



CBD법으로 제작된 CdS 박막의 thiourea/CdAc₂ 농도비에 따른 특성

송 우 창*

충주대학교 전자공학과 차세대 BINT 신기술 연구소

Properties of CdS Thin Films Prepared by Chemical Bath Deposition as a Function of Thiourea/CdAc₂ Ratio in Solution

Woochang Song*

Research Institute of BINT New Technology, Chungju National University, Chungju 380-702, Korea

(Received November 27, 2007 ; accepted February 20, 2008)

Abstract

In this paper CdS thin films, which were widely used window layer of the CdS/CdTe and the CdS/CuInSe₂ heterojunction solar cell, were grown by chemical bath deposition, which is a very attractive method for low-cost and large-area solar cells, and the structural, optical and electrical properties of the films was studied. As the thiourea/CdAc₂ mole ratio was increased, the deposition rate of CdS films prepared by CBD was increased due to increasing reaction velocity in solution and the optical bandgap was increased at higher thiourea/CdAc₂ mole ratio due to larger grain size and continuous microstructure. The minimum resistivity of the films was at thiourea/CdAc₂ mole ratio of 3.

Keywords : CBD, CdS thin films, Thiourea/CdAc₂ ratio, SOLAR cell

1. 서 론

태양전지를 지상의 동력원으로 실용화하기 위해서는 경제성 및 안정성을 확보해야만 하는데 이러한 요구를 충족시킬 수 있는 태양전지 구조로는 박막형 태양전지가 가장 가능성이 있다. 박막형태로 태양전지를 제작할 경우 반도체의 두께가 얇아져 재료비가 절감되며 소수캐리어의 확산길이도 짧아지는 반도체의 품질에 대한 요구가 완화되어 제조가 쉬워지는 이점이 있다.

이종접합 태양전지에서 광투과층에 요구되는 특성은 가시광 영역에서의 높은 광투과율과 전기적으로 낮은 비저항이다. 광투과층의 광투과율이 높아야 많은 양의 태양광을 손실없이 광흡수층까지 투과시킬 수 있다. 또한 전기저항이 낮아야 저항으로 인한 에너지 손실을 막을 수 있다. II-VI족 화합물

반도체인 CdS는 상온에서 band gap이 2.43 eV인 직접천이형 n-type 반도체로서 적절한 조건하에서 증착될 때 낮은 비저항과 가시광 영역에서 높은 광투과율을 가지므로 CdS/CdTe, CdS/CuInSe₂ 이종접합 태양전지 등의 광투과층의 물질로 많이 사용되고 있다. 특히 CdTe와 더불어 이종접합을 형성할 경우 금지대폭의 차가 크고, 두 반도체의 격자정수 및 열팽창계수의 정합이 좋아 높은 변환효율의 태양전지 제작이 가능하다¹⁾.

높은 변환효율의 CdS/CdTe 태양전지에서 CdS 박막은 spray pyrolysis²⁾, 진공증착법(vacuum evaporation)³⁾, CBD(Chemical Bath Deposition)법⁴⁾ 등에 의해 제조된다.

CBD법에서 박막의 물성에 영향을 미치는 조건으로는 cadmium과 sulfur 소스(source)의 종류 및 농도, 반응온도, 용액 내의 pH 등이다. 따라서 본 연구에서는 CBD법을 이용하여 태양전지의 광투과층으로 사용되는 CdS 박막을 thiourea/CdAc₂ 농도비

*Corresponding author. E-mail : swc8384@hanmail.net

를 변화시켜가며 제작한 후, CdS 박막의 구조적, 광학적 및 전기적 특성을 조사하여 분석하였다.

2. 실험방법

CBD법에 의한 CdS 박막을 증착시킬 기판으로 Corning 7059 유리를 아세트, 메탄올, 초순수를 이용하여 세척한 후 질소 가스로 건조하여 사용하였다. Cadmium 및 sulfur 이온 공급원으로는 각각 cadmium acetate($Cd(CH_3COO)_2$)와 thiourea($(NH_2)_2CS$)를 사용하였고, complexing agent 및 pH 조절제로는 ammonia(NH_3)를 사용하였다. 또한 급격한 반응에 의한 많은 침전물 생성을 억제하고, 용액 내의 pH의 변화를 줄이기 위한 버퍼(buffer)로서 ammonium acetate(NH_4CH_3COO)를 사용하였다.

