

## CIGS 태양전지 버퍼층으로의 활용을 위한 인듐설파이드의 전기화학적 합성

김현진 · 김규원\*

인천대학교 화학과

(2011년 11월 21일 접수 : 2011년 11월 27일 채택)

## Electrochemical Preparation of Indium Sulfide Thin Film as a Buffer Layer of CIGS Solar Cell

Hyeon Jin Kim and Kyuwon Kim\*

Department of chemistry, University of Incheon, Incheon 406-772, Korea

(Received November 21, 2011 : Accepted November 27, 2011)

### 초 록

Copper indium gallium selenide (CIGS) 기반 박막 태양전지는 저렴한 제작 단가 및 다른 박막 태양전지에 비해 높은 효율을 보여 실리콘 기반 태양전지의 차세대 태양전지로 각광을 받고 있다. 구성 요소 중 buffer 층은 window 층과 absorber 층 사이의 높은 밴드 갭(band gap)을 해소해주는 역할을 한다. 기존의 cadmium sulfide(CdS)의 인체 유해성 때문에 이를 대신할 indium sulfide( $\text{In}_2\text{S}_3$ )를 이용한 buffer 층의 연구가 활발히 진행되고 있다. 본 연구에서는 전기화학적 방법을 통해 값싸고 간편하게 indium sulfide buffer 층을 전극 표면에 합성하는 연구를 진행하였다. Indium-Tin-Oxide(ITO) 전극표면을 sodium thiosulfate 및 indium sulfate의 혼합물 용액에 담그고 환원 전위를 인가하여 indium sulfide를 합성하였다. 크기가 다른 두 전압을 교대로 인가하여 확산 한계(diffusion limit)를 최소화 함으로써 표면에 균일한 조성을 가지는 buffer 층을 합성해 낼 수 있었다. 또한 합성 중 온도의 조절을 통해 buffer 층의 밴드 갭을 최적화 할 수 있었다. 이렇게 전기화학적으로 합성된 buffer 층은 X-선 광전자 분광법과 회절법의 분석을 통해  $\beta$ -indium sulfide 결정구조를 가짐을 확인 하였다.

**Abstract :** CIGS solar cells are kind of thin film solar cells, which are studied several years. CdS buffer layer that makes heterojunction between window layer and absorbing layer was one of issue in the CIGS solar cell study. New types of buffer layer consisted of indium sulfide are being studied these days owing to high price and environmental harmful of CdS. In this study, we demonstrated electrochemical synthesis of indium sulfide film as a buffer layer, which is cheaper and faster than other methods. A uniform indium sulfide film was obtained by applying two different alternating potentials. The band gap of the film was optimized by controlling temperature during the electrochemical synthesis. Using x-ray photoelectron spectroscopy and diffraction method we confirmed that  $\beta$ -indium sulfide was formed on ITO electrode surface.

