

## 태양전지용 CdS 박막의 구조적 및 광학적 특성에 미치는 반응용액의 pH 영향

이재형<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> 성균관대학교 정보통신공학부

### Effects of pH of Reaction Solution on the Structural and Optical Properties of CdS Thin Films for Solar Cell Applications

Jae-Hyeong Lee<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> School of Information & Communication Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

(Received May 12, 2011; Revised July 24, 2011; Accepted July 24, 2011)

**Abstract:** In this paper, CdS thin films, which were widely used window layer of the CdTe and the Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin film solar cell, were grown by chemical bath deposition, and effects of pH of reaction solution on the structural and optical properties were investigated. For pH<10.5, as the pH of reaction solution was higher, the deposition rate of CdS films was increased by improving ion-by-ion reaction in the substrate surface and the crystallinity of the films was improved. However, when the pH was higher than 10.5, the deposition rate was decreased because of smaller Cd<sup>2+</sup> ion concentration in the reaction solution. Also, the crystallinity of the films were deteriorated. The CdS films deposited at lower pH showed poor optical transmittance due to adsorbed colloidal particles, while the transmittance was improved for higher pH.

**Keywords:** CdS (Cadmium sulfide), Chemical bath deposition, Structural property, Optical properties, Solar cell

#### 1. 서 론

이종접합 태양전지에서 광투과층으로 가장 널리 사용되는 물질은 가시광 영역에서의 높은 광투과율과 낮은 전기적인 저항을 가져야 하는데, CdS의 경우 에너지 밴드 갭이 2.42 eV 정도로써 광흡수층에서 흡수되어지는 빛의 파장 영역을 통과시키고, 적절한 제작 조건 하에서 비교적 낮은 비저항을 보이기 때문에 CdTe [1] 혹은 Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> [2] 태양전지의 광투과층으로 널리 사용되고 있다.

이러한 CdS 박막의 제조 방법으로는 진공증착법

(vacuum evaporation) [3], 스퍼터링법 (sputtering) [4], 전착법 (electrodeposition) [5], 스프레이 열분해법 (spray pyrolysis) [6], CBD (chemical bath deposition)법 [7-11] 등이 있는데, 이중 CBD법은 저가로써 경제성이 뛰어나고, 박막의 대면적화를 이룰 수 있으며, 광 특성에 대한 제어가 용이하다.

한편, CBD법에 의해 CdS 박막을 제조할 경우, 반응용액 내에서의 증가된 homogeneous한 반응은 기관에 분말상의 CdS를 흡착시켜 밀착성이 나빠며, 광투과도가 좋지 못한 막을 생성시킨다. 따라서 광투과층으로 우수한 특성을 갖는 박막을 제조하기 위해서는 용액 내에서의 균일한 반응 (homogeneous reaction)을 최소화시키고 기관표면에서의 불균일한 반응

a. Corresponding author; jhlee69@skku.edu

(heterogeneous reaction)이 최대가 되도록 해야 하는데, 불균일한 반응은 주로 느린 반응에서 촉진되므로 CdS의 형성속도를 느리게 하는 조건변화, 즉 카드뮴염(cadmium salt)와 thiourea의 농도를 낮추거나, 암모니아(ammonia)와 암모늄염(ammonium salt)의 농도를 높이거나, 또는 반응온도를 낮춰 균일한 반응을 억제시켜야 한다. 특히, 반응용액의 pH는 박막의 특성을 크게 좌우하는 조건으로 우수한 품질의 CdS 박막을 제조하기 위해서는 정밀한 제어가 필요하다.

본 연구에서는 CBD법에 의해 태양전지의 광투과층으로 사용되는 CdS 박막을 제작하고, 반응용액 내의 pH 변화에 따른 구조적 특성을 조사하였다.