이때 water bath 내의 반응 온도는 75°C, pH 11, NH_4Ac 의 농도를 0.1M인 일정 조건에서 $CdAc_2$ /thiourea의 농도비를 변화시키며 시편을 제조하였다. 이 때 $CdAc_2$ /thiourea의 농도비는 $CdAc_2$ 의 농도를 0.025M로 유지하고, thiourea의 농도를 조절하여 변화시켰다.

CdS 박막 증착을 위해 먼저 적당량의 초순수가 들어있는 반응용기에 세척된 기판을 지지시킨 후 impeller로 교반하면서 cadmium acetate, ammonia, ammonium acetate 순으로 반응용액을 넣어준다. 반응용기 내의 온도를 water bath 내에 설치된 heater를 이용하여 75°C로 조절한 후 thiourea를 넣는다. 이때부터를 반응시간으로 정하였고, 증착된 막의 두께를 측정하여 CdS 박막의 증착속도를 계산하였다. 제조한 박막의 두께는 surface profiler(α -step, Tencor 500)를 이용하여 측정하였으며, 결정구조를 조사하기 위해 X-ray 회절검사(Rigaku Co., Rotaflex Ru-200, Japan)를 하였다. 박막의 미세구조와 결정립 크기는 SEM(Scanning Electron Microscope, Stereoscan 440, Leica Cambridge Ltd., England)으로 관찰하였고, 또한 박막 내부의 성분비 변화는 SEM에 부착된 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy)를 이용하여 조사하였다. 파장에 따른 박막의 광투과율은 UV-Visible spectrophotometer(Hitachi U-3100, Japan)를 이용하여 기판에 수직인 방향으로 광을 입사시켜 측정하였다. 이때의 파장범위는 각각 300~2000 nm으로 하였다. 제조된 박막의 압상상태에서의 비저항은 two-probe 방법으로 측정하였다. 비저항 측정을 위한 전극으로는 인듐(indium)을 약 100 nm 진공 증착하였으며 광 상태에서의 비저항은 광원인 halogen lamp로부터 시편에 조사되는 빛의 세기를 photometer(Newport, 1815-C)를 이용하

여 100 mW/cm²로 조절한 후 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 반응온도 75°C, pH 11 및 NH_4Ac 의 농도를 0.1M으로 고정시키고, $CdAc_2$ /thiourea의 농도비를 변화시켰을 때 CdS 박막의 성장속도를 나타낸 것이다. 이때 $CdAc_2$ /thiourea의 농도비는 $CdAc_2$ 의 농도를 0.025M로 유지하고, thiourea의 농도를 조절하여 변화시켰다. 그림에서 보듯이 용액내의 thiourea 농도가 클수록 CdS 박막의 성장속도는 증가하는데, thiourea의 농도가 증가할수록 반응식에 의해 용액 내의 S^{2-} 이온이 많아지고, 반응속도는 이온 농도에 비례하므로 반응속도가 빨라져 성장속도가 증가하는 것으로 생각된다. 그러나 thiourea/ $CdAc_2$ 의 농도비가 3이상인 경우 성장속도는 더 이상 증가하지 않고 포화되는 경향을 보인다. 그 이유는 thiourea의 양을 증가시켜도 일정 농도 이상에서는 용액 내에 생성되는 S^{2-} 이온의 양이 포화되며, $CdAc_2$ 에 의해 공급되는 Cd^{2+} 이온의 양이 일정하므로 결국 이 두 이온간의 반응속도가 포화되기 때문이다. 이러한 결과는 J. M. Doña 등⁵⁾에 의한 결과와 유사한데, 낮은 카드뮴염(cadmium salt)과 thiourea 농도에서는 용액내의 농도가 높을수록 성장속도가 증가하지만 큰 농도에서는 포화되는 경향이 있다고 보고하였다.