**Keywords:** Solarcell, CIGS, Buffer layer, Indium sulfide, Electrochemistry

\*E-mail: kyuwon\_kim@incheon.ac.kr

## 1. 서 론

태양 전지 연구는 수십 년 전부터 최근까지 계속 되어 왔으며 다양한 형태로 개발 되어 왔다.<sup>1)</sup> 태양전지의 대표적인 예로써 실리콘 기반 태양전지의 경우 다른 종류의 태양전지에 비해 높은 효율을 가지기 때문에 현재까지 대부분의 태양광 발전 시설에 이용되어 왔다. 하지만 최근 급등한 실리콘의 가격과, 공정 자체의 복잡성 때문에 문제가 제기되고 있다. 이 같은 문제점을 해결하기 위해 기관의 두께를 줄이는 기술, 또는 값싼 기관 위에 박막형태의 태양전지를 만들어 내는 기술이 주목을 받고 있다. 그 중, CIGS 기반의 박막 태양전지의 경우, 두께 1~2  $\mu\text{m}$ 의 박막으로도 고효율의 태양전지 제조가 가능하고, 또한 장기적으로 안정성이 매우 우수한 특성을 지니고 있기 때문에 현재 사용되고 있는 실리콘 태양전지를 대체하여 태양광발전의 경제성을 획기적으로 향상시킬 수 있는 저가, 고효율의 태양전지 재료로 부각되고 있다.<sup>1)</sup> CIGS 박막 태양전지는 pn 접합구조와, 이의 양면에 각각 음극 전극으로 사용되는 absorber층, 양극 전극으로 사용되는 window층, 그리고 absorber층과 window층 간의 전기적 완충역할을 하는 buffer층으로 구성되어 있다.<sup>2)</sup> absorber층(1.2 eV)와 window층(3.3 eV) 사이의 에너지 차이는 매우 크기 때문에 두 층간에 완충으로써 buffer층이 존재하지 않는다면 pn 이종접합(heterojunction)을 만드는 것은 불가능하다. 이러한 이유로 좀더 좋은 특성을 가지는 buffer층의 개발은 태양전지 연구의 한 분야로써 수년간 많은 성과들이 보고 되었다.<sup>3)</sup> 대부분의 CIGS buffer층은 cadmium sulfide로 제작되고 있으며, buffer층을 조제하는 데에는 화학용액성장법(chemical bath deposition)이 대표적으로 이용되고 있다. 이 방법은 균일하고 얇은 박막을 제작하는데 적합하지만 수득률이 떨어지고 그로 인해 독성이 있는 cadmium이 낭비된다는 문제점이 있다. 이러한 이유로 인해 최근 몇 년간 cadmium을 사용하지 않는 buffer층의 개발에 대한 연구가 진행 되어 왔다. 이 중, indium sulfide( $\text{In}_2\text{S}_3$ )는 cadmium sulfide에 비해 독성이 없으며 전기적, 광학적 특징의 우수성으로 인해 대체 물질로써 주목 받아 왔다.<sup>4)</sup> indium sulfide buffer 층의 합성에는 대부분 진공증착법(evaporation)을 사용하는데 이는 값비싼 장비가 들뿐더러 시간이 오래 걸리는 문제점을 안고 있기 때문에 최근 전기화학적인 방법을 이용하여 저렴하고 빠르게 indium sulfide buffer 층을 합성하는 연구가 진행 되고 있다.<sup>5)</sup> 따라서 본 연구에서는 전기화학적인 방법을 이용한 indium sulfide의 합성을 ITO 투명전극 위에서 시도하여, 전기화학 인가 조건 및 전기화학 반응온도 등의 합성조건을 변화시켜 합성되는 indium sulfide의 밴드 갭을 조절하는 연구를 진행 하였다. 본 저자가 아는 한 전기화

학 반응의 온도 조절을 이용한 buffer층의 밴드 갭의 최적화 연구는 지금까지 이루진 바가 없다.