## 2. 실험 방법

CBD법에 의한 CdS 박막을 증착시킬 기판으로는 corning 7,059 glass와 ITO (indium tin oxide)가 스퍼터링법으로 200 nm 두께로 증착된 유리 기판을 아세톤 및 메탄올, 탈이온수를 이용하여 세척한 후 질소 가스로 건조하여 사용하였다. 카드뮴(cadmium) 및 황(sulfur) 이온 공급원으로는 각각 카드뮴 아세테이트(cadmium acetate,  $Cd(CH_3COO)_2$ )와 thiourea( $(NH_2)_2CS$ )를 사용하였고, complexing agent 및 pH 조절제로는 암모니아(ammonia,  $NH_3$ )를 사용하였으며, 용액 내의 급격한 반응에 의한 많은 침전물 생성을 억제하기 위해 버퍼 용액으로 암모늄 아세테이트(ammonium acetate,  $NH_4Ac$ )를 사용하였다. 이때 카드뮴 아세테이트 및 thiourea의 농도는 0.025 M, 암모늄 아세테이트의 농도는 0.1 M로 고정시키고, 암모니아를 이용하여 반응용액의 pH를 9.5에서 11.4로 변화시켜가며 시편을 제조하였다. CdS 박막 증착을 위해 먼저 적당량의 탈이온수가 들어있는 반응용기에 세척된 기판을 지지시킨 후 impeller로 교반하면서 카드뮴 아세테이트, 암모니아, 암모늄 아세테이트 순으로 반응용액을 넣어준다. 반응용기내의 온도를 water bath 내에 설치된 히터를 이용하여 75°C로 조절한 후 thiourea( $(NH_2)_2CS$ )를 넣는다. 이때부터를 반응시간으로 정하였고 증착된 막의 두께를 측정하여 CdS 박막의 증착속도를 계산하였다.

제조한 박막의 두께는 surface profiler ( $\alpha$ -step, Tencor 500)를 이용하여 측정하였으며, 결정구조를 조사하기 위해 X-선 회절검사(Rigaku Co., Rotaflex Ru-200, Japan)를 하였다. 박막의 미세구조와 결정립 크기는 SEM (scanning electron microscope, Stereoscan

440, Leica Cambridge Ltd., England)으로 관찰하였다.

파장에 따른 광투과율은 UV-Visible spectrophotometer (UNICAM, Philips, U.S.A.)를 이용하여 기판에 수직인 방향으로 광을 입사시켜 측정하였다. 이때의 파장범위는 300~900 nm로 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

CBD법에서 cadmium complex (ammonia, cyanide, or triethanolamine)과 organic sulfidizing agent (thiourea or thioacetamide)는 용액 내에 매우 낮은 농도의  $Cd^{2+}$ 와  $S^{2-}$  이온을 제공한다. 용액 내의 Cd와 S의 이온 농도 곱이 CdS의 용해도곱(실온에서  $1.4 \times 10^{-29}$ )보다 클 때 화학적 반응이 일어나 CdS가 침전된다. 증착과 관련된 여러 반응과 실온에서의 평형상태 상수는 다음과 같다.

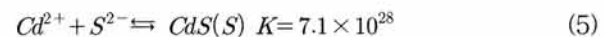
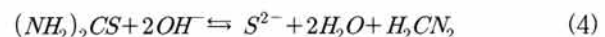
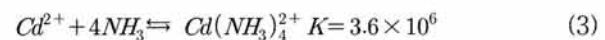
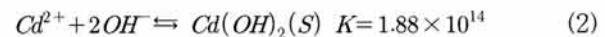
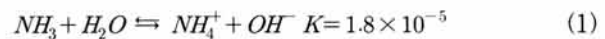


그림 1은 반응 온도 75°C, 카드뮴 아세테이트 및 thiourea,  $NH_4Ac$ 의 농도를 각각 0.025 M, 0.05 M, 0.1 M로 고정시키고, 반응 용액의 pH를 9.5~11.4로 변화시켰을 때의 CdS 박막의 성장속도를 나타낸 것이다. 이때 반응용액의 pH는 암모니아의 양을 조절하여 변화시킬 수 있었으나, pH 11 이상의 경우, 암모니아의 양을 크게 늘려도 용액의 pH는 별로 증가하지 않았다. 더욱이 버퍼로 사용된  $NH_4Ac$ 를 넣지 않아도 pH 11 이상에서는 용액 내에 생성된 cadmium hydroxide( $Cd(OH)_2$ )가 암모니아에 의해 재 분해되어 thiourea를 넣기 전 용액의 색깔이 투명하였다. 그림으로부터 pH가 10.5 까지는 반응용액의 pH가 증가함에 따라 CdS 박막의 성장률이 증가하나, 10.5 이상의 경우 오히려 pH에 따라 증착률이 감소함을 알 수 있다. pH가 9.5인 경우 pH를 조절하기 위해 첨가된 암모니아의 대부분은 반응식 (1)에 의해 가수 분해되어 ammonium radical( $NH_4^+$ )과 hydroxyl radical( $OH^-$ )을 형성한다. 생성된  $OH^-$  이온은 cadmium complex

