

# Chemical Bath Deposition법에 의한 Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S 박막의 제조 및 특성에 관한 연구

## Growth and Properties of Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S Films Prepared by Chemical Bath Deposition for Photovoltaic Devices

송우창\*, 이재형\*, 김정호\*, 박용관\*, 양계준\*\*, 유명식\*\*\*

(Woo-Chang Song\*, Jae-Hyung Lee\*, Jeong-Ho Kim\*, Yong-Kwan Park\*, Kea-Joon Yang\*\*, Yeong-Sik Yoo\*\*\*)

### Abstract

Structural, optical and electrical properties of Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S films deposited by chemical bath deposition(CBD), which is a very attractive method for low-cost and large-area solar cells, are presented. Especially, in order to control more effectively the zinc component of the films, zinc acetate, which was used as the zinc source, was added in the reaction solution after preheating the reaction solution and the pH of the reaction solution decreased with increasing the concentration of zinc acetate. The films prepared after preheating and pH control had larger zinc component and higher optical band gap. The crystal structures of Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S films was a wurtzite type with a preferential orientation of the (002) plane and the lattice constants of the films changed from the value for CdS to those for ZnS with increasing the mole ratio of the zinc acetate. The minimum lattice mismatch between Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S and CdTe were 2.7% at the mole ratio of (ZnAc<sub>2</sub>)/(CdAc<sub>2</sub>+ZnAc<sub>2</sub>)=0.4. As the more zinc substituted for Cd in the films, the optical transmittance improved, while the absorption edge shifted toward a shorter wavelength. The photoconductivity of the films was higher than the dark conductivity, while the ratio of those increased with increasing the mole ratio of zinc acetate.

**Key Words** : cadmium zinc sulfide(CdZnS), cadmium sulfide(CdS), Chemical Bath Deposition(CBD), solar cell, window layer

### 1. 서 론

II-VI족 화합물 반도체는 모두 직접천이형 에너지대(energy band) 구조를 가지고 있고, 여러 가지 방법으로 비교적 쉽게 막이 제조되기 때문에 박막 태양전지용 재료로 널리 사용되고 있다. 이 가운데 CdS는 Andirovich 등이[1] CdS/CdTe 구조의 태양

전지를 발표한 이래, CdTe와 CuInSe<sub>2</sub>의 접합에 필요한 창층 재료로서 가장 적합한 것으로 평가받고 있다. 그러나, 광흡수층인 CdTe 및 CuInSe<sub>2</sub>와 CdS 사이의 격자상수 부정합(mismatch)과 열팽창 계수의 차이는 캐리어의 재결합 중심이 되는 계면상태를 생성시키고, 둘 사이의 전자 친화력 차이는 전도대의 불연속성(conduction band discontinuity)을 야기시켜[2] 결국 전지의 효율을 저하시킨다. Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S(0 ≤ x ≤ 1) 박막은 zinc 조성(x)을 조절함으로써 이러한 격자 부정합 및 전자친화력의 차이를 줄일 수 있고, 광투과층의 밴드갭(band gap)을 증가시킬 수 있어 태양전지의 개방회로 전압(open circuit voltage) 및 단락회로 전류(short circuit current)를 향상시킬 수

\* : 성균관대학교 전기전자 및 컴퓨터공학부  
(수원시 장안구 천천동 300, Fax : 031-290-7159,  
E-mail : swc8384@hanmail.net)

\*\* : 충주대학교 전자공학과

\*\*\* : 여주대학 전기과

2000년 6월 1일 접수, 2001년 1월 26일 심사완료

있다.[3,4]

이러한 다결정  $Cd_{1-x}Zn_xS$  박막은 진공증착법,[5,6] r.f. sputtering,[7] CBD(chemical bath deposition), [8,9] electrodeposition,[10] spray pyrolysis[11] 등과 같은 여러 방법들에 의해 제조되어 왔는데, 이 가운데 CBD법은 박막 제조가 용이할 뿐만 아니라 저렴한 가격으로 대면적의 지상전력용 태양전지를 제작할 수 있고, 재현성 또한 우수하여 최근 고효율 태양전지 제조에 있어 가장 좋은 방법으로 알려지고 있다. 그러나 CBD법에 의해  $Cd_{1-x}Zn_xS$  박막을 제조할 경우 반응 용액 내의  $Zn^{2+}$  이온의 생성율이  $Cd^{2+}$  이온보다 훨씬 작기 때문에 박막 내 zinc 조성을 조절하기가 어렵다는 문제점이 있다. Padam 등은[8]  $Zn^{2+}$  이온의 생성을 촉진시키기 위해 반응용액에 complex agent로서 암모니아(ammonia) 뿐만 아니라 triethanol -amine을 첨가하였고, Dona 등도[9] 같은 이유로 hydrozine hydrate 용액을 첨가하여  $Cd_{1-x}Zn_xS$  박막을 제조하였다.

