

CdTe계 태양전지에 응용되는 ZnTe 박막의 전기화학적 제조 및 Cu 도핑 연구

김동환 · 전용석* · 김강진*

고려대학교 재료금속공학부

*고려대학교 화학과

A Study on the Electrochemical Deposition and p-Type Doping of ZnTe Films as a Back Contact Material for CdTe Photovoltaic Solar Cells

Donghwan Kim, Yong-Suk Chun* and Kang-Jin Kim*

Division of Materials Science and Engineering

*Department of Chemistry

Korea University, Seoul, Korea, 136-701

(1997년 5월 6일 받음, 1997년 8월 20일 최종수정본 받음)

초 록 박막형 CdTe/CdS 태양전지의 배면전극(back contacts) 물질로서 Cu 도핑된 ZnTe박막 (ZnTe:Cu)을 전착법(electroplating)으로 제조하는 연구를 수행하였다. Sulfate계의 전해질 수용액에서 CdTe 기판과 투명전극으로 코팅된 유리(In₂O₃:Sn, ITO) 기판 위에 ZnTe 박막을 코팅하는 방법으로써 potentiostat와 기판(cathode), Pt counter electrode, Ag/AgCl 표준전극으로 구성된 장치를 사용하여 pH=2.5-4, T=70-80°C, 0.02M Zn²⁺, 1x10⁻⁴M TeO₂, 0.2M K₂SO₄ 조건에서 -0.800 V ~ -0.975 V 범위의 전압(V_a)에 걸쳐 실험하였다. ITO 박막을 기판으로 사용하여 cyclic voltammogram을 작성한 결과 약 -0.50 V에서 Te 환원 peak이 나타났으며, 약 -0.70 V에서 ZnTe 환원 peak이 보였다. pH=2.5, V_a=-0.975 V에서 ZnTe의 XRD peak이 가장 강하게 나타났다. Auger electron spectroscopy (AES)로 조성분석한 결과 표면에서 Zn signal이 강하게 나왔고 시편의 두께에 따라 Zn의 signal이 감소하는 반면 Cd signal은 증가하는 것이 확인되었다. SEM사진으로부터 ZnTe의 표면이 작은 입자(0.2µm 이하)로 구성되어 있으며 낮은 V_a에서는 입자가 작아지면서 조직이 치밀해짐이 관찰되었다. Optical transmission방법에 의하여 ITO 기판위에 입혀진 박막의 밴드갭은 2.5 eV 으로 측정되었다. 수용액중의 Cu²⁺와 triethanolamine(TEA)은 산성용액에서 착물형성이 이루어지지 않았으며 1,10-phenanthroline과는 pH=2에서도 착물이 형성되었다.

Abstract Electrochemical deposition of Cu-doped ZnTe films was investigated (as a back contact material for CdTe solar cells). The films were coated on either CdTe or ITO substrates in aqueous sulfate solutions. The deposition system consisted of a potentiostat, a substrate (cathode), a Pt counter electrode, and an Ag/AgCl reference electrode. Experimental conditions were pH=2.5-4, T=70-80°C, 0.02M Zn²⁺, 1x10⁻⁴M TeO₂, 0.2M K₂SO₄, and applied potential (V_a)=-0.800 V ~ -0.975 V. A cyclic voltammogram obtained from an ITO substrate showed a Te reduction peak at about -0.50 V and a ZnTe reduction peak at about -0.70 V. From a film obtained at pH = 2.5 and V_a=-0.975 V, the strongest ZnTe x-ray diffraction peak was observed. A compositional analysis by Auger electron spectroscopy showed a strong Zn signal at the surface which decreased with depth whereas the Cd signal increased. Scanning electron microscopy showed that the ZnTe surface was composed of small grains (< 0.2 µm). Smaller grains and denser microstructures were observed in the films deposited at lower |V_a|. A bandgap of 2.5 eV was measured on a ZnTe film deposited on ITO substrate by the optical transmission measurement. Trimethanolamine(TEA) did not form a complex with Cu²⁺ in acidic solution as needed for Cu doping, but 1,10-phenanthroline did at pH=2.

1. 서 론

카드뮴 텔루라이드 (CdTe)를 사용한 태양전지 (이후 CdTe 전지)는 비정질 Si 전지와 CuInSe₂계 전지와 함께 가장 실용가능성이 있는 박막형 전지로 평가받고 있다. CdTe 전지는 비정질 Si 전지에 비해서는 에너지 변환효율 (이후 효율)이 높고 성능의 안정성이 우수하며, CuInSe₂계 전지에 비해서는 대량생산에 훨씬 용이하다는 장점을 갖추고 있다. 현재 CdTe 전지의 효율은 15.8%가 최고 기록이며¹⁾ 앞으로 배면전극 (back contacts)의 전기저항을 낮추는 등

의 기술적인 문제가 해결되면 18%까지 향상될 전망이다²⁾.

CdTe 전지는 Fig. 1에서 보는 바와 같이 세가지 다른 화합물 반도체층 (CdS, CdTe 및 ZnTe)과 한 가지 투명전극 (SnO₂:F) 및 두 가지 금속전극 (In 전면, Ni/Al 배면)으로 구성되어 있고 각 구성요소들의 전기적, 광학적 특성에 따라 태양전지의 효율 및 안정성이 결정된다.

