

CBD법을 이용한 Cd_{1-x}Zn_xS 박막의 광학적 특성분석

송우창* · 이재형* · 김정호* · 문중섭* · 박용관* · 양계준**

성균관대학교 전기전자컴퓨터공학부*, 충주대학교 전자공학과**

The analysis on the optical properties of Cd_{1-x}Zn_xS films deposited by CBD method

W. C. Song* · J. H. Lee* · J. H. Kim* · J. S. Moon* · Y. K. Park* · K. J. Yang**

Sungkyunkwan Univ.*, Chungju Univ.**

Abstract : Optical properties of Cd_{1-x}Zn_xS films deposited by chemical bath deposition(CBD), which is a very attractive method for low-cost and large-area solar cells, are presented. Especially, in order to control more effectively the zinc component of the films, zinc acetate, which used as the zinc source, mixed in reaction solution after preheating and the pH of the reaction solution decreased with increasing the concentration of zinc acetate. The films prepared after preheating and pH control had larger zinc component and higher optical band gap. As the more zinc substituted for Cd in the films, the optical transmittance improved, while the absorption edge shifts to a shorter wavelength and the optical band gap increased. The photo conductivity of the films was larger than the dark conductivity, while the ratio of those increased with increasing the mole ratio of zinc acetate.

1. 서론

II-VI족 화합물 반도체는 모두 직접천이형 에너지대 구조를 가지고 있고, 여러 가지 방법으로 비교적 쉽게 박막이 제조되기 때문에 박막형 태양전지용 재료로 널리 사용되어 왔다. 이러한 II-VI족 화합물 반도체 가운데 CdS는 Andirovich등[1]이 CdS/CdTe 구조의 태양전지를 발표한 이래, CdTe 혹은 CuInSe₂ 등과의 접합에 필요한 창층 재료로서 가장 적합한 것으로 평가받아 왔다. 그러나, CdS를 창층으로 사용하는 경우에는 CdTe와의 차이가 있는 격자상수와 열팽창 계수의 부정합(mismatch)으로 인해 태양전지의 변환효율에 어느 정도 한계가 있는 것으로 알려져 있다. 계면상태와 전도대의 불일치는 태양전지의 단락전류와 개방전압을 감소시켜 결국 전지의 효율을 저하시킨다. 따라서, 이종접합 태양전지의 변환효율을 증가시키기 위해서는 두 물질 사이의 격자부정합(lattice mismatch)과 전자친화력(electron affinity)의 차이가 최소가 되어야 한다.

CdS에서 부분적으로 cadmium를 zinc로 치환시킨 Cd_{1-x}Zn_xS (0 ≤ x ≤ 1) 박막은 x값을 조절함으로써 광흡수층으로 사용되는 CdTe와의 격자부정합 및 전자친화력의 차이를 줄일 수 있고, 광투과층의 밴드갭을 증가시킬 수 있어 태양전지의 개방전압(open circuit voltage) 및 단락전류(short circuit current)를 향상시킬 수 있다.[2,3]

CBD법으로 제작된 Cd_{1-x}Zn_xS 박막을 태양전지의 광투과층으로 사용할 경우 광흡수층으로 사용된 CdTe 박막과의 전자친화력 및 격자 부정합을 줄이고, 광투과층의 광학적 밴드갭 및 투과도의 향상으로 태양전지의 효율 향상이 기대된다.

2. Cd_{1-x}Zn_xS 박막의 제작

태양전지에 창층으로 사용되어질 Cd_{1-x}Zn_xS 박막을 CBD 방법을 사용하여 성장시켰으며, 박막을 성장시킬 기판으로는 Corning 7059 glass와 ITO glass를 세제액과 D.I. water로 초음파 세척

한 후, 질소 gun으로 건조하여 사용하였다. CdS 박막을 성장시키기 위하여 cadmium 및 sulfur source로는 각각 cadmium acetate(Cd(Ac)₂)와 thiourea((NH₂)₂CS)를 사용하였고, complexing agent 및 pH조절제로 ammonia (NH₃)를 사용하였으며, 용액 내의 급격한 반응에 의한 많은 침전물 생성을 억제하기 위한 버퍼(buffer)로서 ammonium acetate(NH₄Ac)를 사용하였다. 또한, Cd_{1-x}Zn_xS 박막을 성장시키기 위해서 zinc acetate(Zn(Ac)₂)를 위의 용액에 첨가시켰다. 이 때, water bath 내에 설치된 heater를 이용하여 반응용기 내의 온도를 유지시켰으며, 용액의 원활한 반응을 위하여 impeller로 계속 교반시켰다. 또한, Zn²⁺이온이 S²⁻이온보다 늦게 생성되는 점을 고려하여, cadmium acetate를 첨가하기에 앞서 zinc acetate를 첨가시켜 예열(preheating)한 후, 용액의 pH를 조절하여 성장시켰다.