( $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ) 형성에 참여하지 않으므로 이들의 대부분은 반응식 (2)에 의해 용액 내에서 균일 반응 (homogeneous reaction)을 촉진시키는 cadmium hydroxide( $\text{Cd}(\text{OH})_2$ )를 생성시킨다. 따라서 pH 9.5인 경우, CdS의 대부분은 thiourea의 첨가에 따라 용액 내에서의 급격한 반응으로 인해 침전되며, 그 결과 기판 표면에서의 CdS 박막 성장률이 낮아진다. 그러나 pH를 증가시키기 위해 첨가된 암모니아 양을 늘리면  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 와 함께 반응식 (3)에 의해  $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  이온의 양도 증가한다. 반응식 (1)과 (3)에서 알 수 있듯이 반응 (1)보다 (3)이 더욱 우선적으로 일어나며, pH 증가를 위해 첨가된 암모니아는 반응식 (1)과 (2)에 의해  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 를 형성시키기 보다 반응식 (3)에 의해  $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  이온을 더 많이 생성시킨다.  $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 는 반응 (3)에 의해 용액 내에  $\text{Cd}^{2+}$  이온을 천천히 공급함으로써 용액 내에서의 균일 반응을 억제시키고, 기판에서의 불균일 반응 (heterogeneous reaction)을 증가시킨다. 따라서 기판에서의 ion-by-ion 성장이 촉진되어 막의 최종 두께를 증가시키고, 성장률을 높인다. 한편, pH가 10.5 이상인 영역에서는 pH를 증가시키기 위해서는 10.5 이하의 영역에서보다 훨씬 많은 암모니아가 첨가된다. 그 결과 보다 많은 tetraamminecadmium complex 이온( $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ )이 생성되고, 이로 인해 용액내의  $\text{Cd}^{2+}$  이온의 농도를 크게 감소하여 기판에서의 CdS의 증착률이 낮아진다. Dhere 등 [12]은 버퍼 없이 성장된 CdS 막의 경우, pH 11까지 pH가 증가함에 따라 증착률 증가하지만, pH 11이상에서는 훨씬 낮아지며, buffer가 사용된 경우, pH 증가에 따라 증착률이 감소한다고 보고하였다. 또한 buffer가 사용되었을 때 대부분의  $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  이온은 암모늄염 (ammonium salt)에 의해 제공되며, pH를 조절하기 위해 첨가된 ammonium hydroxide( $\text{NH}_4\text{OH}$ )에 의한 것은 무시되어 용액의 pH 증가에 따라  $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  이온의 양은 크게 증가하지 않는다고 보고하였다. 이러한 pH의 증가는 주로 용액 내에서의 균일 반응을 촉진시키는  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 의 양을 증가시키고, 이로 인해 반응용액 내의  $\text{Cd}^{2+}$  이온의 농도가 감소되어 기판 표면에서의 CdS 성장률이 낮아진다고 설명하였다. 그러나 실제 실험결과, pH 증가에 따라 용액 내의 균일 반응에 의해 생성되는 CdS 미립자의 양은 오히려 감소함을 관찰할 수 있었다. 본 연구에서는 pH 조절제로  $\text{NH}_4\text{OH}$  대신  $\text{NH}_3$ 를 사용하였고, 따라서 pH 증가에 따른 증착 속도의 감소는 용액 내에서의  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  보다는  $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$

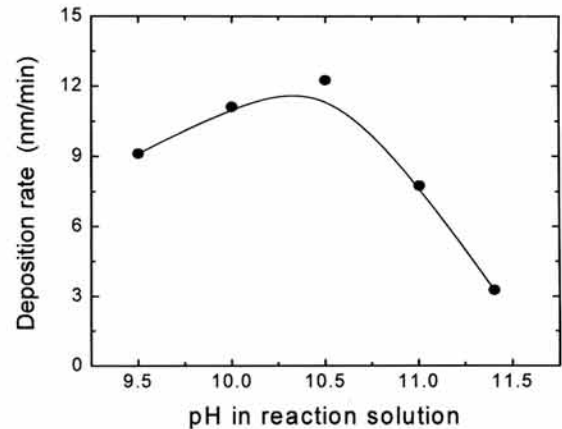


Fig. 1. Deposition rate of CdS films as a function of pH of reaction solution.