효율의 극대화를 위하여 연구되고 있는 분야를 열거하면 전기저항이 낮은 후면전극 (또는 배면전극, back contact) 개발, CdTe층의 전기전도도 향상, CdTe/CdS 계면의 최적화, 밴드갭이 크고 격자상수가 CdTe와 비슷한

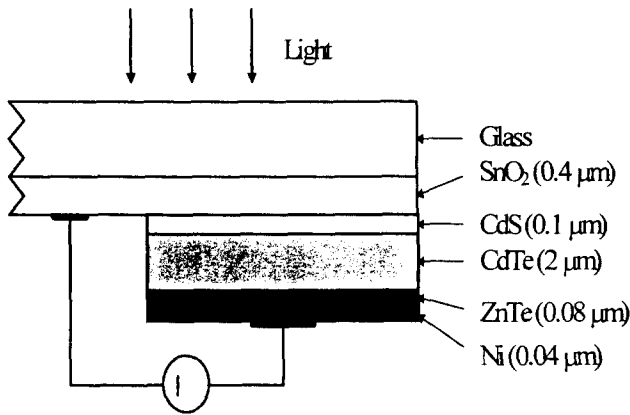


Fig. 1. Schematic diagram of the structure of CdTe solar cells.

window layer material의 개발, 투명전극의 개발 등이다. 이 중에서 가장 시급하게 이루어져야 할 것이 접촉저항이 낮은 후면전극의 개발이다. 현재 Cu 또는 HgTe와 혼합된 흑연전극을 일반적으로 쓰고 있으나 재현성이 부족하고 시간 경과에 대한 안정성이 떨어진다는 단점이 있다.

ZnTe : Cu 전극은 흑연전극의 단점을 보완할 수 있으며 또 자유전자의 후향확산 (back diffusion)에 의한 손실을 줄여주고, 또 CdTe 전지를 CuInSe₂ 전지와 tandem으로 사용 가능하게 하는 등의 장점이 있다. 그러나 현재 ZnTe : Cu 전극은 진공증착에 의해서만 만들어지기 때문에 전지의 생산비용을 크게 증가시키는 문제점이 있다³⁾.

태양전지가 요구하는 특성을 갖춘 ZnTe : Cu 전극을 저가의 공정으로 개발하기 위한 노력의 일환으로서 전착법 (electroplating)이 시도되어 좋은 결과가 발표되기도 하였으나 공정이 확립되지 않아 재현성이 부족한 점 등 체계적인 연구가 요구되고 있다⁴⁾.

본 연구에서는 재현성이 부족한 Galvanic 방법을 지양하고 Potentiostat을 사용하여 ZnTe : Cu 박막을 체계적으로 제조하는 방법을 조사하였다. 본 연구의 결과는 이미 국내에서 개발된 CdTe전지에 연계하여 배면전극으로 사용될 수 있을 것으로 사료된다⁵⁾.

2. 실험 방법

1. 기판

실험에 사용된 기판은 주로 다음의 두 가지이다. (1) ITO로 코팅된 유리(삼성 코닝)과 (2) CdTe/CdS/SnO₂/glass로서 (2)의 경우는 실제 태양전지의 구조를 갖게 된다. 기판(2)에서 CdTe는 주로 전착법(electroplating)으로 입혀진 것으로서 as-deposited 상태로 사용되었다(Colorado School of Mines의 Trefny 그룹에서 공급). 근접증착법(close-spaced sublimation, CSS)에 의해 만들어진 CdTe박막도 as-deposited 상태로 사용되었다(KAIST의 안병태 교수 그룹에서 공급). CdTe 기판의 경우 CdTe 두께는 약 2 μm, CdS는 약 0.1 μm, SnO₂는 약 0.4 μm (면저항 10 Ω/□)이다.

ITO유리는 유기용매를 사용해 초음파세척하여 사용하였

으며, CdTe기판은 0.1% Br-MeOH 용액에 10초 에칭후 사용하였다. 기판의 크기는 1 cm x 1 cm 로서 접촉저항을 줄이기 위해 Ga-In 합금을 테두리에 바르고 악어클립으로 연결한 후 에폭시로 연결부위를 덮어서 실험중에 acid 용액과 접촉하지 않도록 하였다.

2. 시료

본 실험에서 사용된 시료는 다음과 같다.

- ZnSO₄ Aldrich 99.999%
- TeO₂ Aldrich 99.999%
- K₂SO₄ Aldrich 99.99% (supporting electrolyte)
- CuSO₄ Aldrich 99.99% (doping)
- TEA (triethanolamine) 대정 99%

3. 실험 조건

EG & G Bi-potentiostat 366을 사용하여 3-electrode 시스템(Pt anode, Ag/AgCl 표준 전극, 기판), 온도 70-80°C, pH 2.5-4 정도에서 0.02 M Zn²⁺, 1x10⁻⁴ M TeO₂, 0.2 M K₂SO₄ 상태에서 -0.800 V ~ -0.975 V까지의 전압 변화(V_a)에서 실험하였다.

TeO₂는 산 또는 염기성 용액에서 녹는데, 황산을 쓰면 하루 교반 상태로 두어야 녹지만 한 두 방울의 진한 염산을 쓰면 빠르게 녹일 수 있다. Mondal⁶⁾ 등이 제시한대로 0.05-0.1 M NaOH 용액에서 녹인 다음 H₂SO₄로 pH를 맞추는 방법을 사용하면 용해가 쉽게 되고, ITO 위에 ZnTe가 균일하게 입혀지는 등의 장점이 있으나 pH를 낮추는 과정에서 침전물이 발생하기 때문에 사용하지 않았다⁷⁾.

전해질 용액의 부피는 15 ml 이었으며, 전착시 전류밀도는 ITO기판에서는 약 0.7 mA, CdTe 기판에서는 약 0.3 mA (전해질 용액에 CuSO₄를 10⁻⁴ M 첨가했을 때는 약 0.4 mA)이었다. ITO 기판을 사용하였을 때는 전류밀도가 ZnTe형성에 따라 급격히 감소하여 0 까지 떨어지는데 이때 ZnTe박막이 기판에서 분리되는 일이 발생한다. CdTe 기판으로 실험하는 경우는 약 20-30 분이 경과하면 기판의 표면이 붉은 빛을 띄는데 이는 ZnTe의 색깔과 일치한다.

열처리하는 tube furnace를 사용하여 질소분위기하에서 200°C-400°C의 온도에서 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

실험은 주로 pH와 전압(V_a)을 변화시켜 가면서 ZnTe 상의 형성여부 및 Te 등의 제 2 상의 형성여부 등을 X 선 회절방법과 optical transmission 방법으로 관찰하였다.

