

용액성장법에서 자외선 조사를 이용한 CdS의 산소함량 제어

백현지 · 오지아 · 서영은 · 신혜진 · 조성욱 · 전찬욱*
화학공학과, 영남대학교, 경산, 38541

Oxygen Control in CdS Thin Film by UV Illumination in Chemical Bath Deposition

Hyeon-ji Baek · Ji-A Oh · Young-Eun Seo · Hye-Jin Shin · Sung-Wook Cho · Chan-Wook Jeon*

Department of Chemical engineering, Yeungnam University, Gyeongsan, 38541, Korea

Received April 12, 2019; Revised June 15, 2019; Accepted June 17, 2019

ABSTRACT: In this paper, we compared the performance of Cu(In,Ga)(S,Se)₂ (CIGSSe) thin film solar cell with CdS buffer layer deposited by irradiating 365 nm UV light with 8 W power in Chemical Bath Deposition (CBD) process. The effects of UV light irradiation on the thin film deposition mechanism during CBD-CdS thin film deposition were investigated through chemical and electro-optical studies. If the UV light is irradiated during the solution process, the hydrolysis of Thiourea is promoted even during the same time, thereby inhibiting the formation of the intermediate products developed in the reaction pathway and decreasing the pH of the solution. As a result, it is suggested that the efficiency of the CdS/CIGSSe solar cell is increased because the ratio of the S element in the CdS thin film increases and the proportion of the O element decreases. This is a very simple and effective approach to control the S/O ratio of the CdS thin film by the CBD process without artificially controlling the process temperature, solution pH or concentration.

Key words: CIGSSe, CBD, CdS, UV light

Subscript

CIGSSe : Cu(In,Ga)(S,Se)₂

CBD : chemical bath deposition

UV : ultraviolet

1. 서론

Cu(In,Ga)(S,Se)₂ (CIGSSe)를 기반으로 하는 박막 태양 전지는 약 20% 이상의 에너지 변환효율을 가진다¹⁻³). CIGSSe 태양 전지에 사용되는 가장 일반적인 완충층은 Chemical bath deposition (CBD) 법으로 성장시킨 CdS이다⁴⁻⁶). CBD 공정을 이용한 CdS 완충층 성장은 주로 room light 조건에서 용액의 pH 조절을 위한 알칼리성 암모니아, S 공급원으로서 thiourea (TU), 그리고 카드뮴 이온이 포함된 용액 내에서 복잡한 반응경로를 따라 이루어진다⁷). 통상의 CBD 반응이 이루어지는 room light 조건은

형광등을 사용하는 환경이다. 형광등에서는 UV가 일부 방출되는데 이는 CBD 반응에 영향을 줄 우려가 있다. 왜냐하면 가시광선에 비해 큰 에너지를 가진 UV는 반응의 열적 평형상태를 변화시키지는 않지만 물질의 화학적 상태를 변화시켜 반응경로를 변화시킬 수 있기 때문이다. 황화 주석 박막을 합성하는 동안 UV light를 조사해주면 박막이 보다 균일하게 증착될 뿐만 아니라 광학적 특성도 향상된다는 연구결과가 보고된 바 있다⁸). 그러나 CdS 박막을 CBD 공정으로 증착할 때 UV light 조사 효과에 대한 연구는 보고되지 않았으며, 그러므로 CBD-CdS 공정 중 UV light 조사가 미치는 영향에 대한 연구가 필요하다.

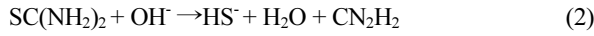
한편, CBD-CdS의 주요 반응은 금속 착화물을 분해하여 CdS와 같은 원하는 화합물을 만드는 반응이다. 이러한 CBD-CdS의 주요 반응 메커니즘을 Hodes가 ion by ion mechanism, cluster mechanism, complex decomposition cluster mechanism, 그리고 complex decomposition ion-by-ion mechanism 등의 네 가지로 제안하였다⁸⁻⁹).

Ion by ion 메커니즘은 가장 기본적인 것으로 다음의 반응식으로 나타난다.