본 연구에서는 CBD법에 의한  $Cd_{1-x}Zn_xS$  박막 제조 시 효과적인 zinc 치환을 위해 다른 용액의 첨가 없이 zinc 공급원인 zinc acetate 용액을 예열(preheating)하고, 반응 용액의 pH를 조절하였다. 이러한 방법으로 태양전지의 창층으로 사용되어질  $Cd_{1-x}Zn_xS$  박막을 제조하고, cadmium acetate에 대한 zinc acetate의 농도 비에 따른 박막의 물성 변화를 조사하였다.

## 2. 실험

$Cd_{1-x}Zn_xS$  박막을 제조하기 위한 기판으로는 Corning 7059 유리를 세제액으로 세척한 후 건조하여 사용하였다. Cadmium과 zinc, sulfur 공급원으로 각각 cadmium acetate ( $Cd(CH_3COO)_2$ ,  $Cd(Ac)_2$ ), zinc acetate ( $Zn(CH_3COO)_2$ ,  $Zn(Ac)_2$ ), thiourea ( $(NH_2)_2CS$ )를 사용하였고, complexing agent 및 pH 조절제로는 ammonia( $NH_3$ )를 사용하였다. 또한 용액 내의 급격한 반응에 의한 많은 침전물 생성을 억제하기 위해 버퍼(buffer)로 ammonium acetate ( $NH_4CH_3COO$ ,  $NH_4Ac$ )를 사용하였고, 비저항을 감소시키기 위한 불순물 소스로는 boric acid( $H_3BO_3$ )를 사용하였다.[12,13] 한편, 반응용액 내에  $Zn^{2+}$  이온이  $Cd^{2+}$  이온보다 적게 생성되는 점을 고려하여  $Zn^{2+}$  이온의 생성을 촉진시키기 위해  $Cd_{1-x}Zn_xS$  박막 제조 시  $Zn(Ac)_2$ 를 반응온도인  $75^\circ C$ 로 예열(preheating)시켰다. 또한 반응속도를 증가시키기 위해 complexing agent로 사용한 ammonia의 양을  $Zn(Ac)_2$  농도에 따라 변화시켜 반응용액 내의 pH를

표 1. CBD법에 의한  $Cd_{1-x}Zn_xS$  박막의 제조조건.

Table 1. Deposition conditions of CBD process for  $Cd_{1-x}Zn_xS$  films.

Deposition parameter	Condition
Reaction temperature	$75^\circ C$
Cadmium acetate	0~0.025M
Zinc acetate	0~0.025M
Thiourea	0.05M
pH in solution	9.5~11.5
Ammonium acetate	0~0.2M
$H_3BO_3/CdAc_2$ mole ratio	0.01
Reaction time	10~200min

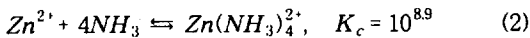
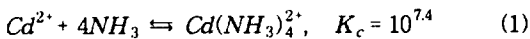
조절하였다. 반응용기 내의 온도는 반응조(reaction bath) 내에 설치된 heater를 이용하여  $75^\circ C$ 로 유지시켰고, 반응시간을 조절하여 약 3000Å 두께의  $Cd_{1-x}Zn_xS$  막을 제조하였다. 표 1은 CBD법에 의한  $Cd_{1-x}Zn_xS$  박막 제조에 사용된 조건을 나타낸 것이다.