그림 2는 thiourea 농도변화에 따른 CdS 박막의 X-ray diffraction(XRD) pattern을 나타낸 것이다.

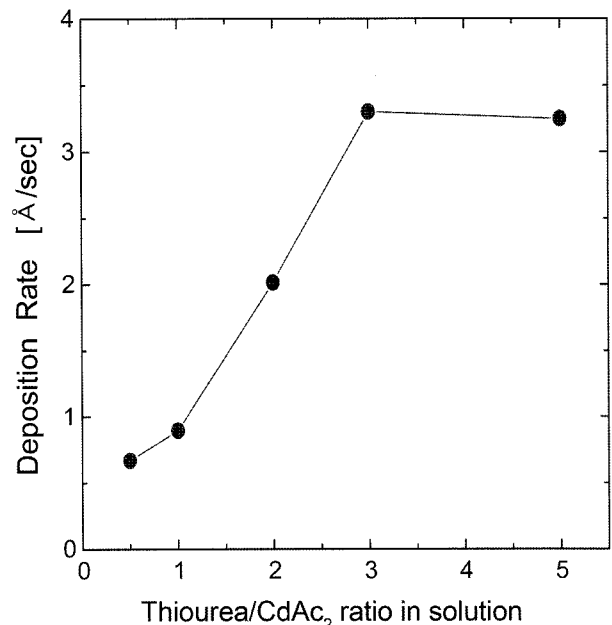


Fig. 1. Deposition rate of CdS films as a function of thiourea/ $CdAc_2$ ratio in solution.

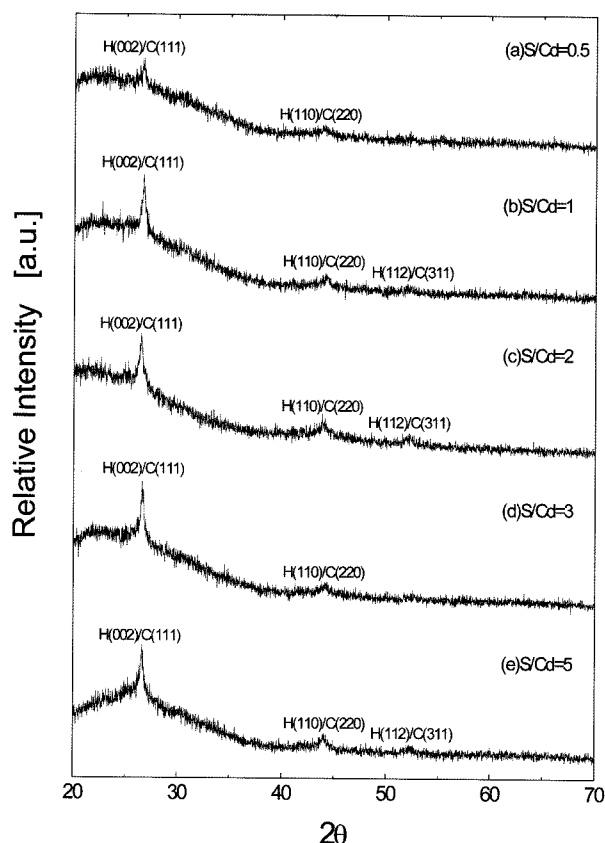


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of CdS films deposited at different thiourea/CdAc₂ ratio in solution.

Thiourea/CdAc₂의 농도비가 0.5인 경우 hexagonal phase의 (002), (110)면 또는 cubic phase의 (111), (220)면으로부터의 반사에 해당하는 매우 약한 peak을 관찰할 수 있으며, 이러한 peak들의 세기는 용액내의 thiourea의 농도가 커짐에 따라 증가한다. 따라서 용액내의 thiourea 농도가 증가함에 따라 에너지적으로 안정한 hexagonal phase의 (002)면 또는 cubic phase의 (111)면으로의 우선 방위가 증가함을 알 수 있다. 그러나 농도비가 3 이상인 경우 peak 세기는 거의 변화 없음을 볼 수 있는데 이러한 결과로부터 일정비 이상으로 thiourea 농도를 증가시켜도 CdS 박막의 결정구조와 우선방위에는 큰 영향을 미치지 못함을 알 수 있다.

