 나타내었다.

[0077] 도 3 (a)에 나타난 바와 같이, 비교예 1에서 제조된 열처리를 하지 않은 박막의 경우, XRD 피크(peak)가 넓은 비정질 구조를 나타내었으며, 실시예 1에서 제조된 열처리를 진행한 박막은 결정구조를 가지는 것을 확인하였다.

[0078] 도 3 (b)에 나타난 바와 같이, 종래의 용액공정을 통해 제조된 AgBiS_2 박막의 나노 결정 크기에 따른 XRD 결과와 실시예 1에서 제조된 열기상증착을 통해 제조된 박막의 피크의 위치가 일치하는 것을 확인하였다. 또한, 상기 XRD 패턴은 큐빅(cubic) AgBiS_2 와 일치하며, Ag_2S_9 및 Bi_2S_3 와 같은 불순물이 검출되지 않음을 확인하였다.

[0079] 상기와 같은 결과를 통해, 본 발명에 따라 Ag_2S 및 Bi_2S_3 의 혼합분말을 이용하여 열기상증착을 기반으로 한 제조 방법을 통해 AgBiS_2 박막이 성공적으로 제조됨을 확인하였다.

[0081] 실험예 2. XPS 측정

[0082] 실시예 1에서 제조된 박막의 구성 및 표면 전자 상태를 특성화하기 위해 XPS 측정을 진행하고 이에 대한 결과를 도 4로 나타내었다.

[0083] 도 4에 나타난 바와 같이, 전체 스펙트럼에서 Ag, Bi, S의 신호만이 검출되었으며, 이를 통해 실시예 1에서 제조된 박막이 AgBiS_2 박막임을 확인하였다.

[0084] 또한, 373 및 367 eV 에서의 $\text{Ag}3d_{5/2}$, $\text{Ag}3d_{3/2}$ peak는 표준 Ag와 일치하며, 주요 peak 외에 $\text{Ag}3d$ peak의 높은 결합에너지 측면에 있는 다른 satellite peak 확인 결과, Ag_2S 및 Ag_2O 와 같은 부산물이 형성되지 않았음을 확인하였다.

[0085] 또한, 163, 158 eV의 peak는 $\text{Bi}4f_{5/2}$, $\text{Bi}4f_{7/2}$ 에 해당하고, 161 eV의 peak는 Bi와 잘 일치하는 $\text{Bi}5s$ 결합에너지에 기인한 것이며, S2s의 결합에너지는 225 eV에서 관측되었다.

[0086] 상기와 같은 결과를 통해, 본 발명에 따라 Ag_2S 및 Bi_2S_3 의 혼합분말을 이용하여 열기상증착을 기반으로 한 제조 방법을 통해 AgBiS_2 박막이 성공적으로 제조되었으며, 상기 AgBiS_2 박막은 높은 결합에너지를 가지는 것을 확인하였다.

[0088] 실험예 3. SEM 측정

[0089] 실시예 1에서 제조된 박막의 모폴로지(morphology)를 확인하기 위해 SEM 이미지를 측정하였으며, 이에 대한 결과를 도 5로 나타내었다.

[0090] 도 5에 나타난 바와 같이, 실시예 1에서 제조된 박막은 최대 약 200 nm 크기의 grain이 형성되었으며, 이는 용액공정으로 인한 박막이 grain 사이에 솔벤트 증발로 인한 공간 및 불균일한 표면인 결과를 보인 것 대비, 본 연구에서 증착한 박막은 더 균일하게 박막이 형성된 것을 확인하였다.