1. Cyclic Voltammogram

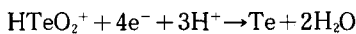
화합물의 전착(electroplating)은 구성원소의 표준전극 전위가 크게 차이나는 경우에도 free energy of formation 때문에 열역학적으로 가능하게 된다. 예로서 E^o(Zn²⁺/Zn) = -0.763 V, E^o(HTeO₂⁺/Te) = 0.568 V vs. NHE

인데,

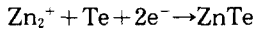
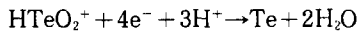


으로 인해 약 $-0.15 \sim -0.75 \text{ V}$ (vs. NHE) 범위에서 ZnTe 상이 Zn^{2+} 와 HTeO_2^+ 으로부터 (standard activity 에서) 생성될 수 있다는 계산결과가 나온다⁹⁾.

Fig. 2는 ITO/ZnTe 전극에 대한 cyclic voltammogram (against Ag/AgCl)이다. 실험조건은 온도 20°C , pH 2.40, 0.02 M ZnSO_4 , $0.05 \text{ M K}_2\text{SO}_4$ 이었다. 약 -0.5 V 에서 첫 번째 환원 peak이 나타나고 검은 막이 cathode 표면에 나타나기 시작하는데 이는 Te 이 다음 반응에 의해 환원되는 것으로 보고되고 있다⁹⁾.



약 -0.7 V 에서 또 다른 환원 peak이 나타나는데 이것은 다음과 같은 연속반응에 의하여 ZnTe가 생성되는 것이다.



위의 결과는 실험조건을 고려할 때 Neuman-Spallart⁹⁾의 보고와 잘 일치하는 것으로서, 따라서 약 -0.7 V 부터 ZnTe 상이 생기는 것으로 결론지을 수 있으나 실험 조건에 따라 Zn/Te 조성비가 달라질 수 있다. 특히 본 연구의 경우, CdTe기판이 사용될 때 CdTe와 CdS층에서 생기는 potential drop까지 고려해야하므로 실제 ZnTe의 전착조건은 위에서 언급된 potential과 큰 차이를 보인다. (electrodeposited CdTe의 비저항치인 $10^6 \sim 10^7 \Omega\text{cm}$, 전류밀도 300 mA 를 사용하여 계산하면 약 $0.05 \sim 0.5 \text{ V}$ 정도의 potential drop이 CdTe 층에서 생기며, CdTe/CdS 계면에서의 저항을 고려하면 이보다 더 높은 값의 전압강하가 발생할 것으로 예상할 수 있다.)

2. Optical Transmission Data

Fig. 3은 ZnTe/ITO 시편에 대한 UV spectrum을 보이고 있다. 이론적으로는 ZnTe가 direct bandgap material 이므로 $(\alpha h\nu)^2$ vs $(h\nu)$ plot이 직선관계를 보여야하고 이 직선을 외삽하여 에너지 밴드갭을 구할 수 있어야 하는데, Fig. 3의 결과는 직선관계를 보이지 않고 있다. 그러나 이러한 결과는 Neuman-Spallart⁹⁾이 보고한 것과 일치하므로 본 실험의 오차에 기인한 것이 아니라 전착법으로 코팅한 ZnTe의 결정상태 (crystallinity)와 관계가 있는 것으로 사료된다. 실험온도가 상온이므로 결정결함밀도가 매우 높은 ZnTe가 생성되었을 것으로 사료되며, 밴드갭 에너지 (2.2 eV)보다 낮은 photon에너지에서 광흡수가 일어나고 있다는 사실도 이로써 설명될 수 있다. Fig. 3의 실험 데이터를 fitting하여 외삽하면 대략 2.5 eV 정도의 밴드갭을 얻을 수 있고, 이 결과는 전착법에 의한 ZnTe가 증착법에 의한 ZnTe보다 광투과도가 높다는 Mondal⁶⁾의 주장과 일치

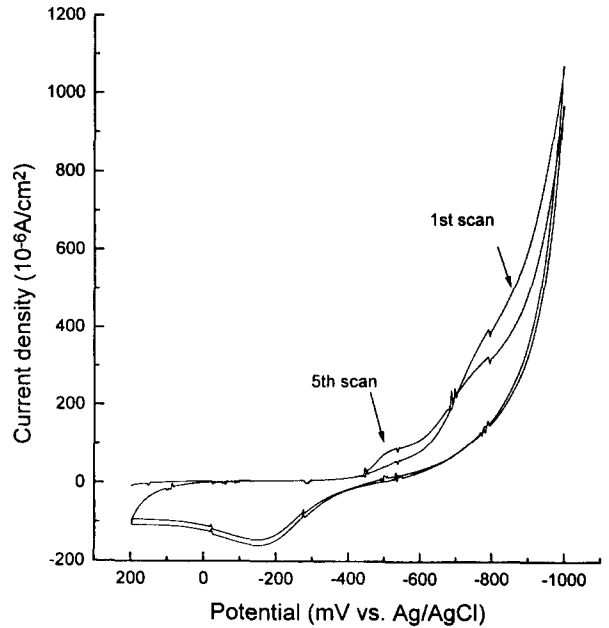


Fig. 2. Cyclic voltammogram of a ITO/ZnTe electrode. Scan rate = 100 mV/s , pH = 2.40, 0.02 M Zn^{2+} , $0.05 \text{ M K}_2\text{SO}_4$, $1 \times 10^{-4} \text{ M TeO}_2$, $T = 20^\circ\text{C}$.