*Corresponding author: cwjeon@ynu.ac.kr



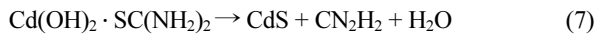
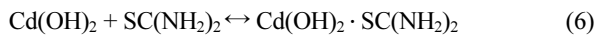
[Cd²⁺][S²⁻]가 CdS의 용해도 곱을 초과 할 때 CdS는 고체상으로 석출되고, 이 때 황화물 음이온은 thiourea (TU)의 가수 분해 반응식 (2)와 (3)에서 얻어진다.



Cluster mechanism은 수산화 카드뮴과 황화물 이온이 반응하여 CdS를 얻는 반응식 (4), (5)로 나타난다.

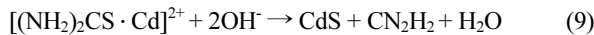
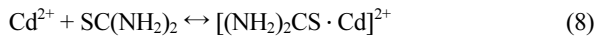


Complex decomposition cluster mechanism은 Cd(OH)₂ · SC(NH₂)₂와 같은 카드뮴 황화물 복합체를 얻는 반응을 기반으로 한다.



반응식 (6)에서 형성된 복합체는 기판에서 고상의 CdS가 부착하게 되면 반응식 (7)처럼 분해된다.

Complex decomposition ion-by-ion mechanism 은 카드뮴 이온과 TU가 합쳐진 이온 복합체 양이온이 수산화 이온과 결합함으로써 C-S 결합이 파괴되어 가수분해 되고 CdS가 형성된다. 이 메커니즘에 대한 반응식 (8), (9)에 잘 나타나있다.



이와 같은 네 가지 주요 반응 메커니즘은 동시다발적으로 발생한다. 공통점은 황화물 이온과 카드뮴 이온이 반응하여 CdS를 형성할 때 수산화물 이온과 카드뮴 이온의 반응이 일어나 Cd(OH)₂를 형성한다는 것이다. CdS의 K_{SP} (Solubility product)는 1 X 10⁻²⁸이고, Cd(OH)₂의 K_{SP}는 2 X 10⁻¹⁴로 CdS의 용해도 곱이 더 작지만 통상 Cd(OH)₂가 완충층 내에 잔류한다. 이 경우, CdS 완충층의 산소 함량이 증가하게 되면 CdS/CIGSSe 계면에서의 전도 밴드 오프셋에 영향을 미치므로 Cd(OH)₂의 생성은 지양되어야 한다¹⁰. Cd(OH)₂는 수산화 이온과 카드뮴 이온의

결합으로 형성되는데, TU의 가수분해를 촉진하여 황 이온을 증가시킨다면, CdS가 형성되는 반응이 우세하므로 Cd(OH)₂의 생성은 줄어들게 될 것이다. 따라서 TU가 가수분해될 때 필요한 활성화 에너지를 낮춰줄 수 있는 촉진제가 필요하다. 그러므로 CBD 용액의 온도, PH, 농도의 변화 없이 앞서 언급한 UV light가 가진 에너지를 이용해 충분히 TU의 가수 분해를 촉진시킬 수 있을 것이라 여겨진다. 이러한 관점에서 우리는 CBD 반응에 더 효과적인 제어를 위해 공정 중 UV light 사용으로 공정 시스템을 수정하지 않고도 표준 CBD 용액에서도 더 효과적인 결과를 낼 수 있는 방법을 제안하고자 한다.

2. 실험방법

CBD-CdS 용액 공정에 사용된 용액은 0.0015 M의 cadmium sulfide (CdSO₄), 3M의 암모니아(NH₄OH), 0.005 M의 thiourea (SC(NH₂)₂)로 구성되어 있다. Fig. 1은 이 연구에서 사용한 UV-CBD 공정장치의 개략도이다. 항온조를 이용해 온도를 80°C로 유지시키며 이중 비커에 상온의 용액을 넣어주고 마그네틱 바를 이용해 일정한 속도로 교반시킨 상태에서 흡수층 샘플이 고정된 홀더를 용액 속에 넣어준다. 이 때 사용한 흡수층은 스퍼터링 증착된 CuInGa 프리커서 박막을 H₂Se와 H₂S 기체 분위기에서 순차적으로 열처리하여 얻어진 CIGSSe이다¹¹.