의 양이 많아짐에 따라  $\text{Cd}^{2+}$  이온의 양이 감소하여 반응속도가 감소하기 때문으로 생각된다.

그림 2와 3은 반응용액의 pH 변화에 따른 유리 기판 및 ITO 기판에 증착시킨 CdS 박막의 XRD 결과를 나타낸 것이다. 먼저 pH 9.5의 경우, CdS에 대응하는 어떠한 피크도 관찰되지 않았는데, 이것은 앞서 언급했듯이 용액 내에서의 급격한 반응으로 인해 생성된 콜로이드 미립자들이 기판에 흡착되어 결정성이 나빠지기 때문이다. 반응용액의 pH가 증가함에 따라 CdS의 육방정계상 (hexagonal phase)의 (002)면 또는 입방정계상 (cubic phase)의 (111)면에 대응하는 피크가 관찰되며, 이것은 기판에서의 ion-by-ion 성장에 의해 박막의 결정성이 향상됨을 의미한다. 그러나 pH 11에서는 (002)면 또는 (111)면의 피크 세기가 감소하고, 또한 육방정계상의 (110), (112) 또는 입방정계상의 (220), (311)면에 대응하는 피크가 관찰되었다. 이러한 결과로부터 용액의 pH가 증가함에 따라 육방정계상의 (002)면 또는 입방정계상의 (111)면의 우선방위가 감소하며, 여러 면 방향으로의 결정성장이 이루어짐을 알 수 있다. 한편, pH 11.4의 경우, pH 9.5에서와 유사하게 CdS에 관련된 어떠한 피크도 관찰되지 않았는데, 이것은 반응용액 내의  $\text{Cd}^{2+}$  이온이 크게 감소하여 기판 표면에서의 핵 생성이 어려워지고, 그 결과 균일한 막이 형성되지 못했기 때문으로 생각된다. ITO 기판 위에 증착된 CdS막의 XRD 패턴은 그림 3에서 볼 수 있듯이 유리 기판에 증착된 CdS 막과 비슷한 결과를 나타내었다. 따라서 CdS 막의 결정구조는 기판의 종류에 큰 영향을 받지 않음을 알 수 있었다.

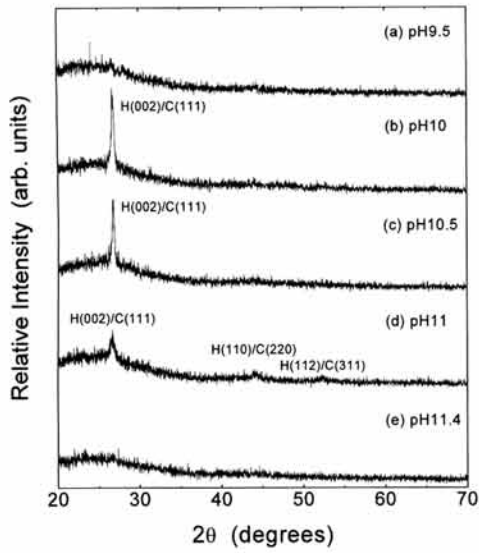


Fig. 2. XRD patterns of CdS films deposited on glass substrate deposited at different pH of reaction solution.

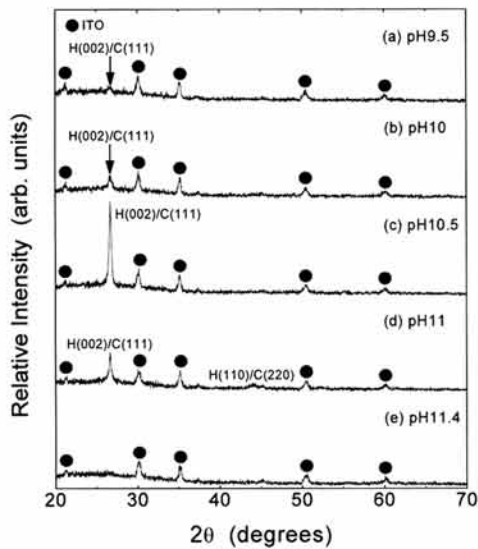


Fig. 3. XRD patterns of CdS films deposited on ITO/glass substrate deposited at different pH of reaction solution.