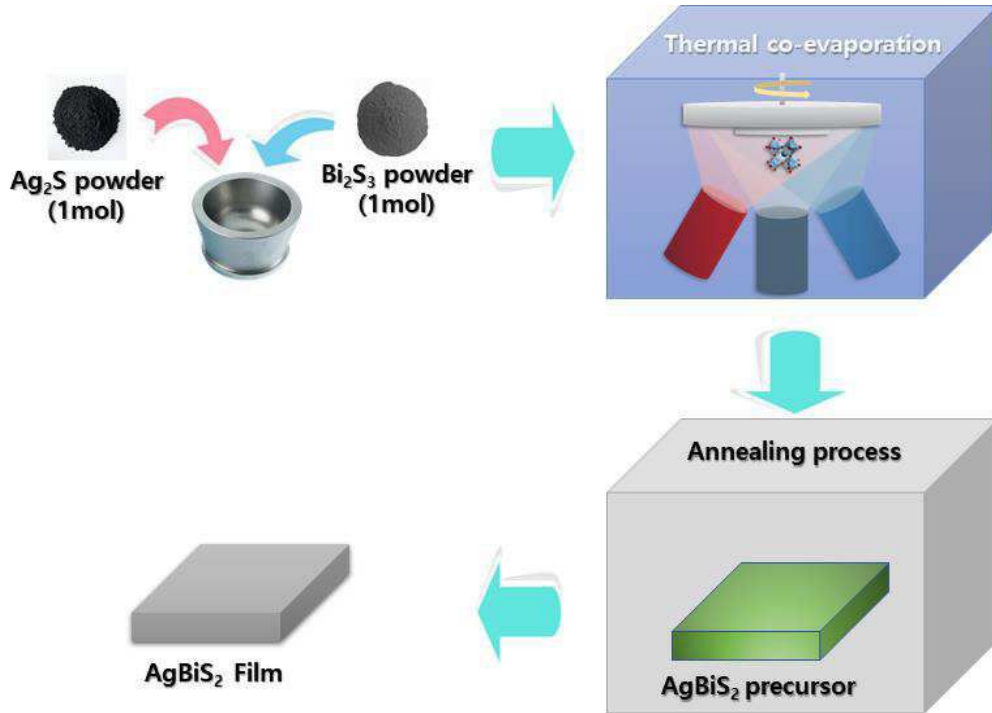
[0091] 상기와 같은 결과를 통해, 본 발명에 따라 높은 균일성을 나타내는 고품질의 AgBiS_2 박막이 제조됨을 확인하였다.

[0093] 이를 통해, 본 발명에 따라 Ag_2S 및 Bi_2S_3 의 혼합분말을 이용하여 열기상증착을 기반으로 한 제조방법을 통해

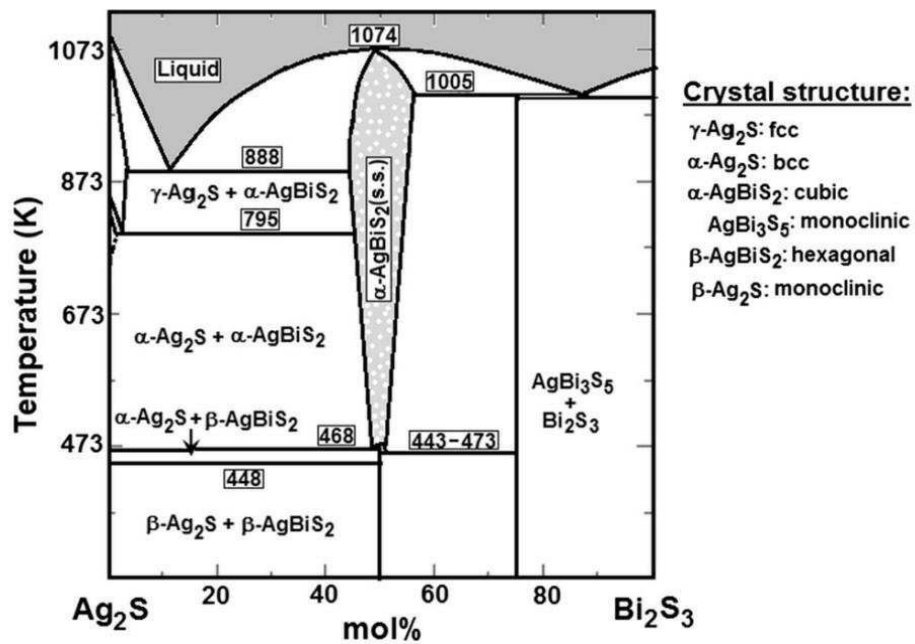
AgBiS₂ 박막은 높은 결합에너지 및 균일성을 나타내어 고효율을 광전에너지 변환 소재로 적용이 가능함을 확인하였다.