## 2. 실험

전기화학적인 방법을 이용하여 indium sulfide를 합성하고자 3 전극 시스템을 이용하였다. 기준전극으로는  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ , 상대전극으로는 백금 그리고 작업전극으로 ITO가 코팅된 유리를 사용하였다.  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  크기의 ITO 투명전극과 백금 상대전극을 피라냐 용액(piranha solution,  $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2=3:1$ )에 세척을 한 후 10 mM, indium sulfate( $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ )와 100 mM, sodium thiosulfate( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ )의 혼합 수용액을 pH 2.4로 준비한 뒤, 작업전극과 상대전극, 그리고 기준전극을 담가 전기화학 환원 반응을 통해 indium sulfide 박막을 ITO 투명전극 위에 합성하였다.<sup>6)</sup> 순환전압전류법을 이용하여 indium sulfide가 합성되는 환원 전위를 확인하고, 알아낸 환원 전위를 두 가지 다른 방법으로 전극에 인가하는 방식으로 indium sulfide 박막을 제조하였다. 첫 번째로는 -1.1 V의 일정 전위를 2분 동안 가하였고, 두 번째는 -1.1 V 및 -0.4 V을 1초씩 번갈아 인가하는 방식으로 2분 동안 전위를 가하여 indium sulfide 박막을 형성 시켰다. 전기화학 반응의 온도를 변화시키기 위해 외부 항온 수조를 연결한 물 jacket을 전기화학 반응의 용기로 사용하였다. 전기화학반응 후 전극상에 형성된 박막은 흡광도(Lambda 40, Perkin Elmer, U.S.A.) 측정을 통해 밴드 갭을 구하였고, 원자 비율은 X선 광전자 분광법(SIGMA PROBE, ThermoVG, U.K.)을 이용하여 얻어 낼 수 있었다. 결정구조는 X선 회절분석(X-ray diffraction, XRD, Rigaku D/max-RB, Japan)을 통해 얻었고, Cu karadiation source ( $\lambda=0.1542 \text{ nm}$ )가 장착되어 있는 Rigaku 회절 분석기를 사용 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1(a)에서 나타낸 것과 같이 환원 전위를 주사 중에 -1.1 V의 전위를 2분 동안 가하는 방식으로 ITO 전극 상에 indium sulfide buffer층을 합성하였다. Buffer층으로서 사용 가능 여부를 판별하는데 가장 중요한 요소 중 하나인 밴드 갭의 확인을 통해서 합성된 indium sulfide의 특성을 관찰하였다. Fig. 1(b)는 UV-vis. 분광광도계를 이용하여 측정된 흡광도 결과로부터 밴드 갭을 측정하는 것을 나타내고 있다. 이 그림에서 합성된 indium sulfide층의 밴드 갭을 구해보면 약 3.6 eV 었다. 이 값은 기존의 다른 방법으로 합성된 indium sulfide층의 밴드 갭인 2.7 eV에 비해 높은 값을 가지는 것을 볼 수 있다.<sup>7)</sup> 이렇듯 높은 밴드 갭을 가지는 이유는 아래와 같이 indium sulfide가 합성되는 반응 메커니즘을 통

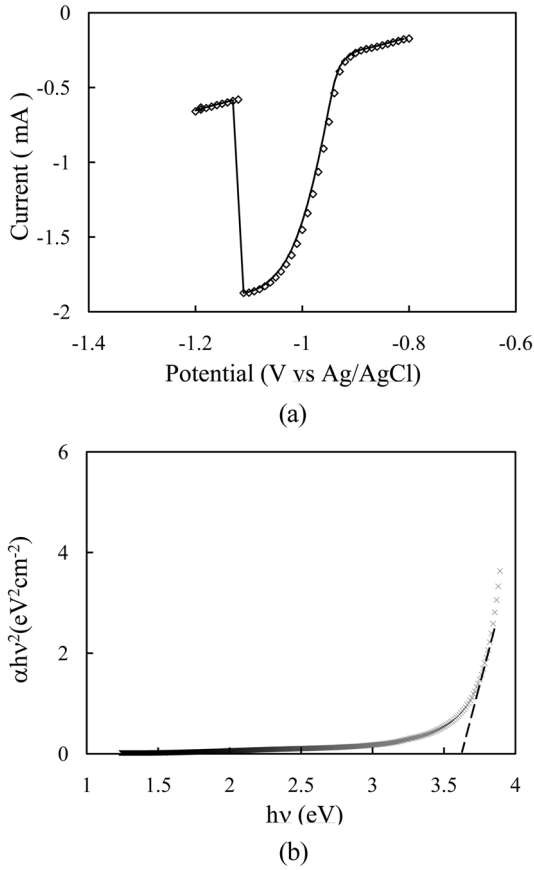
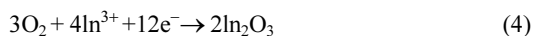
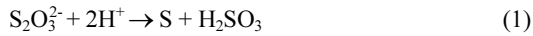


Fig. 1. (A) Holding ITO electrode at  $-1.1\text{ V}$  during cathodic potential scan for 2 min for the synthesis of indium sulfide film. (B) Estimation of a bandgap for the electrochemically deposited film.

하여 추측 가능하다. Indium sulfide 층이 형성되는 주 과정은 반응(1)과 반응(2)가 순차적으로 일어나는 것으로 설명 할 수 있는데, 이때 부 반응 (3)과 (4) 또한 발생한다.