그림 3은 반응용액내의 thiourea/CdAc₂ 농도비에 따른 SEM 분석 결과이다. 농도비가 0.5인 경우 CdS 박막의 미세구조는 균일하지 못한 형태를 갖는데 그 이유는 용액내의 S²⁻ 이온의 농도가 작아 상대적으로 다른 thiourea 농도에 비해 기판에서의 CdS의 핵생성이 어려워지며, 용액 내에서의 균질한 반응에 의해 생성된 CdS 핵들이 colloidal particle 형태로 성장하여 기판에 흡착되기 때문이다. 용액 내의 thiourea 농도가 증가할수록 기판 위에서의 핵생성이 쉽게 이루어지며, 기판 위에 생성된 핵에 Cd²⁺

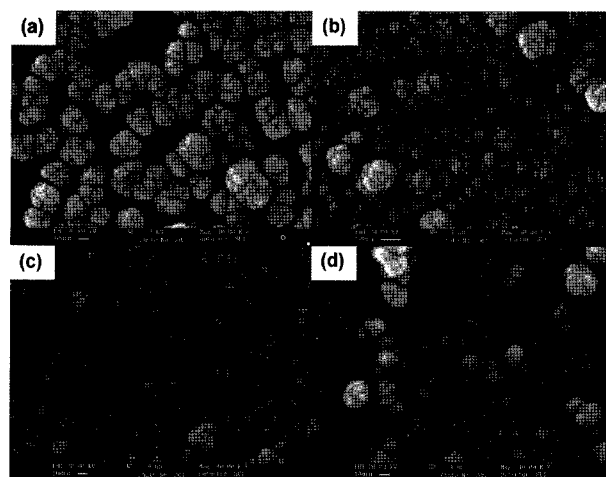


Fig. 3. SEM micrographs of CdS films deposited as a function of thiourea/CdAc₂ ratio in solution: (a) S/Cd=0.5, (b) S/Cd=1, (c) S/Cd=2, (d) S/Cd=5.

이온과 S²⁻ 이온이 차례로 흡착하여 그림 3의 (b), (c)에서 볼 수 있듯이 CdS 박막은 보다 균일한 형태로 성장되며, 막내에 void도 감소된다. 또한 thiourea/CdAc₂ 농도비가 커질수록 입자 크기의 증가 및 기판에 흡착된 CdS 입자의 수도 적어짐을 관찰할 수 있다. 그러나 thiourea/CdAc₂ 농도비가 3 이상인 경우 핵생성 중심(nucleation center)으로 작용할 S²⁻ 이온의 수가 크게 증가하여 입자 크기가 오히려 감소하며, 기판에 흡착된 CdS 미립자의 수도 많아짐을 볼 수 있는데, 지나치게 빠른 반응속도에서는 기판에서의 막성장보다 용액 내에서의 균일한 CdS 미립자가 보다 많이 생성되고, 이러한 입자들이 성장중인 CdS 박막 표면에 흡착되기 때문이다.

그림 4는 thiourea 농도에 따른 CdS 박막의 광투

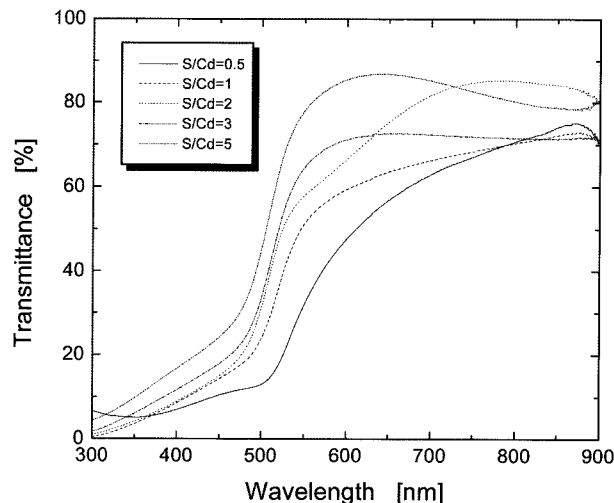


Fig. 4. Transmittance of CdS films deposited as a function of thiourea/CdAc₂ ratio in solution.