이 때 샘플A의 경우 실험장치 주변의 전등을 모두 끈 채로 CBD 공정을 진행해준다. 샘플 B의 경우 용액의 온도가 45°C에 도달하면 8 W 출력의 365 nm UV light를 CBD bath에 쬐어주며 일정 시간 동안 유지한다. 반응이 종료되면 CIGSSe 흡수층이 담긴 샘플 홀더를 빼내 깨끗한 증류수에서 overflow 시켜주고 건조시킨 후 200°C 오븐에서 annealing 해준다. CBD로 CdS 완충층을 증착하고 난 후 모든 샘플에 동일하게 투명전극과 그리드전극을 형성시켜 태양전지 소자를 완성하였다. 투명전극은 스퍼터링 공정으로 증착된 80 nm 두께의 intrinsic ZnO (i-ZnO)와 250 nm 두께의 (Ga, Al) doped ZnO로 구성된다. 그리드 전극

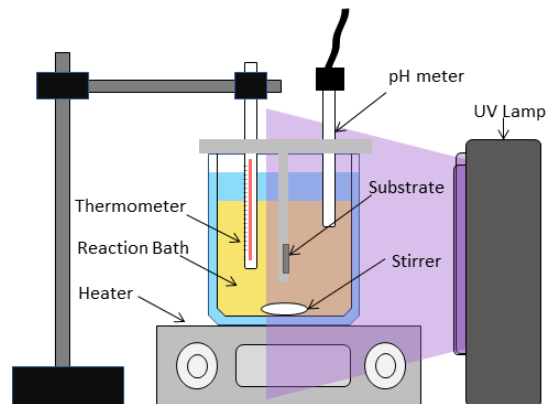


Fig. 1. Schematic of UV-CBD process equipment used in this study

은 전자빔증발법으로 증착된 Al/Ag 층으로 이루어졌다. 박막의 표면 조성 및 깊이에 따른 원소 분포도를 파악하기 위하여 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)를 사용하였고, 태양전지 성능 비교를 위하여 전류-전압(I-V) 측정, 캐패시턴스-전압(C-V) 측정, 양자 효율(QE) 측정을 수행하였다. 소자들의 전류-전압 특성은 25°C에서 AMG1.5 스펙트럼을 가진 Solar Simulator로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Table 1에 샘플A와 B의 최고 효율 소자의 태양전지 성능 파라미터를 정리하였으며, 해당 소자들의 전류-전압 곡선을 Fig. 2에 나타내었다. 365 nm UV light를 조사한 소자의 short-circuit density (Jsc)는 34.72 mA/cm²로 UV light를 조사하지 않은 소자의 전류 밀도인 34.73 mA/cm²과 비슷하다. Fill factor (FF)의 경우 68.84%로서 UV light를 조사하지 않은 소자의FF 값인 66.51% 보다 높게 나타났다. 이 특성은 효율에서도 드러난다. 365 nm UV light의 sample B는 14.15%, 그리고 UV light를 조사하지 않은 sample A는 13.74%로 가장 낮았다. 즉, UV light를 CBD-CdS 공정 중에 사용하여 박막을 증착시켰을 경우 FF, 효율이 개선됨을 확인할 수 있다.

Fig. 3은 소자 A와 B에 대한 도핑농도 프로파일 및 외부양자

Table 1. Current-voltage measurements of the highest-efficiency devices in CBD-CdS process with and without 365 nm UV light

Sample ID	A	B
UV light	no UV	365 nm UV
Voc (V)	0.595	0.592
Jsc (mA/cm ²)	34.73	34.72
FF (%)	66.51	68.84
Eff (%)	13.74	14.15
A	1.53	1.25
Rs (ohmcm ²)	2.30	1.97
Rsh (ohmcm ²)	7154	3029

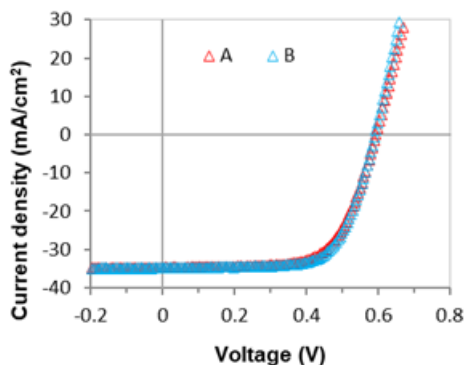


Fig. 2. I-V curves for samples A and B

효율 (EQE)를 측정한 결과로서, 두 가지 소자에 있어서 뚜렷한 차이는 나타나지 않았다. 즉, UV조사효과는 CdS 버퍼층에 국한되며 흡수층의 물성을 바꾸지는 않는다.