위에 부 반응들 의해 형성된 indium과 indium oxide ( $\text{In}_2\text{O}_3$ )는 밴드 갭을 증가시키는 요인이 되기 때문에,

반응 조건의 변화를 주어 부 생성물의 양을 조절 해줄 필요가 있다.<sup>8)</sup>

한편, 오랜 시간 동안 일정한 전위를 전극에 가하면, 전극 면 위에 반응물의 확산 한계(diffusion limit)가 발생하게 된다. 확산한계는 전극 주변 반응물들의 농도를 낮추고 이러한 현상은 주 과정의 반응 효율을 떨어뜨리게 되어, 결과적으로 부 생성물들의 양을 증가시키는 요인으로 작용한다. 이러한 점을 개선 하기 위해 환원 전위와 산화 전위를 일정 시간 동안 번갈아 가하여 반응물의 확산 한계를 극복하고자 하였다. 환원 전위를 가해줄 때에 indium sulfide 외에도 indium과 indium oxide와 같은 부 생성물 또한 생성된다. 이러한 부 생성물에 의해 박막이 고르게 형성되지 못하는데, 산화 전위에 의해 부 생성물들이 산화됨으로써 고른 표면의 indium sulfide의 합성 또한 가능 할 것으로 기대되었다. Fig. 2와 같은 방법으로 전기화학 합성을 실험을 진행한 결과 환원 전위만을 가하여 합성된 indium sulfide에 비하여 겉보기에 고른 표면을 보였으나 밴드 갭은 크게 달라지지 않았다.

$$E_{\text{appl}} = E_{\text{eq}} + \eta - iR_s \quad (5)$$

식 (5)에서 환원반응과 산화반응 사이의 열역학적 전위 ( $E_{\text{eq}}$ )와 실제 반응을 보내주기 위해 가해야 하는 전위

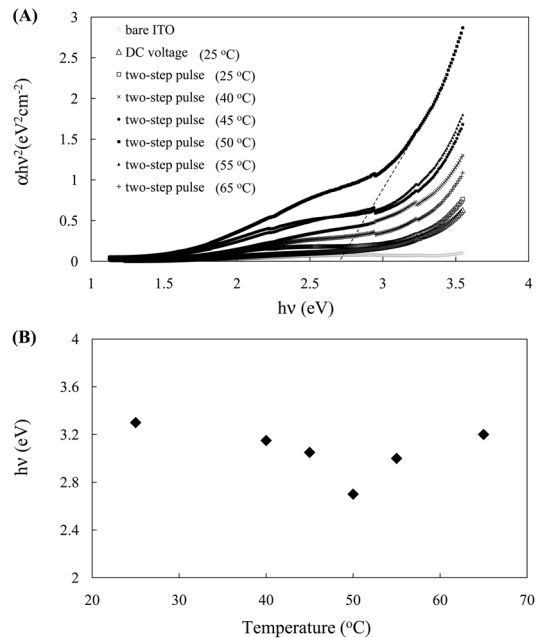


Fig. 2. (A) Estimation of bandgaps for the electrochemically deposited films synthesized with various temperatures. (B) Estimated bandgaps at various temperatures.

( $E_{app}$ )와의 관계를 나타내었다. 여기에서  $\eta$ 은 과전위(overpotential)를 나타낸다. 이 과전위는 다시  $\eta_{ct}$ , 전하 이동 과전위(charge transfer overpotential)와  $\eta_c$ , 농도분극 과전위(concentration overpotential)의 합으로 주어진다. 환원 전위와 산화 전위를 번갈아 가함으로써 농도분극에 의한 과전위는 줄일 수 있다. 하지만 합성 시간이 길어짐에 따라 전극 표면에 indium sulfide 층이 점차적으로 두껍게 형성하게 되어, 전극 표면에서 전자 이동을 방해하는 현상은 해결할 수 없다. 이러한 현상은 표면 반응에 대한 활성화 에너지를 커지게 하고, 그로 인해 전하 이동 과전위가 커지게 되어 전체적으로 반응 효율을 떨어뜨릴 수 있다.