제조한  $Cd_{1-x}Zn_xS$  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 박막의 광투과율은 UV-Visible spectrophotometer (UNICAM, Philips, U.S.A.)를 이용하여 기판에 수직인 방향으로 광을 입사시켜 측정하였다. 이 때의 파장범위는 300~900nm로 조절하였다. 제조한 박막의 암 및 광 상태에서의 비저항은 4 point probe 방법으로 측정하였다. 광 상태에서의 비저항은 광원인 halogen lamp로부터 시편에 조사되는 빛의 세기를 photometer (Newport, 1815-C)를 이용하여  $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 로 조절한 후 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

광흡수층인 CdTe와의 격자 부정합과 전자 친화력 차이를 줄이고, 태양전지 효율을 향상시키기 위하여 광투과층으로 사용될  $Cd_{1-x}Zn_xS$  박막을 CBD법에 의해 제조하였다. 이때 박막 내의 zinc 첨가량을 조절하기 위하여 반응 용액에 첨가되는  $Cd(Ac)_2$ 와  $Zn(Ac)_2$  용액의 몰비( $x_{\text{bath}}$ )를 변화시켰다.  $Zn(Ac)_2$ 를

첨가함에 따라 반응용액의 색깔은 CdS의 진한 오렌지색에서 점차 밝은 노란 색으로 변화하지만 시편 색깔은 큰 변화를 관찰할 수 없었다. 특히, ZnS의 경우 반응시간을 오래하여도 균일하면서 두꺼운 박막을 제조하기는 어려웠다. 그림 1은 예열 및 pH의 변화 없이 제조한 Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S 박막의 zinc 첨가량에 따른 광투과율을 나타낸 것이다. Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S 박막 성장 시 zinc가 cadmium과 효과적으로 치환되면 광투과율 곡선에서 흡수단(absorption edge)이 박막 내 zinc 조성(x)이 커짐에 따라 CdS에서 ZnS의 밴드갭에 해당하는 보다 짧은 파장 쪽으로 이동한다. 그러나 그림 1의 광투과율 곡선에서 Zn(Ac)<sub>2</sub> 몰비(x<sub>bath</sub>) 증가에 따른 Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S 박막의 광투과율은 CdS 보다 증가하나 흡수단의 이동은 거의 관찰되지 않았다. 이러한 결과로부터 Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S 박막 내의 zinc 치환이 적절히 이루어지지 않았음을 알 수 있다. CBD 법에 의해 제조한 Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S 박막의 zinc 조성은 반응용액 내의 Cd<sup>2+</sup> 이온과 Zn<sup>2+</sup> 이온의 농도에 의해 조절된다. 이러한 Cd<sup>2+</sup> 이온과 Zn<sup>2+</sup> 이온은 반응용액 내에 형성된 cadmium과 zinc complex 이온의 해리에 의해 공급되며, 반응식 (1)과 (2)에서 알 수 있듯이 cadmium complex 이온 (Cd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup>)의 해리 상수가 zinc complex 이온 (Zn(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup>)의 해리 상수보다 크므로 일정 조건에서 반응용액 내에 공급되는 Cd<sup>2+</sup> 이온이 Zn<sup>2+</sup> 이온보다 훨씬 많음을 알 수 있다. 이것은 반응용액 내에서 Cd(Ac)<sub>2</sub>와 Zn(Ac)<sub>2</sub>의 반응 속도의 큰 차이를 의미하며, 따라서 기존의 제조 조건으로는 Cd(Ac)<sub>2</sub>와 Zn(Ac)<sub>2</sub>의 몰비를 조절하여 원하는 조성비를 갖는 Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S 박막을 얻기가 용이하지 않음을 알 수 있다.



본 연구에서는 Zn<sup>2+</sup> 이온의 생성을 촉진시키는 방법으로 반응 전에 Zn(Ac)<sub>2</sub>를 반응온도인 75°C로 예열(preheating)하였다. 또한 반응속도를 증가시키기 위해 complexing agent인 ammonia의 양을 줄여 반응용액 내의 pH를 조절하였다. 그림 2는 기존의 제조 조건으로 성장시킨 Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S 박막과 예열 및 반응용액의 pH를 조절하여 성장시킨 Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S 박막의 광투과율 곡선으로부터 계산된  $(\alpha \cdot h\nu)^2 - h\nu$  plot이다. 이때, 증착 방법에 따른 박막의 특성 파악을 위해서 Cd(Ac)<sub>2</sub>와 Zn(Ac)<sub>2</sub>의 몰비는 6:4로 고정하여 Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S 박막을 제조하였다. 직접 밴드갭 천이(direct interband transition)가 허용되는 결정 내