CBD 증착 메커니즘에 따르면, CdS와 버퍼층을 형성할 때 넣어 주는 TU의 가수분해 반응은 반드시 필요하다. TU의 가수분해 반응으로 형성되는 황화물 음이온이 카드뮴 양이온과 결합하여 버퍼층을 형성하기 때문이다. 따라서 TU의 가수분해 정도에 따라 박막 성장속도가 달라질 수 있다. 본 연구에서 도입한 UV 광조사는 TU의 가수분해 반응 활성화시키는 것으로 기대되었다. 즉, 적절한 에너지를 가진 광자를 사용하여 화학 반응을 통제해본 것이다¹²⁾. 따라서 다음과 같은 가설을 세울 수 있다. UV light를 조사하여 CBD 실험을 진행하게 되면, TU의 가수분해 반응이 촉진되어 용액 중에 박막을 형성하기에 충분한 황화물 음이온이 생성되어 같은 시간 동안 증착 하였을 때 더 빠르고 좋은 버퍼층을 얻을 수 있다는 것이다. 그러므로 UV light를 조사하여 TU의 가수분해 반응이 촉진 된다면 용액 속의 황화물 이온의 농도는 높아질 것이고 이러한 환경에서 성장한 박막의 원소 비율에서도 S의 비율은 상대적으로 증가할 것이다. 이를 증명하기 위해 실험내용에 소개된 두 가지 조건으로 CdS 박막을 quartz 기판에 증착하여 witness sample을 제조하고, XPS depth profile 분석을 수행하였다.

먼저, CdS 단일막은 XPS 원소 분석 결과를 평균적으로 나타낸 Table 2에서 볼 수 있듯이 대체로 7~8%의 낮은 산소 농도를 가지며 황과카드뮴 원소의 비율이 높게 나타났다. 특히 공정 중

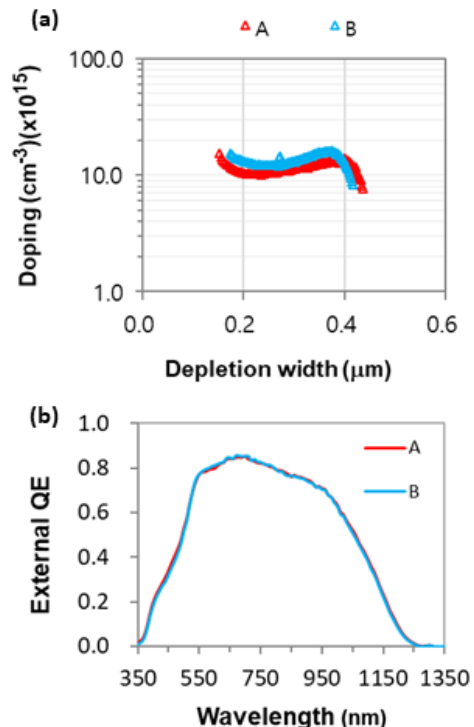


Fig. 3. (a) The doping profile extracted from the 1/C²-V curve and (b) external quantum efficiency of samples A and B

Table 2. Average composition ratio of constituent elements of CdS thin film according to UV light during CBD-CdS process

Sample ID	A	B
UV light	no UV	365 nm UV
Cd (at %)	44.882	45.284
O (at %)	8.603	7.590
S (at %)	46.515	47.126
S/(S+O)	0.844	0.862