제조된 박막의 두께는 α-step(Tencor 500 surface profiler)을 이용하여 측정하였으며 결정구조를 조사하기 위해 X-선 회절검사(Rigaku Co., Rota-flex Ru-200, Japan)를 하였다. 박막 내부의 성분비 변화는 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy)를 이용하여 조사하였다. 파장에 따른 광투과율은 UV spectrophotometer(UNICAM, Philips, U.S.A.)를 이용하여 기판에 수직인 방향으로 300~900[nm]의 파장을 갖는 광을 입사시켜 측정하였다.

3. Cd_{1-x}Zn_xS 박막의 특성분석

광흡수층인 CdTe와의 격자 부정합과 전자 친화력의 차이를 줄이고, 태양전지 효율을 향상시키기 위하여 광투과층으로 사용될 보론 도핑된 Cd_{1-x}Zn_xS 박막을 제조하였다. 이 때, Cd_{1-x}Zn_xS 박막 내의zinc 첨가량은 Cd(Ac)₂와 Zn(Ac)₂의 몰비(xbath)로 조절하였다.

표 3-1. EDS에 의해 측정된 Cd_{1-x}Zn_xS 박막의 조성변화

X _{bath}	Cd	Zn	S
	(at. %)	(at. %)	(at. %)
0	46.62	-	53.38
0.1	47.95	-	52.05
0.2	44.55	0.96	54.49
0.3	45.80	3.49	50.70
0.4	43.47	6.08	50.45
0.5	40.95	8.50	50.55

CBD법으로 제조한 Cd_{1-x}Zn_xS 박막 내의 성분비를 EDS로 분석하였고, 그 결과를 표 3-1에 나타내었다. Zn(Ac)₂의 몰비가 증가할수록 박막 내 zinc의 양은 많아지나 첨가된 Zn(Ac)₂의 몰비보다 적은 양이 박막 내에 존재함을 알 수 있다. 이것은 앞서 언급했듯이 Zn(NH₃)₄²⁺ 이온의 해리에 의해 공급되는 Zn²⁺ 이온의 양이 Cd(NH₃)₄²⁺로부터의 Cd²⁺ 이온의 양보다 작기 때문인 것으로 생각된다