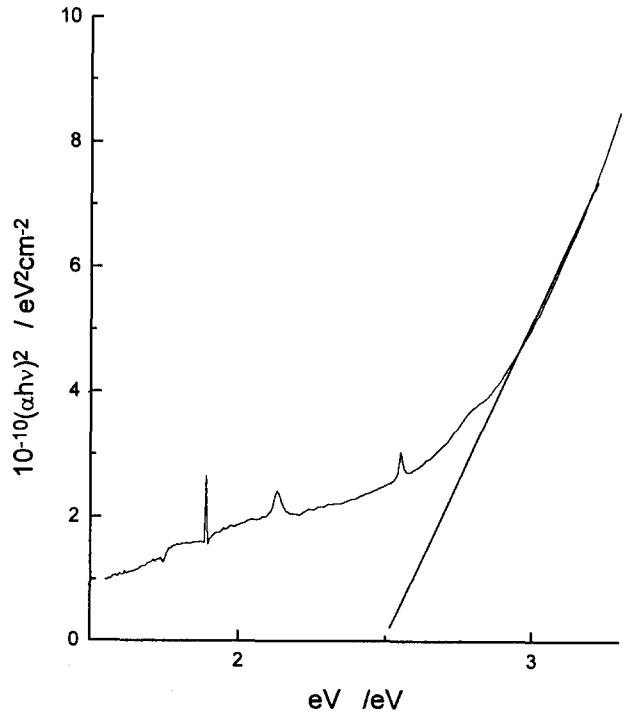


Fig. 3. Optical transmission data for ZnTe films deposited on ITO. Deposition potential = -0.9 V vs. Ag/AgCl, pH = 3.25, 0.05 M Zn^{2+} , $0.05 \text{ M K}_2\text{SO}_4$, $1 \times 10^{-4} \text{ M TeO}_2$, $T = 20^\circ\text{C}$.

하는 것으로 생각될 수 있다. ZnTe 층의 광투과도는 CdS/CdTe/ZnTe 전지와 CdS/CuInSe₂ 전지와 tandem cell을 만들 경우 매우 중요한 요소가 된다.

경우에 따라서는 metallic Te이 ZnTe 내에 second phase로서 석출될 수 있고, 이렇게 되면 Te에 의한 광흡수/반사가 Fig. 3과 같이 광투과 스펙트럼을 혼동스럽게 만들 수 있다. ITO에 입혀진 박막이 200°C 정도의 열처리온

도에서도 모두 증발해버리는데 이 결과는 ZnTe내에 Te이 다량 존재할 가능성이 높음을 시사하는 것이다. ITO에 입혀진 박막의 두께가 너무 얇아서 x-선 회절 실험에 의해 Te phase를 확인할 수 없었다.

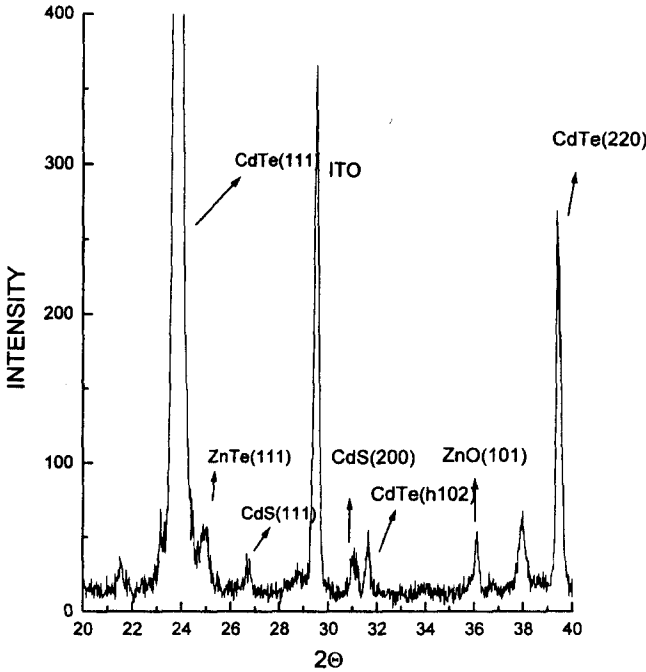


Fig. 4. XRD pattern obtained from a ZnTe/CdTe/CdS/SnO₂/glass sample. Deposition condition for ZnTe is: V_a = -0.97 V vs Ag/AgCl, pH = 4.45, T = 70°C, deposition time = 30 min. The sample was annealed at 400°C for 1 h.

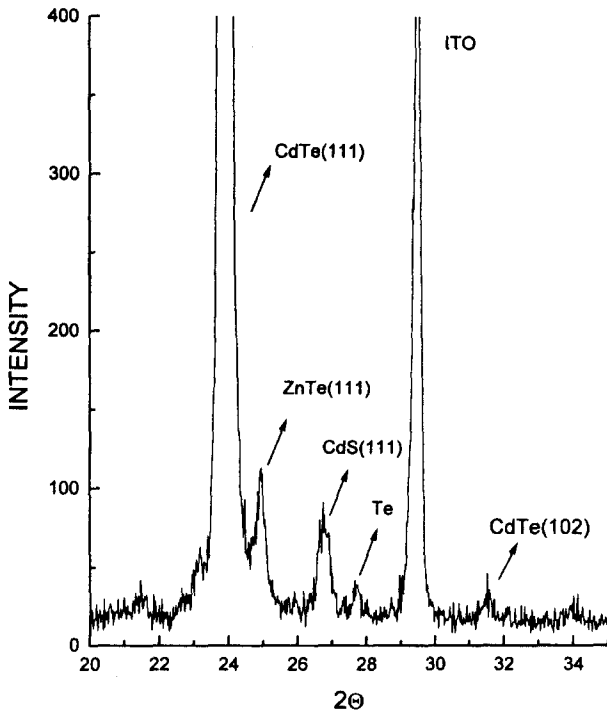


Fig. 5. XRD pattern obtained from a ZnTe/CdTe/CdS/SnO₂/glass sample. Deposition condition for ZnTe is: V_a = -0.95 V vs Ag/AgCl, pH = 3.5, T = 60°C, deposition time = 25 min. The sample was annealed at 350°C for 1 h.

3. x-선 회절 실험

이 부분에서 제시되는 실험결과는 모두 CdTe기판 위에 입혀진 ZnTe에 대한 것이다.