과율을 나타낸 것이다. Thiourea/CdAc₂ 농도비가 0.5 인 경우 다른 농도비에 비해 흡수단 이상의 파장영역에서의 광투과율이 낮고, 흡수단도 날카롭지 못함을 관찰할 수 있다. 이것은 그림 3의 SEM 결과에서도 볼 수 있듯이 균일하지 못한 표면 미세구조 때문이다. 즉, 낮은 thiourea 농도의 경우 기판에 무질서하게 성장된 미립자들에 의해 표면에서의 빛의 산란이 심해져 광투과율이 감소하게 되며, 균일하지 못한 박막 표면으로 인해 흡수단이 완만해 진다. 반응용액 내의 thiourea 농도가 증가할수록 균일하게 막이 성장되어 광투과율이 증가하며, 흡수단도 비교적 날카롭다. 또한 그림으로부터 thiourea 농도가 증가할수록 흡수단이 단파장 쪽으로 이동함을 관찰할 수 있다. 이러한 흡수단의 이동은 광학적 밴드갭의 변화를 의미하는데, 광투과율 곡선으로부터 구한 광학적 밴드갭을 그림 5에 나타내었다. 그림으로부터 밴드갭이 thiourea 농도가 증가할수록 커짐을 볼 수 있는데, 그 이유는 XRD 및 SEM 결과에서 알 수 있듯이 thiourea 농도가 증가할수록 CdS 박막의 결정성이 향상되고, 입자크기가 증가하기 때문으로 생각된다. 그러나 thiourea/CdAc₂ 농도비가 3이상인 경우 CdS 박막의 결정구조상의 큰 변화는 관찰되지 않았고, 입자크기는 오히려 감소하므로 농도비가 3이상인 경우의 band gap의 증가를 단순히 박막의 결정성의 향상만으로 설명할 수는 없다. 이 경우 밴드갭의 증가는 박막 내부의 결정성의 향상보다는 매우 작은 입자크기로부터 야기되는 quantum confinement effect⁶⁾ 또는 quantum size effect로서 설명될 수 있다. Brus 등의 보고에 의하면 colloid 상태의 입자들은 입자내의 electron localization 효

과와 작은 입자크기 때문에 입자 내의 전자의 에너지 레벨이 양자화(quantization)되어 밴드갭이 증가하는데, 이러한 현상을 three dimensional quantum size effect라 한다⁷⁾. 이러한 quantum effect가 colloid 입자상태 뿐만 아니라 박막 형태에서도 보고되고 있다⁶⁾. Quantum size effect 모델에 의하면 입자의 크기에 따른 밴드갭의 변화는 식 (1)로 주어진다.

$$E = \frac{\hbar^2 \Pi^2}{2R^2} \left[\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right] - \frac{1.8e^2}{\epsilon_2 R} + \frac{e^2}{R} \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n \left(\frac{S}{R} \right)^{2n} \quad (1)$$

여기서 R은 입자의 반경, m_e와 m_h는 전자와 정공의 유효질량(effective mass), ε₂는 입자의 dielectric coefficient이다. 식 (1)에서 첫 번째 항은 kinetic energy항으로 localization에 의한 양자 에너지를 의미하고, 값은 R⁻²에 비례한다. 식에서 두 번째 항은 coulomb attraction이고, 세 번째는 charge distribution에 의한 polarization 효과를 나타낸다. 따라서 식 (1)에서 알 수 있듯이 입자 크기가 작아지면 에너지의 양자화가 커짐을 알 수 있다. 그러나 그림 5에서 관찰되는 밴드갭의 변화를 quantum size effect로 설명하기 위해서는 CdS 박막 내의 입자크기가 100Å 이하가 되어야 하는데, 그림 3의 SEM 결과로부터 측정된 입자크기는 thiourea/CdAc₂ 농도비가 5인 경우 약 500~1000Å이다. Özsan 등⁸⁾은 CBD법에 의해 제조된 CdS 박막의 TEM 분석을 통해 CdS 박막 내의 입자 크기가 약 100Å 정도임을 보고하였다. 또한 SEM으로 관찰한 경우에 각각의 입자로 보이는 것은 하나의 입자가 아니라 크기가 100Å 정도인 작은 입자들이 뭉쳐져 있는 집합체라고 설명하였다. 따라서 본 연구에서 CBD에 의해 제조된 CdS 박막의 입자 크기는 Özsan의 SEM 결과와 비교해 볼 때 약 100Å 정도되는 것으로 보여진다. 따라서 thiourea 농도비가 5인 경우 그림 5에서 관찰되는 밴드갭의 증가는 quantum size effect에 의한 것으로 사료된다.