Buffer층으로 쓰이는 indium sulfide는  $In_2S_3$ 의 형태가 아닌  $InS_xO_y(OH)_z$ 의 형태일 때 buffer 층으로 쓰이기에 알맞은 밴드 갭을 가짐이 알려져 있다. 이 사실은 buffer 층의 조성 변화를 통해 밴드 갭을 조절 할 수 있음을 의미한다. 또한  $InS_xO_y(OH)_z$ 의 조성 비율을 조절 하기 위해 점차로 증가하는 과전위를 조절할 필요가 있다.<sup>9)</sup> 이에 본 연구에서는, 전기화학 합성 중의 온도를 조절하며 전기화학 반응 중의 전자 전달 과전위 및 확산 속도를 조절하고 이에 따라 hydroxyl 작용기 및 산화물의 양을 최적화하는 것이 가능할 것이라 예상하고, 합성 온도에 따른 밴드 갭 변화에 대한 실험을 진행 하였다. 합성 중 온도 변화를 통해 밴드 갭을 관찰한 결과 Fig. 2와 같이 합성온도를 변화함에 따라 indium sulfide의 밴드 갭을 조절하는 것이 가능했다. 50°C 부근에서 합성한 경우 indium sulfide가 buffer층의 사용에 알맞은 2.7eV의 밴드 갭을 가짐을 알 수 있었다. 이것은 온도를 높임으로써 반응 전체의 활성화 에너지가 감소하게 되고, 용액의 확산을 촉진 시켜 확산한계의 발생을 감소 시키며 이것은 전체 과전위를 낮추는 요소로 작용하게 되어 낮은 온도에서 합성된 indium sulfide에 비해 부생성물의 비율을 낮추게 된다. 이로써 밴드 갭 또한 낮아지는 현상을 보이는 것으로 사료된다. 하지만 합성 온도가 높아지면 부반응에 대한 활성화 에너지 또한 감소하여 50°C 보다 높은 온도에서는 주 반응에 대한 반응효율이 상대적으로 떨어지게 되므로 밴드갭 또한 커지는 것으로 추측된다.

다음으로, 합성된 박막의 조성과 구조에 대한 분석을 통해서 합성된 물질이 indium sulfide임을 확인하고자 했다. 먼저, X-선 광전자 분광법을 이용하여 합성온도에 따라 합성된  $InS_xO_y(OH)_z$  물질의 조성 변화를 관찰 하였다. Fig. 3의 결과를 보면 ITO가 코팅된 유리 표면 위에서 합성이 되었기 때문에 indium이나 oxygen의 결합에너지(binding energy)로 부터는 indium sulfide가 합성 되었음을 확인하기 어렵다. 하지만 25°C에서 합성된 박막에서는 indium에 대해 443.0 eV과 oxygen에 대해