본 연구에서는 Zn²⁺이온의 생성을 촉진시키는 방법으로 반응 전에 Zn(Ac)₂를 반응온도인 75°C로 예열(preheating)하였다. 또

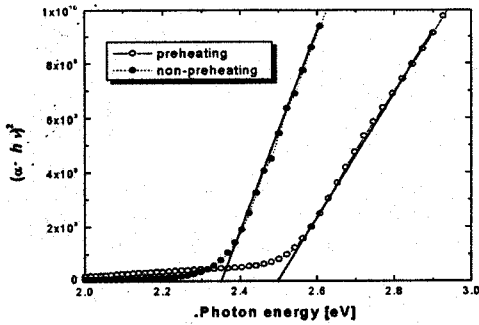


그림 3-1. Zn(Ac)₂ 용액의 예열에 따른 Cd_{1-x}Zn_xS 박막의 밴드갭

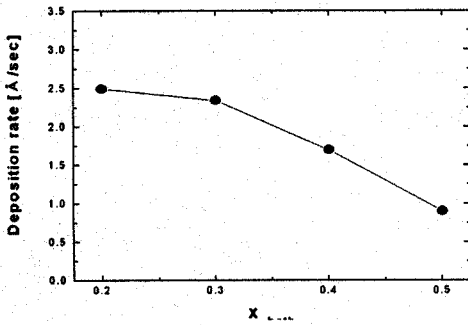


그림 3-2. 반응용액 내의 Zn(Ac)₂ 몰비(x_{bath})에 따른 Cd_{1-x}Zn_xS 박막의 증착속도

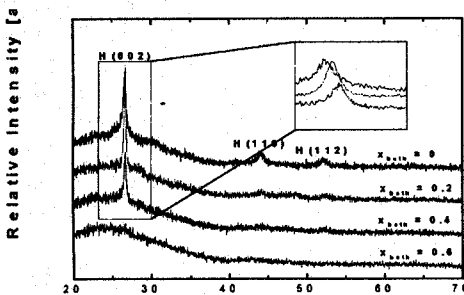


그림 3-3. Zn(Ac)₂ 용액의 첨가에 따른 Cd_{1-x}Zn_xS 박막의 X-ray 회절 patterns

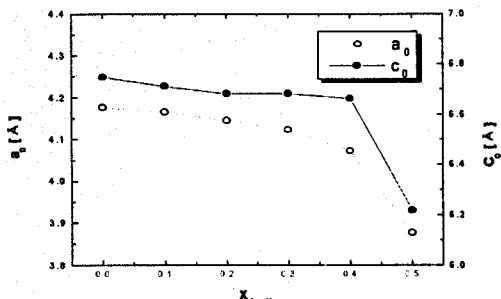


그림 3-4. x_{bath} 값의 변화에 따른 Cd_{1-x}Zn_xS 박막의 격자상수

한 반응속도를 증가시키기 위해 complexing agent인 ammonia의 양을 줄여 반응용액 내의 pH를 조절하였다. 그림 3-1은 CdS 박막의 제조 조건으로 성장시킨 Cd_{1-x}Zn_xS 박막과 반응 전 Zn(Ac)₂를 예열하고 반응용액의 pH를 조절하여 성장시킨 Cd_{1-x}Zn_xS 박막의 광투과율 곡선으로부터 계산된 $(\alpha \cdot h\nu)^2 - h\nu$ plot이다. 이 때, 증착 방법에 따른 박막의 특성 파악을 위해서 Cd(Ac)₂와 Zn(Ac)₂의 몰비는 6:4로 고정하여 Cd_{1-x}Zn_xS 박막을 제조하였다. 기존의 CdS 박막 제조 조건으로 성장시킨 Cd_{1-x}Zn_xS 박막의 밴드갭은 2.35 eV이었으나, 본 연구에서 시도한 방법으로 제조한 경우 밴드갭은 2.5 eV로 증가함을 볼 수 있다. 따라서 반응 전 Zn(Ac)₂의 예열과 ammonia 첨가량을 감소시켜 제조한 경우에 Cd_{1-x}Zn_xS 박막 내의 zinc 치환이 보다 더 효과적으로 이루어짐을 알 수 있다.

그림 3-2에는 최적화된 조건으로 제조한 Cd_{1-x}Zn_xS 박막의 반응용액 내의 Zn(Ac)₂ 몰비(x_{bath})에 따른 증착 속도를 나타낸 것이다. 이 때 Zn(Ac)₂는 반응용액에 넣기 전 75°C로 예열하였고, 반응용액의 pH는 10.5로 조절하였다. 박막의 증착 속도는 CdS 박막의 제작 공정에서 알 수 있었듯이 반응온도와 반응용액의 pH에 의해서 크게 좌우된다. 그러나, 이러한 모든 공정변수를 최적화시키고 Cd_{1-x}Zn_xS 박막을 증착할 경우에도 Zn(Ac)₂의 첨가량에 따라서 그림 3-2에서와 같이 증착 속도가 변화하는 것을 알 수 있었다. 이것은 ZnS의 생성이 CdS의 생성보다 느리기 때문이며, x_{bath} 값이 커질수록 Cd_{1-x}Zn_xS 박막의 증착 속도는 점차 감소하였다. CdS 박막의 경우에는 증착 속도가 약 1.6 A/sec 정도이며, x_{bath} < 0.4에서 제조된 Cd_{1-x}Zn_xS 박막의 경우 용액의 pH 조절에 의하여 박막의 증착 속도가 증가하였다. 그러나 x_{bath} = 0.4에서 제작된 박막의 증착 속도는 약 1.7 A/sec 정도로 CdS 박막의 증착 속도와 유사함을 알 수 있었다.