그림 6은 thiourea/CdAc₂ 농도비에 따른 CdS 박막의 비저항을 나타낸 것이다. 반응용액 내의 thiourea 농도가 증가할수록 비저항은 감소함을 알 수 있다. 이러한 비저항의 감소는 그림 3의 SEM 분석에서도 알 수 있듯이 thiourea 농도가 증가할수록 성장된 막이 균일해지고, 또한 입자 크기가 증가하기 때문으로 생각된다. 그러나 농도비가 3이상인 경우 오히려 비저항이 커지는데, 이것은 thiourea 농도가 지나치게 커지면 CdS 박막내의 입자 크기가 감소하기 때문이다. 그러나 그림 6에서 관찰되는 100배 정도의 비저항 감소를 단순히 입자 크기의 변화만으로 설명하기는 어렵다. CdS와 같은 화합물 반도체

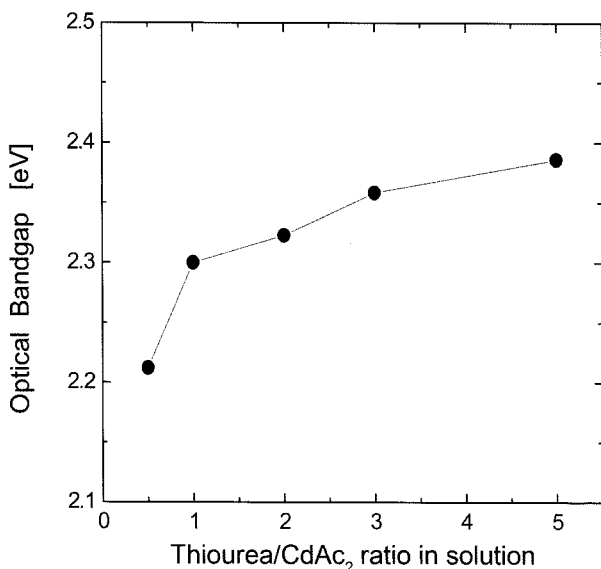


Fig. 5. Optical band gap of CdS films as a function of thiourea/CdAc₂ ratio in solution.

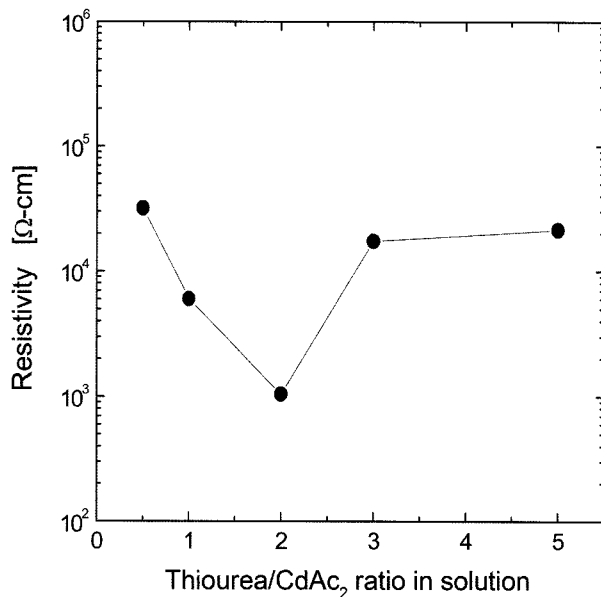


Fig. 6. Resistivity of CdS films as a function of thiourea/CdAc₂ ratio in solution.