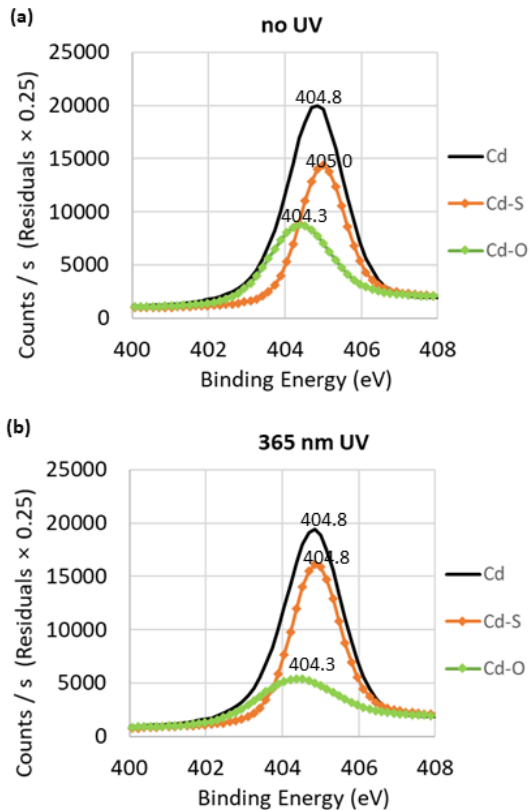


Fig. 4. XPS Cd3d_{5/2} core level spectra measured (Cd) and fitted (Cd-S, Cd-O) for CdS thin films deposited under (a) no UV and (b) 365 nm UV

365 nm UV light를 조사한 B의 경우 황의 평균 비율이 UV를 조사하지 않은 A에 비해 높게 나왔다. XPS 원소 분석 결과를 비교해 보면 공정 중 UV light를 조사하면 산소의 비율은 감소하고 황 원소 비율은 증가한다는 것을 알 수 있다.

Fig. 4는 CdS 박막의 중간 깊이에서 얻은 XPS 스펙트럼 중 Cd(3d) peak을 분해하여 비교한 결과이다. 화학적 공정을 통해 증착된 Cd-S에서 Cd(3d_{5/2})의 결합에너지는 405.0 ± 0.2 eV로 알려져있다¹³⁻¹⁶. 405.0 ± 0.2 eV에 해당하는 Cd-S peak를 비교해본 결과 공정 중 365 nm UV light를 쬐여준 샘플의 Cd-S peak이 더욱 높게 나왔다. 반면, Cd-OH 혹은 Cd-O의 Cd(3d_{5/2})의 결합에너지는 404.5 ± 0.2 eV이다¹⁴⁻¹⁶. 404.5 ± 0.2 eV 부근의 Cd-OH 혹은 Cd-O의 peak를 비교해본 결과 Cd-S peak와 반대로 UV를 쬐여주지 않은 샘플에서 peak가 높게 나왔다. 반응 메

커니즘 상 Cd(OH)₂의 생성이 억제된 것으로 판단된다. 이는 pH 결과로도 확인할 수 있다.

CBD-CdS 용액을 제조한 후 pH를 측정한 결과, 용액 공정 중 365 nm UV light를 사용했을 때 pH는 11.12로 나타났다. 공정 중 UV를 조사하지 않은 용액의 pH 값은 11.28로 공정 중 UV를 조사했을 때 pH가 낮게 나온다는 것을 알 수 있다. 이는 공정 중 UV light를 조사했을 때 Cd(OH)₂의 생성을 억제한다는 XPS 분석 결과와도 일치한다.

4. 결론

이 논문에서는 CBD 공정 중에 UV light를 조사하여 CdS 버퍼층을 CIGSSe 흡수층에 증착 시켰을 때 특성에 대해 보고한다. 화학적 습식 공정 중 UV light를 조사하게 되면 같은 농도와 동일한 공정 온도 조건에도 불구하고 CBD 용액 속 TU의 활성화 에너지를 낮춤으로써 가수분해를 촉진시킨다. 가수분해가 촉진되면 Cd(OH)₂와 같은 중간 반응물의 생성이 억제된다. 이는 UV light를 조사한 CBD-CdS 용액을 증착시킨 단일막의 XPS 분석 결과 Cd-O 결합 peak가 낮고, Cd-S 결합 peak가 높게 나왔으며, 용액의 pH값이 낮게 나온 결과를 통해 확인할 수 있다.

후 기

본 연구는 산업통상자원부(MOTIE)와 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(No. 2016 3010012310). 본 연구는 산업통상자원부(MOTIE)와 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(No. 20183020010970).