Fig. 4는 70°C 온도에서 30분간 deposit한 후 400°C에서 열처리한 박막에 대한 회절 pattern이다. ZnTe (111)가 보이고 있으며 Te 등의 second phase에 의한 peak이 나타나지 않았다. 실험 조건에 따라 Fig. 5에서 보이는 바와 같이 Te에 의한 peak이 나타나기도 하였으며 이러한 Te peak은 400°C로 열처리한 후에도 변화없이 나타나 Neumann-Spallart⁸⁾가 ZnTe/ITO 박막에서 annealing 후에 excess Te이 증발한다는 보고와 일치하지 않는 것이다.

열처리 실험에서 고려해야할 사항은 열처리온도가 지나치게 높아서는 안된다는 점이다. 태양전지를 제작하는 공정이라는 측면에서 볼 때 ZnTe막은 CdS/CdTe junction을 형성시킨 후에 오는 process로서 CdS/CdTe에서 상호확산(interdiffusion)이 일어나지 않을 정도의 열처리 온도 및 시간 만을 가할 수 있다. 또 하나 중요한 사실은 ZnTe에 Cu로 도핑했을 경우, 열처리 동안에 Cu가 CdTe층을 지나 CdS층에까지 도달하면 안된다는 것이다. 이렇게 되면, CdS window layer 일부가 p-type으로 변환될 우려도 있고, CdS의 광투과도가 저하되기 때문이다⁹⁾. 따라서 약 250-300°C 정도의 온도에서 약 20 분간 하는 것이 적절하다는 실험결과가 나와있다¹⁰⁾.

위와같은 사실에 비추어볼 때 Neuman-Spallart⁸⁾가 보고한 열처리 조건, 즉 450°C, 1 hr을 사용하여 ZnTe내의 Te을 제거하는 방법은 태양전지를 위한 공정으로 사용될 수 없다. 따라서 전착조건을 정확하게 제어하여 ZnTe상이 유일하게 deposit 되도록 해야한다.

Fig. 6은 ZnTe (111) peak의 intensity를 V_a와 pH에

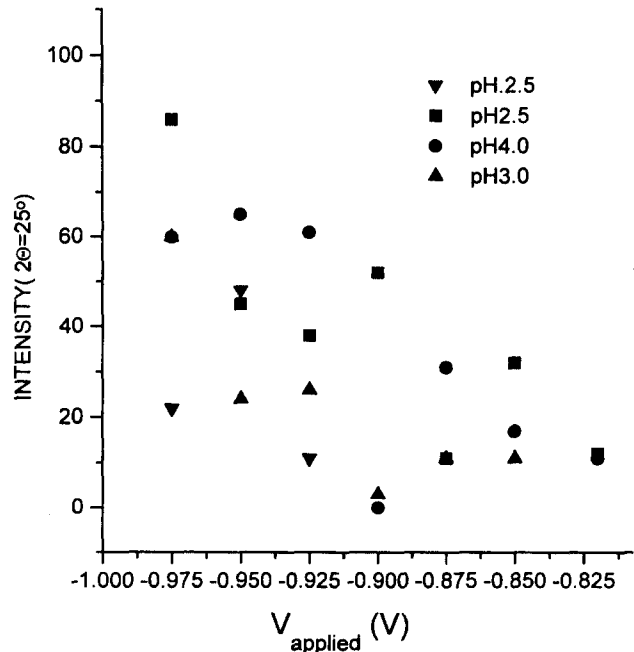


Fig. 6. Intensity of XRD peak at 2θ = 25° for ZnTe(111) vs. applied potential to cathode during the electroplating.

Table 1. Comparison of optimum electroplating conditions reported by Various groups.

	Neumann-Spallart ⁸⁾	Selby ¹¹⁾	Bernitsky ¹³⁾
potential, V	-0.8 - -0.0	-0.975	below -0.95 below -1.465
pH	4.5	3.0	2.5
concentration (Zn ²⁺ /Te)	0.02/1x10 ⁻⁴	0.2/1x10 ⁻⁴	0.1/6x10 ⁻²
temperature	98°C	50 - 80°C	80°C
substrate	Ti, Ni, SnO ₂ :F	CdTe	Au, Zn, Ni, Cd

따라 표시한 것으로서 $-V_d$ 를 증가시킬수록 ZnTe (111) peak의 intensity가 증가하는 경향을 보이고 있다. 이와같은 경향은 Neumann-Spallart⁸⁾의 실험결과에서 ZnTe (111) peak의 intensity가 약 -0.8 V에서 maximum을 보이고 그 보다 높거나 낮은 전압에서 감소하는 경향을 보이는 것과 일치하지 않는다. 그러나 Neumann-Spallart의 실험은 ITO와 Ni 등 전기 전도도가 높은 기판을 쓰고 cathode를 rotating시킨 상태에서 행한 것으로서, 본 실험에서 사용된 CdTe 기판 등에서 일어나는 potential drop을 고려하면 쉽게 그 차이를 이해할 수 있을 것이다.

대체로 재현성이 미흡하지만, pH=4일 때의 실험결과가 비교적 consistent하게 나타났으며 pH=2.5, $V_d=-0.975$ V에서 가장 intensity가 높은 결과를 얻었는데, 이 조건은 Selby가 보고한 최적조건과 거의 일치한다. 표 1에 여러 그룹에서 보고한 실험결과를 요약하였다.

대체로 $|V_d| > 0.900$ V에서 재현성이 좋지 않았으며 특히 CdTe의 저항값의 차이나 CdTe표면의 etching여부에 따라 실험결과가 큰 차이를 보였다. 이 실험에 사용된 CdTe시편은 전착법으로 제작된 대형 기판에서 잘라 사용한 것으로서 위치에 따라 두께가 일정치 않고 따라서 CdTe시편의 전기저항에 변화가 있어서 본 실험의 재현성에 영향을 미쳤다. 또 CdTe/CdS의 ITO에 대한 adhesion이 좋지 않으면 실험중에 CdTe 막이 떨어져 나가는 경우도 관찰되었고, 또 CSS에 의해 만들어진 CdTe기판의 경우 Cd/Te 조성비가 1:1로 잘 맞지 않을 때는 0.1%Br-MeOH etching step에서 불균일한 etching이 일어나 막의 일부가 손상되는 경우도 있었다. 따라서 본 실험의 재현성을 향상시키기 위해서는 균일한 성질을 가진 CdTe 기판의 제작이 필요하며, 이를 위해 현재 CSS로 CdTe 박막을 기르는 연구가 현재 진행되고 있다.