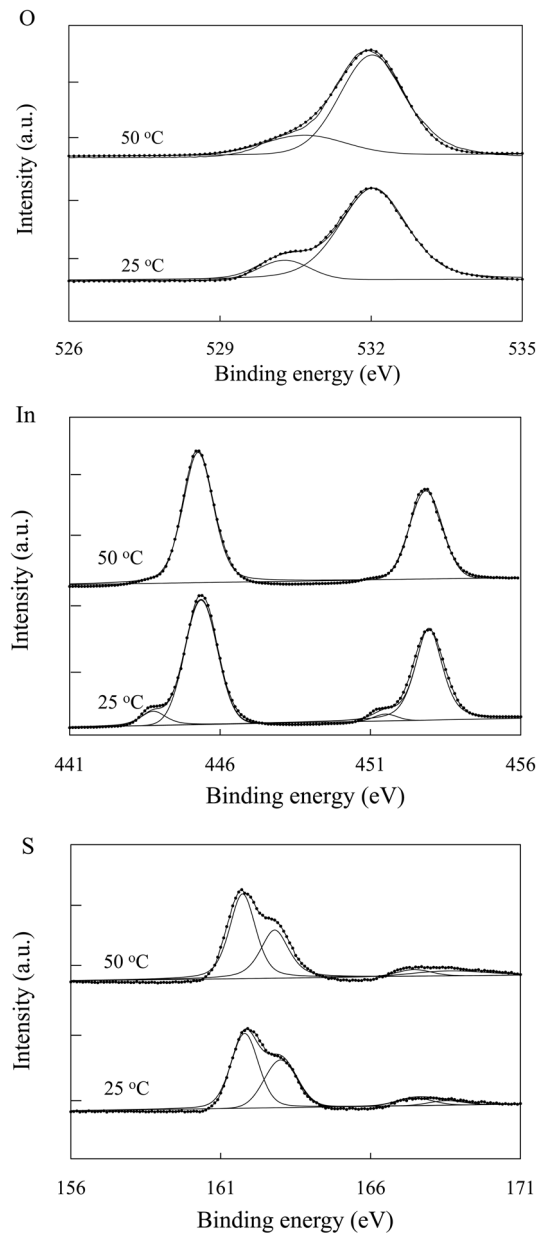


Fig. 3. XPS results of O, In, and S for indium sulfide film on ITO electrode surface.

530.5 eV에서 봉우리가 관찰되나, 50°C에서 합성한 박막에서는 크게 작아지는 것을 확인 할 수 있다. 이 결과는 50°C에서 합성된 indium sulfide에서의 indium oxide의 비율이 25°C에서 합성하였을 때 보다 작아졌다는 것을 말한다. 또한 황에 대해 162와 164 eV의 봉우리가 관찰된 것으로부터 indium sulfide의 존재 또한 확신 할

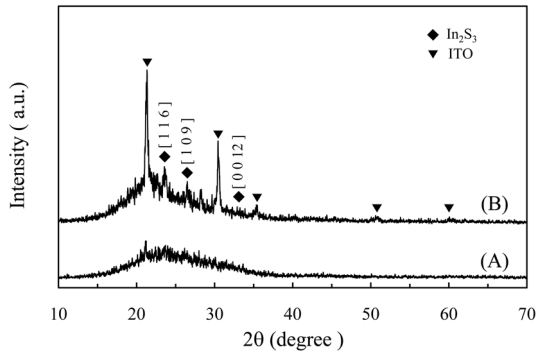


Fig. 4. X-ray diffraction results for electrodeposited indium sulfide films (A) before and (B) after thermal annealing at 400°C for 4 h.

수 있었다. 합성된 물질이 buffer층에 쓰이기에 적합한 결정 구조(lattice structure)를 가지고 있는지 조사하였다. 이를 위해, X-선 회절 분석법(X-ray diffraction)을 이용하였다. Indium sulfide는  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ 의 다양한 결정구조를 가질 수 있고 각각은 다른 전기적, 광학적 성질을 가지고 있다. 이 중에서 buffer 층으로 사용되는 것은  $\beta$ 구조를 가짐이 알려져 있다.<sup>10)</sup> 따라서 회절 분석을 통해  $\beta$ -indium sulfide의 구조로 합성되었는지를 확인하였다. Fig. 4는 50°C의 온도에서 합성된 indium sulfide 박막에 대한 X-선 회절 분석법의 결과를 보이고 있다. Fig 4(a)에서 보인 것처럼 열처리를 하지 않은 경우, 2 $\theta$  값이 20~40°의 넓은 범위에 걸쳐 낮고 넓은 형태의 신호가 보이는데 이것은 합성된 indium sulfide 층이 무결정형 내지 초미세결정을 가지고 있다는 것을 의미한다.<sup>8)</sup> 또한 여기서 ITO에 대한 어떠한 신호도 관찰되지 않은 것은 표면 위에 두껍게 형성된 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 의해 X선 회절이 방해를 받은 영향으로 보인다. 이 박막을 결정형으로 바꾸기 위해 열처리(thermal annealing)를 수행하였다.<sup>11)</sup> 다양한 열처리 온도와 시간을 적용하여 조사한 결과 Fig. 4(b)에서 나타난 바와 같이, 400°C에서 4시간 동안 후열 처리를 수행했을 때,  $\beta$ -indium sulfide 구조가 얻어지는 것이 확인 되었다. 열처리 후에는 ITO 전극으로부터의 indium에서 얻어진 전형적인 패턴들 외에  $\beta$ -indium sulfide의 결정면 지수 [1,1,6] [1,0,9] [0,0,12]에 해당하는 신호가 2 $\theta$  값 24°, 27°, 33°에서 관찰되었기 때문이다.