Cd_{1-x}Zn_xS 박막의 반응용액 내의 Zn(Ac)₂ 몰비에 따른 결정구조를 조사하기 위하여 X-선 회절 검사를 하였고, 그 결과를 그림 3-3에 나타내었다. X-선 회절 결과에 의하면 CdS 박막의 경우 2θ = 26.56°, 43.9°, 52°에서 회절 peak가 관찰되었고, 이들은 각각 hexagonal phase의 (002), (110), (112)면에 대응하는 peak들이다. 또한 2θ = 26.56°에서 매우 큰 세기의 peak가 관찰되는데, 이것은 제조된 CdS 박막이 hexagonal의 (002)면 방향으로 매우 강한 우선 방향을 가지며 성장했음을 보여준다. Cd_{1-x}Zn_xS 박막은 x_{bath} < 0.6인 경우 CdS와 유사하게 hexagonal phase의 (002)면에 해당하는 매우 큰 peak가 존재하며, 따라서 기판에 수직인 c축 방향으로 우선 방향을 가지며 성장했음을 알 수 있다. 이러한 wurtzite 구조를 갖는 Cd_{1-x}Zn_xS 박막의 (002)면은 광전 소자에 이용되는 CuIn₃Ga_{1-y}Se₂와 CuIn(S₂Se_{1-x})와 같은 quaternary chalcopyrite 반도체의 (112)면과 전체 y, z 범위에서 가장 좋은 격자 정합을 이룬다. 따라서 (002) 회절 면의 존재는 이들 물질과의 적절한 p-n 접합 제작이 가능함을 의미한다. 그러나 Zn(Ac)₂의 몰비가 증가함에 따라 우선 성장 방향에 대응하는 주 peak의 세기가 감소하였고, 그 위치도 high angle 쪽으로 조금씩 이동함을 관찰할 수 있다. 이러한 회절 peak 세기의 감소는 결정성의 저하와 (002)면으로의 우선 방향의 감소를 의미하며, high angle 쪽으로의 이동은 (002) 격자상수의 감소를 의미한다. 한편, x_{bath} > 0.6인 경우 비정질 물질의 XRD pattern과 유사하게 어떠한 회절 peak도 관찰되지 않았다. Ion-by-ion 형태로 성장되는 CdS와는 달리 ZnS의 경우는 cluster-by-cluster 성장 경향이 강하여 Zn(Ac)₂의 몰비가 증가할수록 반응용액 내의 침전물이 많아지고, 박막의 결정성이 저하됨을 알 수 있다. 특히, Zn(Ac)₂의 첨가량이 Cd(Ac)₂의 첨가량을 초과한 경우에는 반응시간을 오래하여도 일정 두께를 갖는 균일한 박막 제조가 불가능하였다.