4. 표면 및 단면 Morphology

Fig. 7(a)와 Fig. 7(b)는 각각 $V_d=-0.950$ V 와 $V_d=-0.975$ V에서 deposit된 ZnTe 막의 표면을 SEM으로 찍은 사진이다. 표면 형상이 치밀해 보이지 않고 입자들이 타원형의 형상을 띤 점은 Nuemann-Spallart⁸⁾가 보고한 조직 사진과 거의 같은 morphology이며 Selby¹¹⁾가 보고한 조직 사진에 비해서 월등히 균질성이 있어보인다. 위의 두 사진을 비교해 볼 때 $|V_d|$ 가 낮은 시편의 입자가 더 작고 조직이 치밀해 보이는데, 이는 Neumann-Spallart⁸⁾가 deposition current density에 따라 결정립의 크기와 mor-

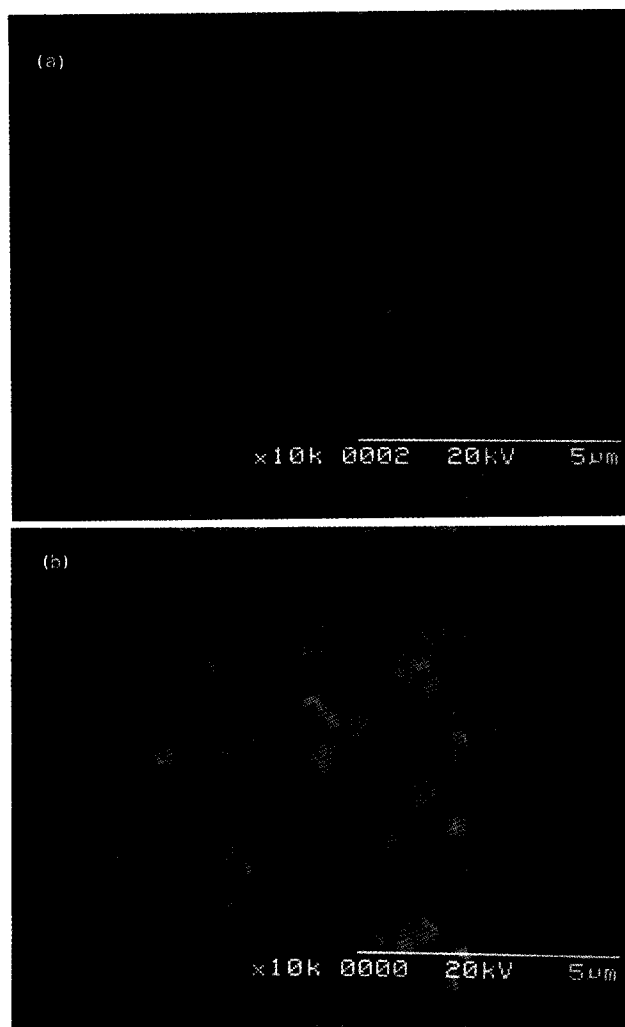


Fig. 7. SEM pictures of (a) as-deposited ZnTe surface deposited at $V_d=-0.95$ V vs Ag/AgCl reference electrode (sample # 0915-1), and (b) as-deposited ZnTe surface deposited at $V_d=-0.975$ V vs Ag/AgCl reference electrode. (sample # 0915-2)

phology가 달라진다고 보고한 실험결과와 일치하는 데이터인 것으로 판단된다. 본 실험에서는 V_d 에 따라서 deposition current도 함께 변하였기 때문에 이러한 해석이 가능하다. (Fig. 2 참조)

Fig. 8은 Fig. 7(b)의 시편의 단면을 찍은 SEM 사진이다. 최 상위에 보이는 층이 ZnTe 층으로서 CdTe 두께의 불균일성에 따라 ZnTe의 두께도 반비례하여 변화하는 것을 보여주고 있다. 이는 CdTe 층의 전기저항이 높다는 사실을 보여주는 예라고 할 수 있다. ZnTe의 불균일한 deposition

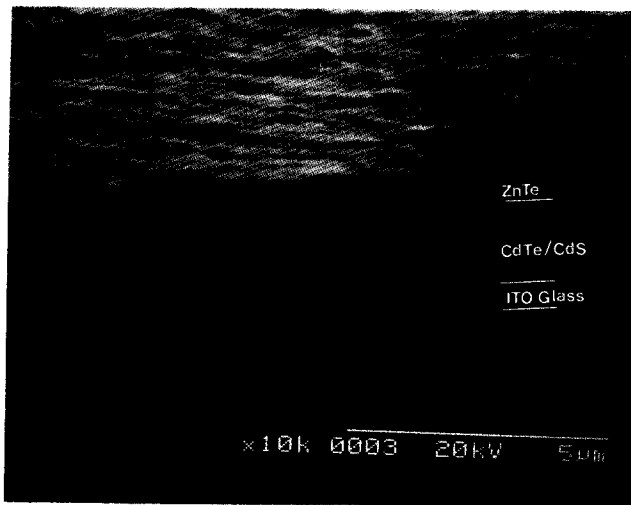


Fig. 8. Cross-sectional SEM picture of as-deposited ZnTe surface deposited at $V_a = -0.95$ V vs Ag/AgCl reference electrode. (sample # 0915-1)