Table 1. EDS analysis of CdS films as a function of thiourea/CdAc₂ ratio in solution

Thiourea/CdAc ₂ ratio in solution	Cd (at. %)	S (at. %)
0.5	42.27	57.73
1	43.32	56.68
2	46.42	53.58
3	45.84	54.16
5	44.75	55.25

체는 박막 내의 stoichiometry에 따라 비저항이 변화하므로 이러한 CdS 박막 내의 성분비의 변화를 관찰하기 위해 EDS 분석을 하여 그 결과를 표 1에 나타내었다. 일반적으로 여러 가지 방법으로 제조된 CdS 박막은 과잉 Cd의 형태를 나타내며, 이러한 과잉 Cd 또는 S vacancies는 박막 내에서 donor로 작용하여 막의 비저항을 감소시킨다. 그러나 본 연구에서 제조된 CdS 박막의 EDS 분석결과 thiourea 농도에 관계없이 과잉 Cd는 관찰되지 않았다. 표에서 볼 수 있듯이 thiourea 농도가 커짐에 따라 박막 내 cadmium의 양이 증가함을 관찰할 수 있다. 그러나 농도비가 3이상인 경우 박막내의 cadmium의 양은 오히려 적어진다. 따라서 그림 6의 비저항 변화는 CdS 박막의 표면구조 및 박막내의 조성변화 때문인 것으로 사료된다.

4. 결 론

Thiourea/CdAc₂의 농도비를 변화시켜 CBD법으로 CdS 박막을 제조하여 박막의 구조적, 광학적 및 전기적 특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Thiourea의 농도가 클수록 CdS 박막의 성장속도는 증가하였으며, thiourea/CdAc₂의 농도비가 3이상인 경우 성장속도는 더 이상 증가하지 않고 포화되는 경향을 보였다.

2. 용액 내의 thiourea 농도가 증가할수록 기판 위에서의 핵생성이 쉽게 이루어지며, SEM으로 알 수 있듯이 CdS 박막은 보다 균일한 형태로 성장되었고 막내에 void도 감소되었다.

3. 반응용액 내의 thiourea 농도가 증가할수록 균일하게 막이 성장되어 광투과율이 증가하며, 흡수단도 비교적 날카로웠다.

4. thiourea 농도가 증가할수록 밴드갭은 커짐을 볼 수 있는데, 이는 thiourea 농도가 증가할수록 CdS 박막의 결정성이 향상되고, 입자크기가 증가하였기 때문으로 생각된다.

5. 반응용액 내의 thiourea 농도가 증가할수록 비저항은 감소하는 경향을 보였으나, 농도비가 3이상인 경우에는 CdS 박막내의 표면구조 및 조성변화로 인해 비저항이 증가하였다.

참고문헌

1. A. L. Fahrenbruch, V. Vasilchenko, F. Buch, K. Mitchell, R. H. Bube, Appl. Phys. Lett., 25 (1974) 605-608.
2. S. Albright, B. Ackerman, J. F. Jordon, IEEE Trans. Electron Devices, ED-37 (1990) 434.
3. B. E. McCandless, S. S. Hegedus, Proc. 22th IEEE Photovoltaic Specialists Conferences, (1991) 967.
4. T. L. Chu, S. S. Chu, C. Ferekides, C. Q. Wu, J. Britt, C. Wang, Proc. 22th IEEE Photovoltaic Specialists Conferences, (1991) 952-956.
5. J. M. Doña, J. Herrero, J. Electrochem. Soc., 139 (1992) 2810-2814.
6. G. Hodes, A. A. Yaron, F. Decker, P. Motisuke, Phys. Rev., B36 (1987) 4215.
7. L. E. Brus, J. Chem. Phys., 79 (1983) 5566-5571.
8. M. E. Özsan, D. R. Johnson, M. Sadeghi, D. Sivapathasundaram *et al.*, J. Mater. Sci., Materials in Electronics, 7 (1996) 119-125.