에서의 흡수계수는 밴드갭(E<sub>g</sub>)보다 큰 에너지 영역에서  $(h\nu)^{-1}(h\nu - E_g)^{1/2}$ 에 비례한다.[7] 따라서  $h\nu$ 에 따른  $(\alpha \cdot h\nu)^2$ 의 그래프의 직선부분에서 광에너지 축( $h\nu$ )으로의 외삽에 의해 밴드갭(E<sub>g</sub>)을 구할 수 있다. 기존 제조 조건으로 성장시킨 Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S 박막의 밴드갭은 2.35 eV이었으나, 본 연구에서 시도한 방법으로 제조한 경우 밴드갭은 2.5 eV로 증가함을

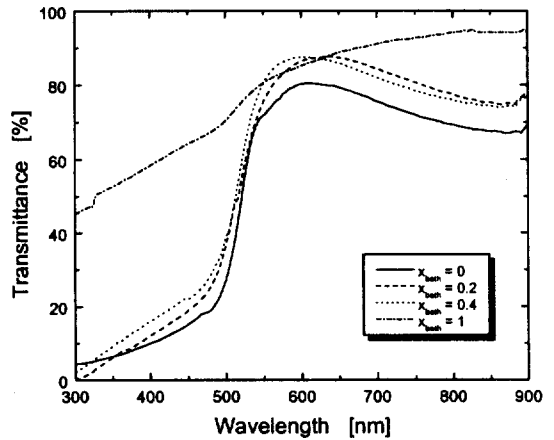


그림 1. 예열 및 pH의 변화 없이 제조한 Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S 박막의 광투과율.

Fig. 1. Transmittance of Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S thin films deposited without preheating and pH variation.

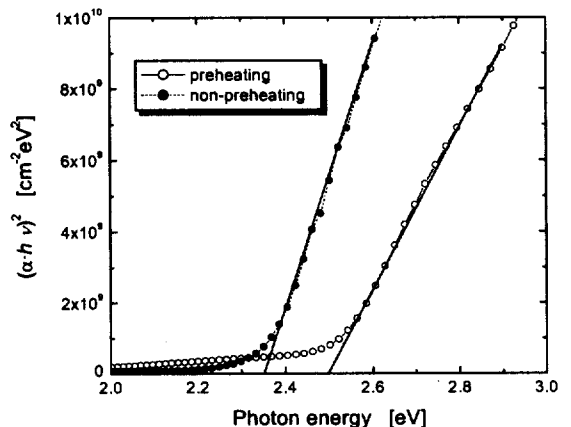


그림 2. 예열 및 pH 변화에 따른 Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S 박막의 밴드갭.

Fig. 2. Effect of the preheating and the pH variation on the optical bandgap of Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S thin films.

볼 수 있다. 따라서 반응 전  $Zn(Ac)_2$ 의 예열과 ammonia 첨가량을 감소시켜 제조한 경우에  $Cd_{1-x}Zn_xS$  박막 내의 zinc 치환이 보다 더 효과적으로 이루어짐을 알 수 있다.