그림 3-4는 그림 3-3의 XRD 결과로부터 Cohen 법에 의해 계산

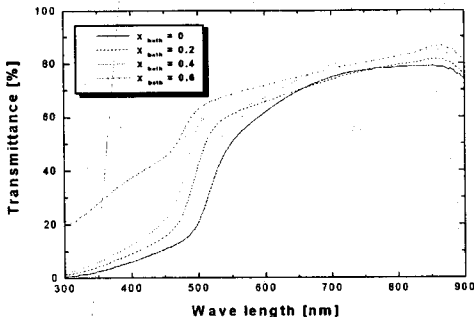


그림 3-5. Cd_{1-x}Zn_xS 박막의 x_{bath} 값에 따른 광투과율

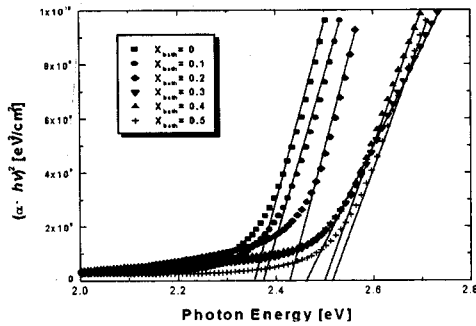


그림 3-6. x_{bath} 값에 따른 Cd_{1-x}Zn_xS 박막의 (α · hν)²-hν plot

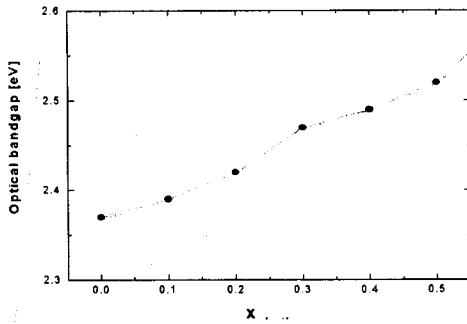


그림 3-7. x_{bath} 값의 변화에 따른 Cd_{1-x}Zn_xS 박막의 광학적 밴드갭

된 격자상수를 Zn(Ac)₂의 몰비에 따라 나타낸 것이다. 격자상수 a, c가 반응용액 내의 Zn(Ac)₂의 몰비가 증가함에 따라 CdS의 a₀=4.18Å, c₀=6.75Å 에서 점차 감소함을 볼 수 있다. 그러나 x_{bath}=0.5인 경우 격자상수가 크게 감소하는데, Zn(Ac)₂의 몰비가 0.4일 때까지는 CdS 성장이 ZnS의 성장보다 빨라서 Cd_{1-x}Zn_xS 박막의 형성에 CdS의 성장이 강하게 나타나지만, Zn(Ac)₂의 몰비가 0.5인 경우는 ZnS 성장이 Cd_{1-x}Zn_xS 박막의 형성에 영향을 미쳐 급격한 격자상수의 감소로 나타난 것으로 생각된다. CdTe와의 격자부정합은 CdTe의 격자상수를 6.482로 계산하였을 때, CdS인 경우의 4.1%에서 Zn(Ac)₂의 몰비를 0.4로 제조한 Cd_{1-x}Zn_xS 박막의 경우 2.7%까지 감소하였다. 그림 3-5는 Zn(Ac)₂의 몰비를 달리하여 제조한 Cd_{1-x}Zn_xS 박막의 광투과율을 나타낸 것이다. Zn(Ac)₂의 몰비에 관계없이 제조된 모든 시편은 600 nm 이상의 파장영역에서 60% 이상의 광투과율을 나타내었다. 또한 Zn(Ac)₂의 몰비가 커짐에 따라 흡수단은 보다 짧은 파장 쪽으로 이동하였으며, 흡수단 이상의 파장영역에서의 광투과율 역시 증가하였다. 이러한 흡수단의 단파장 쪽으로

의 이동은 제조된 Cd_{1-x}Zn_xS 박막의 밴드갭이 증가함을 의미한다. 직접 밴드간 천이(direct interband transition)가 허용되는 결정 내에서의 흡수계수는 밴드갭(E_g)보다 큰 에너지 영역에서 (hν)⁻¹(hν-E_g)^{1/2}에 비례한다. 따라서 hν에 따른 (α · hν)²의 그래프의 직선부분에서 광에너지 축(hν)으로의 외삽에 의해 밴드갭(E_g)을 구할 수 있다. 그림 3-6은 광투과율 곡선으로부터 계산된 (α · hν)²-hν plot이고, 그림 3-7은 그림 3-6에서 구한 밴드갭을 나타낸 것이다. Cd_{1-x}Zn_xS 박막의 밴드갭은 Zn(Ac)₂의 몰비가 커짐에 따라 x_{bath}=0인 CdS의 2.39eV에서 x_{bath}=0.5일 경우 2.52eV까지 증가하였으며, 이것은 zinc가 박막 내의 cadmium과 효과적으로 치환되었음을 의미한다. 또한 x_{bath} 증가에 따른 CdS 밴드갭에서의 이러한 밴드갭의 연속적인 변화는 제조된 Cd_{1-x}Zn_xS 박막이 고용체를 형성했음을 나타낸다.

4. 결론

zinc acetate를 예열한 후 CBD법으로 Cd_{1-x}Zn_xS 박막을 제조하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 기존의 CdS 박막의 제조조건으로 성장시킨 Cd_{1-x}Zn_xS 박막의 밴드갭은 2.35eV이었으나 본 연구에서 제시한 방법에서는 2.5eV로 증가하였다.
 2. x_{bath}=0.4에서 제작된 박막의 증착속도는 CdS박막의 증착속도와 유사한 1.7Å/sec임을 알 수 있다.
 3. x_{bath}<0.6에서 제조된 박막은 CdS와 같이 (002)면 방향으로 우선 방위를 가지고 성장하였다.
 4. 제조된 모든 시편은 600nm 이상의 파장영역에서 60% 이상의 광투과율을 나타내었으며, zinc acetate의 몰비가 증가함에 따라 흡수단은 보다 짧은 파장쪽으로 이동하였다.
- 따라서 본 연구에서 제조한 Cd_{1-x}Zn_xS 박막을 열처리 또는 CdCl₂ 처리 등과 같은 적절한 후처리에 의해 특성을 개선시킨다면 이를 창층으로 사용한 태양전지 효율 향상에 기여할 것으로 사료된다.

참고문헌

1. E. I. Andirovich, Y. M. Yuabov, and G. R. Yagudaev, Sov. Phys. Semicond., Vol. 3, p.61, 1969
2. A. L. Fahrenbruch, V. Vasilchenko, F. Buch, K. Mitchell, and R. H. Bube, Appl. Phys. Lett., Vol. 25, No. 10, p.605-608, 1974
3. R. A. Mickelsen, W. S. Chen, Y. R. Hsiao, and V. E. Lowe, IEEE Trans. Electron Devices, Vol. ED-31, No. 5, p.542-546, 1984