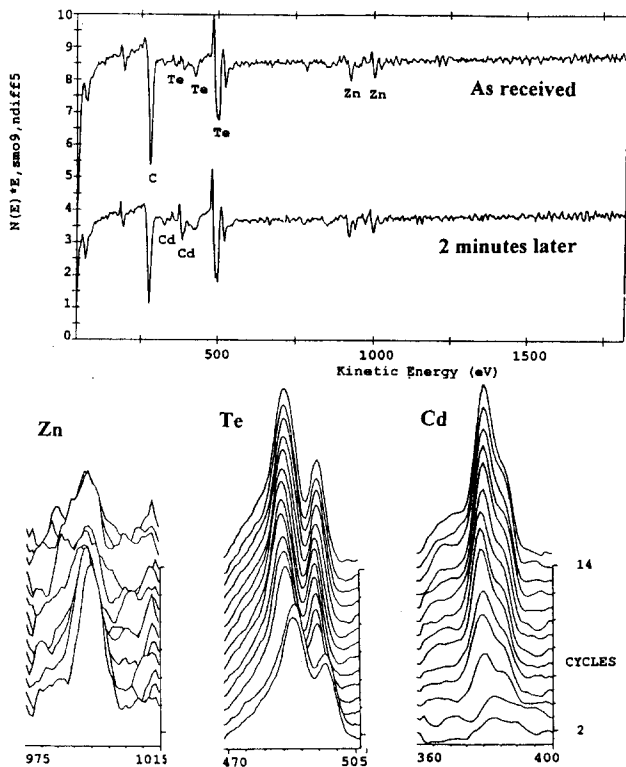


Fig. 9. Auger Electron Spectroscopy results from a ZnTe film deposited on a CdTe substrate. Deposition for 10 minutes at $V_a = -0.95$ V, $T = 70^\circ\text{C}$, and $\text{pH} = 3$.

behavior는 심한 경우에는 deposition동안에 육안으로 관찰할 수 있을 정도이며, 이러한 문제는 CdTe 기판표면의 불규칙한 형상 때문에 더욱 심각해지는 것으로 사료된다¹²⁾.

5. Auger Electron Spectroscopy 분석

ZnTe상을 화학적으로 분석하는 것은 실질적으로 불가능하다. 그 이유는 Te signal이 ZnTe층에서만 나오는 것이 아니라 CdTe기판에서도 오기 때문이다. 따라서 화학조성

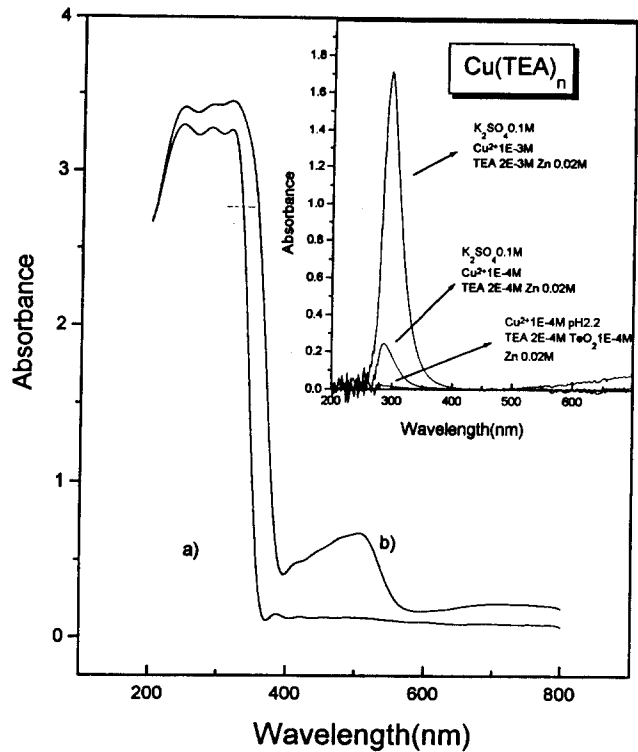


Fig. 10. UV spectrum of $\text{Cu}(\text{TEA})_x$ solution (inset) and Cu^{2+} (1,10-phenanthroline) solution. The peak at about 300 nm indicates the complex formation of $\text{Cu}(\text{TEA})_x$. The complex formation between 1,10 phenanthroline is indicated by the peak at about 500 nm. Curve (a) is when there was 1,10-phenanthroline only at $\text{pH} = 2$. Curve (b) is obtained from the solution of 1,10-phenanthroline and Cu^{2+} .

분석은 단순히 Zn가 표면에 존재하는 지를 확인하고 그 상대조성이 실험조건에 따라 어떻게 변하는 지 관찰하는 데 의미가 있다.

Fig. 9는 $V_a = -0.95$ V에서 10 분간 전착시킨 시편을 표면에서부터 깊이 따라 조성을 분석한 결과이다. Zn의 signal이 표면에서 강하게 관찰되다가 깊이방향에 따라 감소하는 반면 기판으로부터 오는 Cd signal은 점차 강해지며, ZnTe막과 CdTe기판에 공히 존재하는 Te의 signal은 거의 변화가 없었다. 비록 Zn : Te 비를 정량적으로 측정하는 것은 불가능하지만 표면에 ZnTe막이 형성되어 있음을 알 수 있다.

6. Cu^{2+} 착물형성 실험

Mondal⁴⁾과 Selby¹¹⁾의 발표대로 TEA와 Cu^{2+} 착물 (complex)을 형성시킴으로써 Cu 환원속도를 제어하여 ZnTe박막을 in-situ 도핑하는 실험을 하였다. 그러나 낮은 pH조건에서는 TEA가 Cu^{2+} 와 착물을 형성하지 않는 것으로 나타났고 (Fig. 10 inset참조), 착물이 형성될 때까지 TEA를 첨가하면 pH가 6-7까지 상승하는 것으로 보아 TEA는 H^+ 이온과 선택적으로 결합하는 것을 알 수 있었다. 이런 상태에서는 용액이 약간 불투명해지는데, pH를 낮추기 위해 H_2SO_4 를 첨가하면 용액이 다시 투명해지는 것

이 관찰되었다. 따라서 낮은 pH조건에서는 TEA가 Cu^{2+} 와 착물을 형성하지 않는다는 사실을 확인할 수 있었다. 본 실험에서는 pH9 까지 높여서 TEA와 착물형성실험을 하였다. pH가 높아지면 용액중의 Zn가 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 등 수산화물을 형성하면서 침전하는 부작용이 발생한다.