$Cd_{1-x}Zn_xS$  박막의 반응용액 내의  $Zn(Ac)_2$  몰비에 따른 결정구조를 조사하기 위하여 X-선 회절 검사를 하였고, 그 결과를 그림 3에 나타내었다. X-선 회절 결과에 의하면  $x=0$ 인 CdS 박막의 경우  $2\theta = 26.6^\circ, 43.9^\circ, 52^\circ$  에서 회절 peak이 관찰되었고, 이들은 각각 hexagonal phase의 (002), (110), (112) 면에 대응하는 peak들이다. 또한  $2\theta = 26.6^\circ$  에서 매우 큰 세기의 peak이 관찰되는데, 이것은 제조된 CdS 박막이 hexagonal의 (002)면 방향으로 매우 강한 우선 방위를 가지며 성장했음을 보여준다.  $Cd_{1-x}Zn_xS$  박막은  $x_{bath} < 0.6$ 인 경우 CdS와 유사하게 hexagonal phase의 (002)면에 해당하는 매우 큰 peak이 존재하며, 따라서 기판에 수직인 c축 방향으로 우선 방위를 가지며 성장했음을 알 수 있다. 이러한 wurtzite 구조를 갖는  $Cd_{1-x}Zn_xS$  박막의 (002) 면은 광전 소자에 이용되는  $CuIn_yGa_{1-y}Se_2$ 와  $CuIn(S_2Se_{1-z})$ 와 같은 quaternary chalcopyrite 반도체의 (112)면과 전체 y, z 범위에서 가장 좋은 격자 정합을 이룬다. 따라서 (002) 회절 면의 존재는 이들 물질과의 적절한 p-n 접합 제작이 가능함을 의미한다. 그러나  $Zn(Ac)_2$ 의 몰비가 증가함에 따라 우선 성장 방위에 대응하는 주 peak의 세기가 감소하였고, 그 위치도 high angle 쪽으로 조금씩 이동함을 관찰할 수 있다. 이러한 회절 peak의 high angle 쪽으로의 이동은 (002) 격자상수의 감소를 의미한다. 한편,  $x_{bath} > 0.6$ 인 경우 비정질 물질의 XRD pattern과 유사하게 어떠한 회절 peak도 관찰되지 않았다. Doña 등[9]은 CBD법으로 제조한  $Cd_{1-x}Zn_xS$  박막의 경우 zinc 농도가 증가함에 따라 peak 세기가 감소하여  $x_{bath}=0.8$ 인 경우 peak이 완전히 없어진다고 보고하였다. 그러나 peak 위치는 zinc 농도에 관계없이 hexagonal CdS의 (002) 면에 대응하는 위치에서 변하지 않는다고 보고하였다. Ion-by-ion 형태로 성장되는 CdS와는 달리 ZnS의 경우 cluster-by-cluster 성장 경향이 강하여  $Zn(Ac)_2$ 의 몰비가 증가할수록 반응용액 내의 침전물이 많아지고, 박막의 결정성이 저하됨을 알 수 있다. 특히,  $Zn(Ac)_2$ 의 첨가량이  $Cd(Ac)_2$ 의 첨가량을 초과한 경우에는 반응시간을 오래하여도 일정 두께를 갖는 균일한 박막제조가 불가능하였다.

그림 4는 그림 3의 XRD 결과로부터 Bragg 조건식과 Nelson-Riley 보정식[14]을 이용하여 계산한 격

자상수를  $Zn(Ac)_2$ 의 몰비에 따라 나타낸 것이다. 격자상수 a, c가 반응용액 내의  $Zn(Ac)_2$ 의 몰비가 증가함에 따라 CdS의  $a=4.18\text{\AA}$ ,  $c=6.75\text{\AA}$  에서 점차 감소함을 볼 수 있는데 Padam[8] 과 Agnihotri[11] 등도 이와 유사한 결과를 보고하였다. 그러나  $x_{bath}=0.5$ 인 경우 격자상수가 크게 감소하는데,  $Zn(Ac)_2$ 의 몰비가 0.4일 때까지는 CdS 성장이 ZnS의 성장보다 빨라서  $Cd_{1-x}Zn_xS$  박막의 형성에 CdS

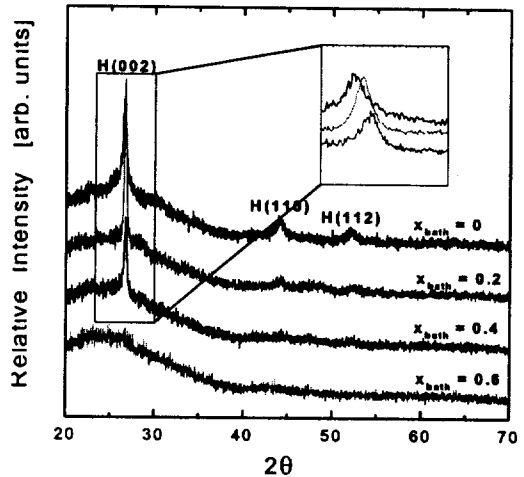


그림 3.  $Zn(Ac)_2$  몰비의 변화에 따른  $Cd_{1-x}Zn_xS$  박막의 X-ray 회절 patterns.

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of  $Cd_{1-x}Zn_xS$  films deposited at different  $x_{bath}$  values.

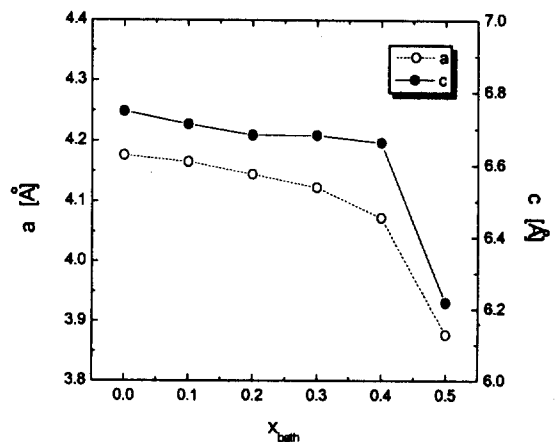


그림 4.  $Zn(Ac)_2$  몰비의 변화에 따른  $Cd_{1-x}Zn_xS$  박막의 격자상수.