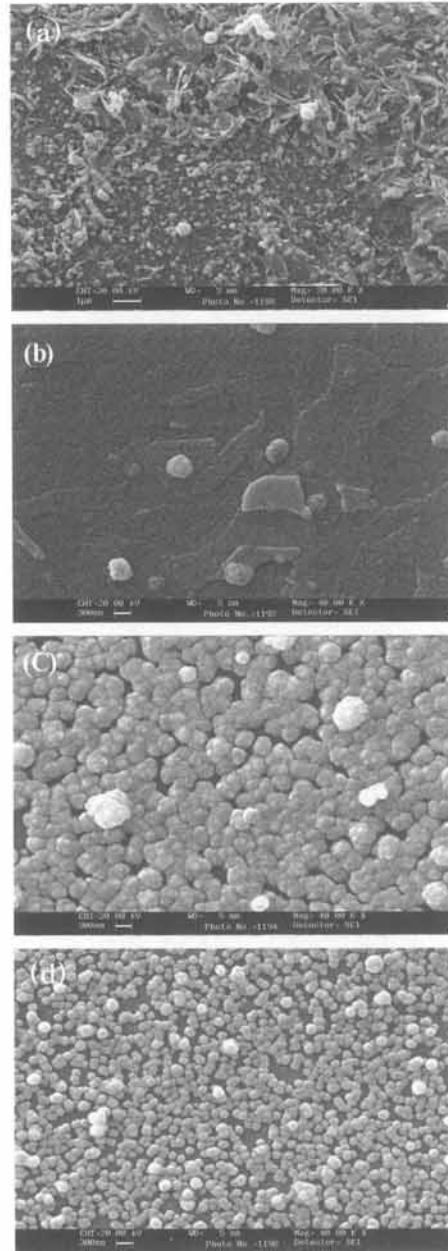


Fig. 4. SEM micrographs of CdS films deposited on glass substrate at different pH of reaction solution: (a) pH: 9.5, (b) pH: 10, (c) pH: 11, (d) pH: 11.4.

그림 4와 5는 반응용액의 pH 변화에 따른 유리 기판 및 ITO 기판 위에 증착된 CdS 박막의 SEM 분석 결과이다. 그림으로부터 반응용액의 pH에 따라 CdS 박막의 미세구조는 큰 차이가 있음을 관찰할 수 있다. pH가 9.5인 경우, 입자들의 형태가 무질서한 분말 형태의 미세구조를 나타내는데, 용액 내에서의 급격한

반응으로 인해 기판에서보다 용액 내에서 CdS 핵들이 성장하고, 이것이 콜로이드 미립자 형태로 성장하여 기판에 흡착된 것으로 생각된다. 그러나 pH를 증가시키기 위해 보다 많은 암모니아를 첨가함에 따라 CdS 막은 그림 4(b)에서와 같이 균일하면서 매우 조밀한 미세구조를 갖게 된다.