References

- Krause, M., Nikolaeva, A., Jackson, P., Hariskos, D., Witte, W., Abou-Ras, D., "Microscopic materials properties of a high-efficiency Cu(In,Ga)Se₂ solar cell - a case study," 2018 IEEE 7th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC) (A Joint Conference of 45th IEEE PVSC, 28th PVSEC & 34th EU PVSEC), pp. 3873-3874, 2018.
- Wu, J. L., Hirai, Y., Kato, T., Sugimoto, H., Bermudez, V., "Record Efficiency for Thin-Film Polycrystalline Solar Cells Up to 22.9% Achieved by Cs-Treated Cu(In,Ga)(Se,S)₂," IEEE J. Photovoltaics, Vol. 9, No. 1, pp. 325-330, 2019.
- Solar Frontier, <http://www.solar-frontier.com/eng/index.html> (accessed Dec. 20, 2017).
- Friedlmeier, T. M., Jackson, P., Bauer, A., Hariskos, D., Kiowski, O., Menner, R., Wuerz, R., Powalla, M., "High-efficiency Cu(In,Ga)Se₂ solar cells," Thin Solid Films, Vol. 633,

- No. 1, pp. 13-17, 2017.
- Friedlmeier, T. M., Jackson, P., Bauer, A., Hariskos, D., Kiowski, O., Wuerz, R., Powalla, M., "Improved Photocurrent in Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells: From 20.8% to 21.7% Efficiency with CdS Buffer and 21.0% Cd-Free" *IEEE J. Photovoltaics*, Vol. 5, No. 5, pp. 1487-1491, 2015
 - Green, M. A., Hishikawa, Y., Dunlop, E. D., Levi, D. H., Hohl-Ebinger, J., Ho-Baillie, A. W. Y., "Solar cell efficiency tables (version 52)," *Progress in Photovoltaics*, Vol. 26, No. 7, pp. 427-436, 2018
 - Ragina, A. J., Murali, K. V., Preetha, K. C., Deepa, K., Remadevi, T. L., "UV irradiated wet chemical deposition and characterization of nanostructured tin sulfide thin films," *J. Mater. Sci.: Mater Electron*, Vol. 23, No. 12, pp. 2264-2271, 2012.
 - O'Brien, P., McAleese, J., "Developing an understanding of the processes controlling the chemical bath deposition of ZnS and CdS," *J. Mater. Chem*, Vol. 8, No. 11, pp. 2309-2314, 1998.
 - Hodes, G., *Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films*, CRC Press, 1970.
 - Hariskos, D., Menner, R., Jackson, P., Paetel, S., Witte, W., Wischmann, W., Powalla, M., Bürkert, L., Kolb, T., Oertel, M., Dimmler, B., Fuchs, B., "New reaction kinetics for a high-rate chemical bath deposition of the Zn(S,O) buffer layer for Cu(In,Ga)Se₂-based solar cells," *Progress in Photovoltaics*, Vol. 20, No. 5, pp. 534-542, 2012.
 - Niki, S., Contreras, M., Repins, I., Powalla, M., Kushiya, K., Ishizuka, S., Matsubara, K., "CIGS absorbers and processes," *Progress in Photovoltaics*, Vol. 18, pp. 453-466, 2010.
 - Kobayashi, T., Kao, Z. J. L., Nakada, T., "Temperature dependent current-voltage and admittance spectroscopy on heat-light soaking effects of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with ALD-Zn(O,S) and CBD-ZnS(O,OH) buffer layers," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, Vol. 143, pp. 159-167, 2015.
 - Han, J. F., Liao, C., Cha, L. M., Jiang, T., Xie, H. M., Zhao, K., Besland, M. P., "TEM and XPS studies on CdS/CIGS interfaces," *J. Phys. Chem. Solids*, Vol. 75, No. 12, pp. 1279-1283, 2014.
 - Stove, M., Katerski, A., "XPS and XRD study of photoconductive CdS films obtained by a chemical bath deposition process," *J. Mater. Chem.*, Vol. 6, No. 3, pp. 377-380, 1996.
 - Bhide, V. G., Salkalachen, S., Rastog, A. C., Rao, C. N. R., Hegde, M. S., "Depth profile composition studies of thin film CdS:Cu₂S solar cells using XPS and AES," *J. Phys. D*, Vol. 14, No. 9, pp. 1647-1656, 1981.
 - Agostinelli, E., Battistoni, C., Fiorani, D., Mattogno, G., Nogues, M., "An XPS study of the electronic structure of the Zn_xCd_{1-x}Cr₂X₄(X = S, Se) spinel system," *J. Phys. Chem. Solids*, Vol. 50, No. 3, pp. 269-272, 1988.