Fig. 4. Lattice constant of the  $Cd_{1-x}Zn_xS$  films as a function of  $x_{bath}$ .

의 성향이 강하게 나타나지만,  $Zn(Ac)_2$ 의 몰비가 0.5인 경우에는 ZnS 성장이  $Cd_{1-x}Zn_xS$  박막의 형성에 영향을 미쳐 급격한 격자상수의 감소로 나타난 것으로 생각된다. CdTe와의 격자부정합은 CdTe의 격자상수를 6.482로 계산하였을 때, CdS인 경우의 4.1%에서  $Zn(Ac)_2$ 의 몰비를 0.4로 제조한  $Cd_{1-x}Zn_xS$  박막의 경우 2.7%까지 감소하였다. 따라서,  $Cd_{1-x}Zn_xS$  박막을 창층으로 사용할 경우 태양전지 효율 향상에 도움을 줄 것으로 기대된다.

그림 5는  $Zn(Ac)_2$ 의 몰비에 따른  $Cd_{1-x}Zn_xS$  박막의 SEM 측정 결과를 나타낸 것이다.  $Zn(Ac)_2$ 를 첨가하지 않은 CdS 박막의 경우 그림 5(a)에서 볼 수 있듯이 0.2~0.25 $\mu m$  정도의 입자 크기를 가지며, 균일한 형태로 성장되었음을 알 수 있다.  $Cd_{1-x}Zn_xS$  박막의 경우 그림 5(b)~(d)에서 보듯이  $Zn(Ac)_2$ 의 몰비가 증가함에 따라 입자 크기는 점차 작아지며, 박막 표면에 흡착된 미립자들이 많아짐을 관찰할 수 있다. Padam 등[8]은 용액 성장법으로 제조한 CdS와 ZnS 박막의 결정립 크기는 각각 0.27 $\mu m$ 와 0.2 $\mu m$ 이고,

$x=0.2$ 인  $Cd_{1-x}Zn_xS$  박막의 경우 0.02~0.04 $\mu m$  정도의 입자 크기를 갖는다고 보고하였다. 또한 Doña 등[9]의 보고에 따르면  $Cd_{1-x}Zn_xS$  박막의 표면 구조는 그림 5(a)와 비슷하게 미립자들이 뭉쳐진 구 형태의 cluster가 부드러운 막 표면 위에 형성된 모습을 나타낸다. 태양전지의 창층으로 사용되는  $Cd_{1-x}Zn_xS$  박막의 입자 크기와 표면 형태는 그 위에 증착되는 CdTe 박막의 미세구조 및 입자 크기를 결정할 뿐만 아니라 CdTe와의 계면상태(interface state)를 결정하는 중요한 요인이 된다. 즉,  $Cd_{1-x}Zn_xS$  박막의 입자 크기가 클수록 결정립계의 밀도가 줄어들어 광흡수층인 CdTe 박막 내에서 생성된 캐리어의 재결합 중심이 되는 계면상태의 수가 감소하며, 그 결과 태양전지의 효율이 향상된다. 따라서 본 연구에서 제조한  $Cd_{1-x}Zn_xS$  박막을 태양전지의 창층으로 사용하기 위해서는 열처리 또는  $CdCl_2$  처리후 열처리 등에 의해 입자 크기를 증가시키고, 희석된 acetic acid를 이용한 식각을 통해 표면에 흡착된 미립자를 제거시키는 것이 필요하다.