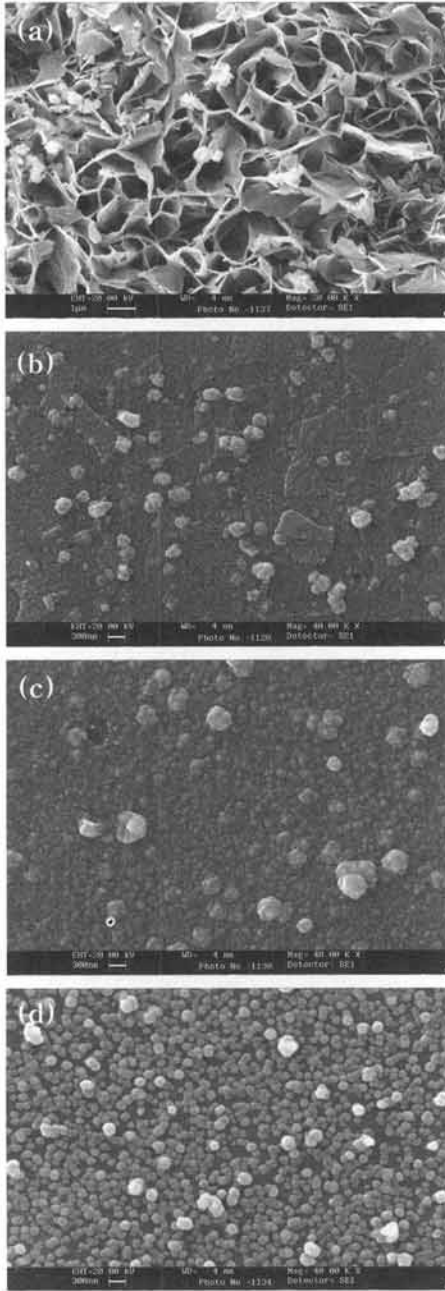


Fig. 5. SEM micrographs of CdS films deposited on ITO/glass substrate at different pH of reaction solution: (a) pH: 9.5, (b) pH: 10, (c) pH: 11, (d) pH: 11.4.

그 이유는 암모니아 양이 많아짐에 따라 용액 내에  $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  이온이 보다 많이 생성되고, 이러한  $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  이온은 기판에서의 불균일한 반응을 촉진시키므로 기판에 형성된 CdS 핵들이 기판에서  $\text{Cd}^{2+}$  이온과  $\text{S}^{2-}$  이온을 차례로 흡착하여 성장하기 때문이다.

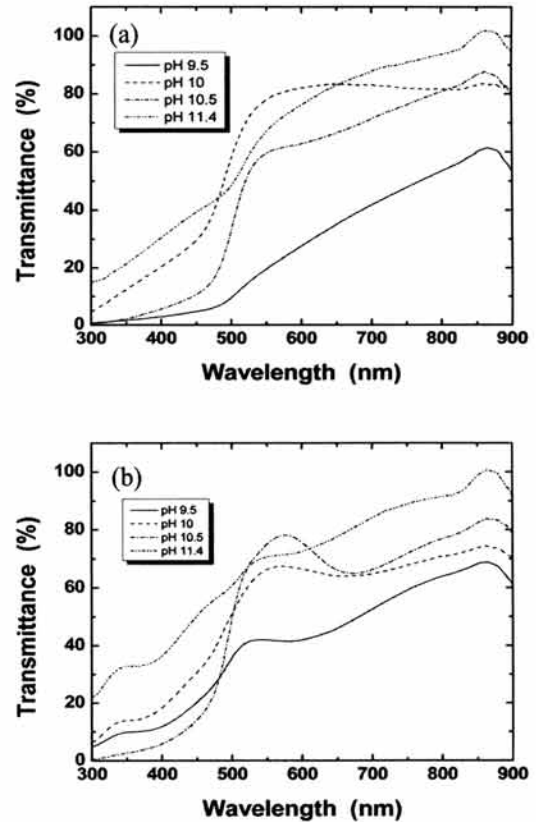


Fig. 6. Optical transmittance of CdS films deposited at different pH: (a) glass substrate, (b) ITO/glass substrate.

용액의 pH를 증가시키기 위해 암모니아를 더욱 첨가함에 따라  $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  이온으로 부터 CdS 형성에 필요한  $\text{Cd}^{2+}$  이온의 공급이 느려지고, 핵생성 자리의 수가 감소하여 그림 4(c)에서와 같이 입자의 크기가 증가하며, 박막 내부에는 공공 (void)이 형성된다. 한편, 과량의 암모니아 첨가 시 용액 내에서의  $\text{Cd}^{2+}$  이온의 수가 크게 감소하고 기판에서의 핵생성이 어려워져 그림 4(d)에서와 같이 입자 크기도 감소하고 균일하지 못한 미세구조를 나타내게 된다. ITO가 코팅된 유리 기판을 사용한 경우, 그림 5에서와 같이 유리 기판에서와 유사한 미세구조의 변화가 나타났지만, pH 11인 경우 유리 기판에서와는 달리 균일한 미세구조가 관찰된다. 유리 기판을 사용한 경우, 부드러운 기판 표면 위에서 핵생성과 용액 내에서 생성된 CdS 핵의 흡착이 어렵지만, 상대적으로 거친 표면을 갖는 ITO/glass 기판에서는 유리 기판보다 많은 핵생성 자리가 존재하므로 균일하게 막이 성장된다.