#### 4. 결 론

본 연구를 통하여 ITO 전극 위에 전기화학적 방법으로 indium sulfide의 buffer 층을 합성 하였다. 전기 화학 합성 중 반응 온도에 따라 oxide 및 hydroxyl 작

용기가 도입되는 양을 조절 할 수 있었고 이로부터 밴드 갭을 최적화 할 수 있었다. 전기 화학적으로 합성된 indium sulfide는 무결정(amorphous) 내지는 초미세결정(nanocrystalline)에 해당됨을 관찰하였다. 이 후에 열처리(thermal annealing) 조건에 따라  $\beta$ -indium sulfide의 결정 구조를 형성 시킬 수 있었다. 간단하게 전기화학 반응 조건을 바꾸어 줌으로써 목적에 맞는 indium sulfide buffer 층을 빠르고 값싸게 만들 수 있다는 것은 매우 큰 장점이라 할 수 있다. 본 연구 결과를 토대로 ITO 전극 위에서뿐만 아니라 더 나아가 CIGS absorber 층 위에서 전기화학적 방법에 의한 indium sulfide buffer 층의 합성 연구를 진행 함으로써, 고효율의 박막 태양전지 개발에 기여 할 수 있을 것으로 기대된다.

#### 감사의글

이 논문은 2011년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 나노기반 정보·에너지 사업본부-신기술융합형 성장동력 사업의 지원을 받아 수행된 연구임 (2011K000579).

#### 참고문헌

1. A. Romeo, M. Terheggen, D. Abou-Ras, D. L. Bätzner, F.-J. Haug, M. Kälin, D. Rudmann, and A. N. Tiwari, 'Development of thin-film Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> and CdTe solar cells' *Prog. Photovolt: Res.*, **12**, 93 (2004).
2. V. S. Saji, S. Lee, and C. W. Lee, 'CIGS thin film solar cells by electrodeposition' *J. Kor. Electrochem. Soc.*, **14**, 61 (2011).
3. D. Hariskos, S. Spiering, and M. Powalla, 'Buffer layers in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells and modules' *Thin Solid Films.*, **480**, 99 (2005).
4. N. Barreau, 'Indium sulfide and relatives in the world of photovoltaics' *Solar Energy.*, **83**, 363 (2009).
5. T. Todorov, J. Carda, P. Escribano, A. Grimmb, J. Klaer, and R. Klenk, 'Electro deposited In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> buffer layers for CuInS<sub>2</sub> solar cells' *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.*, **99**, 1274 (2008).
6. B. Asenjo, A. M. Chaparro, M. T. Gutiérrez, J. Herrero, and C. Maffiotte, 'Study of the electrodeposition of In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films' *Thin Solid Films.*, **480**, 151 (2005).
7. N. Barreau, S. Marsillac, D. Albertini, and J. C. Bernede, 'Structural, optical and electrical properties of  $\beta$ -In<sub>2</sub>S<sub>3-3x</sub>O<sub>3x</sub> thin films obtained by PVD' *Thin Solid Films.*, **403**, 331 (2002).
8. A. M. A. Haleem and M. Ichimura, 'Electrochemical deposition of indium sulfide thin films using two-step pulse biasing' *Thin Solid Films.*, **516**, 7783 (2008).
9. A. M. A. Haleem and Masaya Ichimura, 'Wide bandgap InS-based thin film: Deposition, characterization, and application for SnS solar cells' *Jpn. J. Appl. Phys.*, **48**, 035506 (2009).

10. X. Fu, X. Wang, Z. Chen, Z. Zhang, Z. Li, D. Y. C. Leung, L. Wua, and X. Fu, 'Photocatalytic performance of tetragonal and cubic  $\beta$ - $\text{In}_2\text{S}_3$  for the water splitting under visible light irradiation' *Appl. Catal. B: Environmental.*, **95**, 393 (2010).
11. N. Revathi, P. Prathap, R. W. Miles, and K. T. RamakrishnaReddy, 'Annealing effect on the physical properties of evaporated  $\text{In}_2\text{S}_3$  films' *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.*, **94**, 1487 (2010).