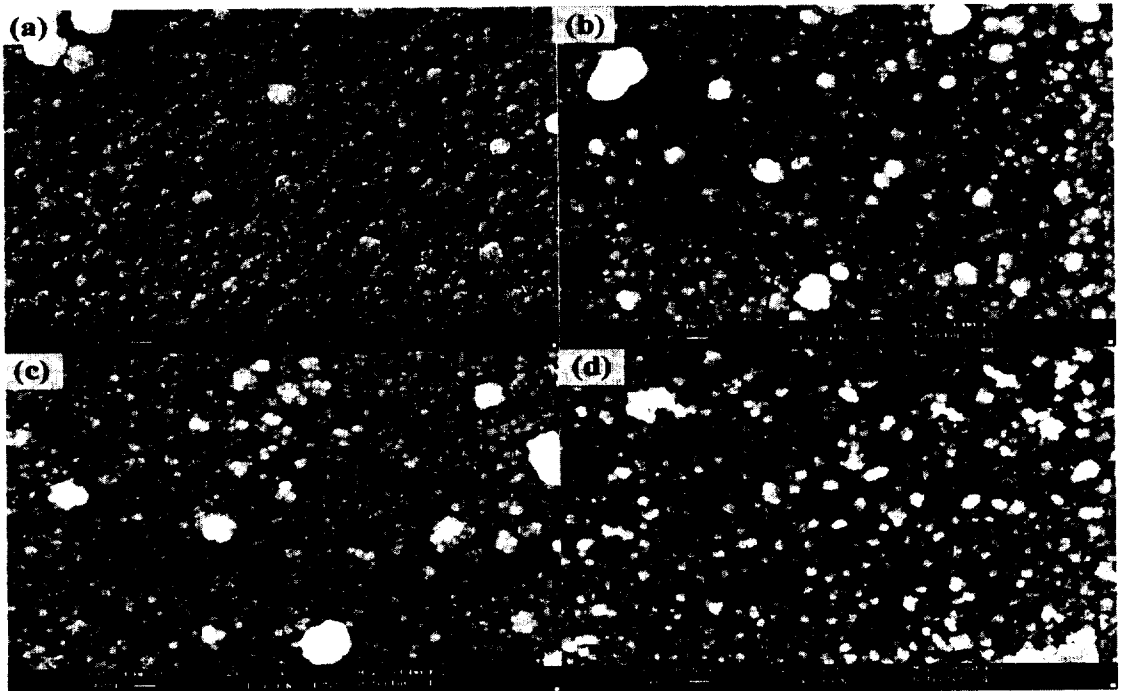


그림 5.  $Zn(Ac)_2$  몰비에 따른  $Cd_{1-x}Zn_xS$  박막의 미세구조 ( $\times 40,000$ )

: (a)  $x_{bath}=0$ , (b)  $x_{bath}=0.2$ , (c)  $x_{bath}=0.4$ , (d)  $x_{bath}=0.6$ .

Fig. 5. SEM micrographs of  $Cd_{1-x}Zn_xS$  films deposited at different  $x_{bath}$  values ( $\times 40,000$ )

: (a)  $x_{bath}=0$ , (b)  $x_{bath}=0.2$ , (c)  $x_{bath}=0.4$ , (d)  $x_{bath}=0.6$ .

표 2. EDS에 의해 측정된  $Cd_{1-x}Zn_xS$  박막의 조성변화.

Table 2. EDS analysis of  $Cd_{1-x}Zn_xS$  films as a function of  $x_{bath}$ .

$x_{bath}$	Cd (at. %)	Zn (at. %)	S (at. %)
0	46.6	-	53.4
0.1	48.0	-	52.0
0.2	44.6	1.0	54.4
0.3	45.8	3.5	50.7
0.4	43.5	6.1	50.4
0.5	41.0	8.5	50.5

CBD법으로 제조한  $Cd_{1-x}Zn_xS$  박막 내의 성분비를 EDS로 분석하였고, 그 결과를 표 2에 나타내었다.  $Zn(Ac)_2$ 의 물비가 증가할수록 박막 내 zinc의 양은 많아지나 첨가된  $Zn(Ac)_2$ 의 물비보다 적은 양이 박막 내에 존재함을 알 수 있다. 이것은 앞서 언급했듯이  $Zn(NH_3)_4^{2+}$  이온의 해리에 의해 공급되는  $Zn^{2+}$  이온의 양이  $Cd(NH_3)_4^{2+}$ 로부터의  $Cd^{2+}$  이온의 양보다 작기 때문인 것으로 생각된다.

그림 6은  $Zn(Ac)_2$ 의 물비를 달리하여 제조한  $Cd_{1-x}Zn_xS$  박막의 광투과율을 나타낸 것이다.  $Zn(Ac)_2$ 의 물비에 관계없이 제조된 모든 시편은 600 nm 이상의 파장영역에서 60% 이상의 광투과율을 나타내었다. 또한  $Zn(Ac)_2$ 의 물비가 커짐에 따라 흡수단은 보다 짧은 파장 쪽으로 이동하였으며, 흡수단 이상의 파장영역에서의 광투과율 역시 증가하였다. 이러한 흡수단의 이동은 제조된  $Cd_{1-x}Zn_xS$  박막의 밴드갭이 증가함을 의미한다.