도면

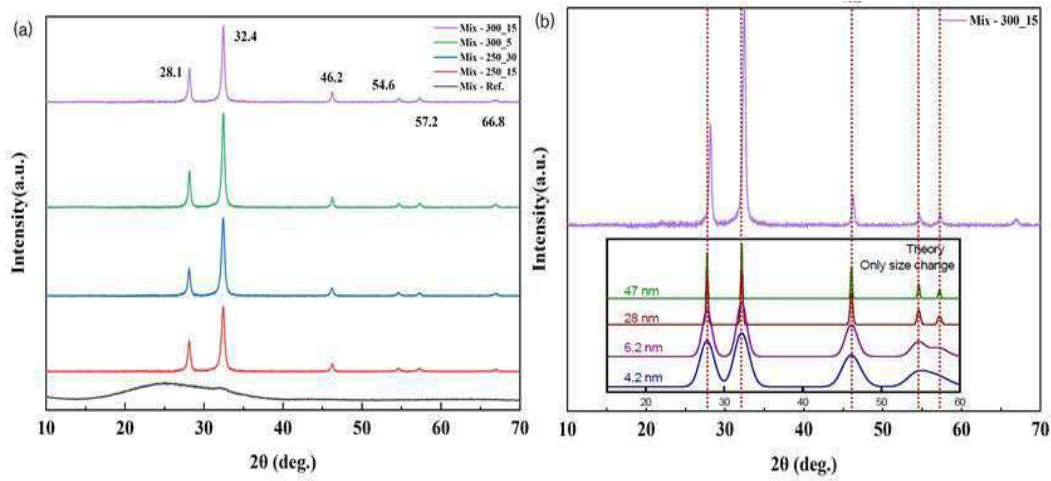
도면1



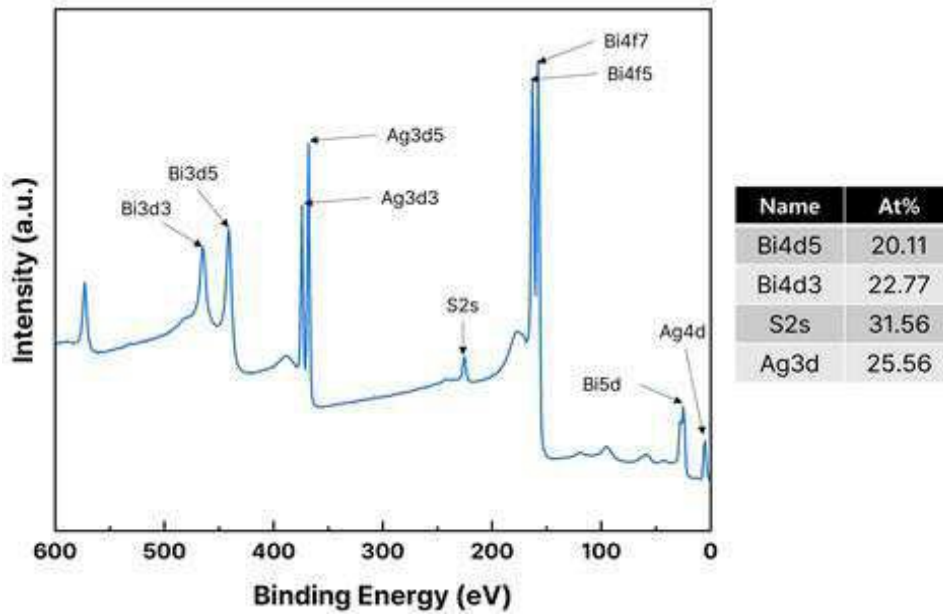
도면2



도면3



도면4



도면5