그림 6은 유리 및 ITO 코팅된 기판 위에 증착한

CdS 박막의 반응용액의 pH 변화에 따른 광투과율을 나타낸 것이다. CBD 법에서 핵생성은 용액 내에서 균일하게, 기판에서 불균일하게 일어날 수 있다. 용액 내에서의 핵생성이 빨리 일어나는 조건(낮은 pH)에서는 용액 내에서 CdS 핵들이 성장하고 이것이 콜로이드 입자 형태로 성장하여 기판에 흡착하여 그림에서와 같이 낮은 광투과율을 나타낸다. 반응용액의 pH가 증가함에 따라 광투과율은 향상되는데 기판에서의 핵생성이 빨리 일어나는 조건(높은 pH)에서는 기판에 형성된 CdS 핵이 기판 위에서  $Cd^{2+}$  이온과  $S^{2-}$  이온을 차례로 흡착하여 성장하기 때문에 균일하면서 연속적인 형태의 막을 얻을 수 있으며 따라서 광투과율도 증가하게 된다.

#### 4. 결론

이종접합 태양전지의 광투과층으로 사용되는 CdS 박막을 chemical bath deposition으로 제조하고, 반응용액의 pH에 따른 구조적, 광학적 물성 변화를 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

CdS 박막의 결정구조와 미세구조는 기판의 종류에 큰 변화 없이 pH 10.5 까지는 반응용액의 pH가 증가함에 따라 기판에서의 ion-by-ion 성장이 촉진되어 CdS 박막의 성장률이 증가하며, 결정성이 향상되고 균일하면서 매우 조밀한 미세구조를 가졌다. 그러나 pH 10.5 이상의 경우 CdS 형성에 필요한  $Cd^{2+}$  이온의 공급이 느려져 pH에 따라 증착률이 감소하였다. 또한 핵생성 위치 수가 감소하여 입자의 크기가 증가하였고 박막 내부에는 공공이 형성되었다. 한편, 과량의 암모니아 첨가 시 용액 내에서의  $Cd^{2+}$  이온의 수가 크게 감소하고 기판에서의 핵생성이 어려워져 입자 크기도 감소하고 균일하지 못한 미세구조를 나타내었다. 또한 낮은 pH에서는 박막 표면에 흡착된 미립자들로 인해 낮은 광투과율을 나타내었으나 반응용액의 pH가 높아짐에 따라 광투과율은 향상되었다.

#### 감사의 글

이 논문은 2011년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (No. 2011-0003018).

#### REFERENCES

- [1] X. Wu, J. C. Keane, R. G. Dhere, C. DeHart, D. S. Albin, A. Duda, T. A. Gessert, S. Asher, D. H. Levi, and P. Sheldon, *Proc. 17th European Photovoltaic Solar Energy Conf.* (Munich, Germany, 2001) p. 995.
- [2] Repins, M. A. Contreras, B. Egaas, C. DeHart, J. Schart, C. L. Perkins, B. To, and R. Noufi, *Prog. Photovoltaics*, 16, 235 (2008).
- [3] J. H. Lee, *J. KIEEME*, 21, 620 (2008).
- [4] J. H. Lee and D. J. Lee, *Thin Solid Films*, 515, 6055 (2007).
- [5] J. Nishino, S. Chatani, Y. Uotani, and Y. Nosaka, *J. Electroanal. Chem.*, 473, 217 (1999).
- [6] K. Ravichandran and P. Philominathan, *Sol. Energy*, 82, 1062 (2008).
- [7] H. Khallaf, G. Chai, O. Lupan, C. Lee, S. Park, and A. Schulte, *Appl. Surf. Sci.*, 255, 4129 (2009).
- [8] M. Karimi, M. Rabiee, F. Moztarzadeh, M. Tahriri, and M. Bodaghi, *Current Appl. Phys.*, 9, 1263 (2009).
- [9] H. Moualkia, S. Hariach, and M. S. Aida, *Thin Solid Films*, 518, 1259 (2009).
- [10] N. S. Kozhevnikova, A. A. Rempel, F. Hergert, and A. Magerl, *Thin Solid Films*, 517, 2586 (2009).
- [11] J. H. Lee, *Thin Solid Films*, 515, 6089 (2007).
- [12] N. G. Dhere, D. L. Waterhouse, *Proc. 23rd IEEE Photovoltaic Specialists Conf.* (Louisville, KY, USA, 1993) p. 566.