이 실험결과로부터 짐작할 수 있는 것은 Mondal 과 Selby의 연구에서 Cu가 cathode에 달라붙는 속도가 본래 의도대로 TEA착물에 의해 제어되지 못했을 것이라는 점이며, Mondal 과 Selby의 실험에서 재현성이 부족하였고 특히 Mondal이 발표한 태양전지의 효율(8.7%)이 낮은 이유가 이로써 설명될 수 있겠다. Selby의 경우는 Cu가 포함된 ZnTe 박막에 대한 전기적인 측정이나 태양전지 효율측정 등을 전혀 언급하지 않고 있다. 착물에 의해 Cu 도핑이 제어되었는 지를 알기 위해서는 표면성분 분석만으로는 부족하고 depth profiling이 필요할 것으로 판단된다.

Fig. 10은 Cu^{2+} 와 1,10-phenanthroline이 착물을 형성한다는 사실을 보여주고 있다. 이것은 약 500 nm 근방에서 형성되는 흡광 peak로 알 수 있다. 그러나 동일한 peak가 Te^{4+} 와 1,10-phenanthroline만 존재할 때에도 생기는 것이 관찰되었다. 따라서 1,10-phenanthroline이 Cu^{2+} 외에도 Te^{4+} 와 착물을 형성한다는 것을 알 수 있다. 위의 두 가지 착물 중 어느 것이 더 선택적으로 생기는가에 따라서 1,10-phenanthroline을 사용하여 Cu를 in-situ도핑하는 과정여부가 결정된다. 이 부분에 대한 연구와 함께 다른 착물형성물질을 찾는 연구가 진행되고 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 sulfate(SO_4)계의 전해질 수용액을 사용하여 CdTe기판 위에 ZnTe박막을 코팅하는 방법을 구현하였다.

1) ITO 박막을 기판으로 사용하여 cyclic voltammogram을 작성한 결과 약 -0.50 V에서 Te 환원 peak이 나타났으며, 약 -0.70 V에서 ZnTe 환원 peak이 보였다.

2) ZnTe박막의 미세조직은 x-선 회절법(XRD)과 주사전자 현미경(SEM)으로 확인한 결과 pH=2.5, $V_a = -0.975$ V에서 ZnTe에 의한 XRD peak이 가장 강하게 나타났다. 실험조건에 따라 Te 상이 ZnTe 내에 석출하는 것이 관찰되었으며, 이러한 metallic Te 상은 400°C 정도의 비교적 높은 온도에서 열처리하여도 제거되지 않았다.

3) SEM사진으로부터 ZnTe의 표면이 작은 입자 (0.2 μm 이하)로 구성되어 있으며 V_a 가 낮을수록 입자가 작아지면서 조직이 치밀해짐이 관찰되었다.

4) Optical Transmission방법에 의하여 ITO 기판위에 입혀진 박막의 밴드갭을 측정된 결과 2.5 eV를 얻었다.

5) Auger electron spectroscopy 측정으로부터 ZnTe막이 CdTe기판의 표면에 성장된 것을 확인하였다.

6) Cu^{2+} 와 TEA는 착물형성이 잘 되지 않는 것으로 확인되었다. Cu^{2+} 와 TEA의 착물이 형성되도록 TEA의 농

도를 서서히 증가시키면 TEA가 수용액 속의 H^+ 와 우선적으로 결합하기 때문에 용액의 pH가 증가하며 optical absorbance로 측정된 결과 pH가 염기 쪽으로 변해야만 착물형성이 되는 것을 확인하였다. 한편 Cu^{2+} 와 1,10-phenanthroline과는 산성용액 (pH=2)에서도 착물형성이 잘 이루어지는 것으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 한국전력공사의 지원을 받아 기초전력공학공동연구소 주관으로 수행되었으며 이에 감사드립니다. (과제번호: 95-19)

참 고 문 헌

1. C. Ferekides, J. Britt, Y. Ma, and L. Killian, Proc. 23rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 389 (1993).
2. J. R. Sites, Annual Report to NREL under Subcontract XC-0-10046-1.
3. P.V. Meyers, Solar Cells, **23**, 69 (1989).
4. A. Mondal, B.E. McCandless, and R.W. Birkmire, Solar Energy Materials and Solar Cells, **26**, 181 (1992).
5. H.D. Kim, D.S. Kim, K. Cho, B.T. Ahn, and H.B. Im, J. Electrochem. Soc., **141**, 3572 (1994).
6. A. Mondal, R.W. Birkmire, B.E. McCandless, Proc. 23th IEEE Photovoltaics Specialists Conference, pp1126, (1991).
7. M. Pourbaix, *Atlas d'Equilibres Electrochimiques*, pp560 Gauthier-Villars et Cie, Paris, (1963).
8. M. Neumann-Spallart and C. Koenigstein, Thin Solid Films, **265**, 33 (1995).
9. J.W. Park, B.T. Ahn, and H.B. Im, and C.S. Kim, J. Electrochem. Soc., **139**, 3351(1992).
10. L. Feng, D. Mao, J. Tang, R.T. Collins, and J.U. Trefny, J. Electronic Materials, **25**(9), 1422 (1996), J. Tang, D. Mao, and J.U. Trefny, Proceedings of NREL Photovoltaic Program Review Meeting, November 18-22, Lakewood, Colorado, U.S.A.
11. J. Selby, "Electrodeposition of Cu-Doped Zinc Telluride As a p-Type Back Contact Layer for Cadmium Sulfide/Cadmium Telluride Solar Cells," M.S. Thesis, Colorado School of Mines, Golden, Colorado, March 1995.
12. B. Qi, Donghwan Kim, D.L. Williamson, and J.U. Trefny, J. Electrochem. Soc., **143**, 517 (1996).
13. T. Bernitsky, "Electrodeposition of ZnTe," inter-department communication, Applied Materials Lab., April, 1984.