그림 7은 광투과율 곡선으로부터 구한 밴드갭을 나타낸 것이다.  $Cd_{1-x}Zn_xS$  박막의 밴드갭은  $Zn(Ac)_2$ 의 물비가 커짐에 따라  $x_{bath}=0$ 인 CdS의 2.39eV에서  $x_{bath}=0.5$ 일 경우 2.52eV까지 증가하였으며, 이것은 zinc가 박막 내의 cadmium과 효과적으로 치환되었음을 의미한다. 또한  $x_{bath}$  증가에 따른 CdS 밴드갭의 연속적인 변화는 제조된  $Cd_{1-x}Zn_xS$  박막이 고용체를 형성했음을 나타낸다.

그림 8은  $Zn(Ac)_2$ 의 물비에 따른  $Cd_{1-x}Zn_xS$  박막의 암상태 및 광조사 시의 비저항을 나타낸 것이다. 암상태 비저항은 CdS의 경우 약 10 Ω-cm 정도였으나  $Zn(Ac)_2$ 의 물비가 증가함에 따라 급격히 커져

$x_{bath}=0.5$ 인 경우 약  $7 \times 10^3$  Ω-cm 정도의 값을 나타내었다.  $Cd_{1-x}Zn_xS$  박막 내 zinc 조성에 따른 이러한 비저항의 증가 경향은 다른 방법에 의해 제조된 박막에서도 보고되었다.[15,16] 따라서 비저항의 조성 의존성은  $Cd_{1-x}Zn_xS$  고용체의 기본적인 성질이며, 제조방법에 따라 크게 변화되지 않음을 알 수 있다.

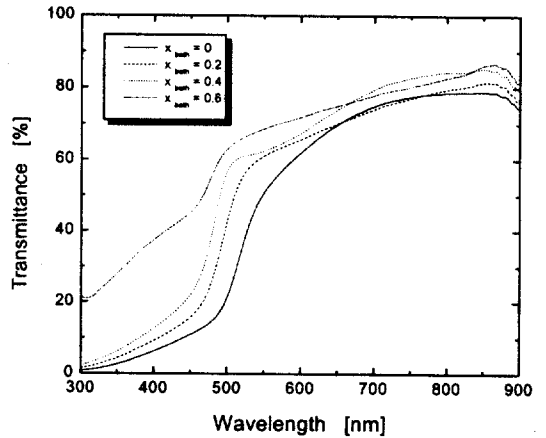


그림 6.  $Zn(Ac)_2$  물비의 변화에 따른  $Cd_{1-x}Zn_xS$  박막의 광투과율. ( $\approx 3,000 \text{ \AA}$ )

Fig. 6. Optical transmittance of  $Cd_{1-x}Zn_xS$  thin films as a function of  $x_{bath}$ . ( $\approx 3,000 \text{ \AA}$ )

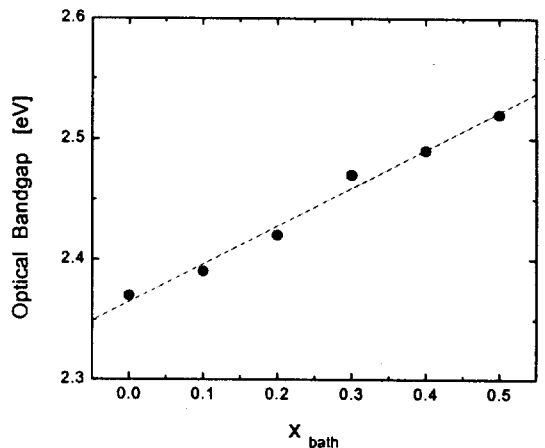


그림 7.  $Zn(Ac)_2$  물비에 따른  $Cd_{1-x}Zn_xS$  박막의 광학적 밴드갭. ( $\approx 3,000 \text{ \AA}$ ).

Fig. 7. Relationship between the optical band gap of  $Cd_{1-x}Zn_xS$  thin films and  $x_{bath}$  values. ( $\approx 3,000 \text{ \AA}$ )

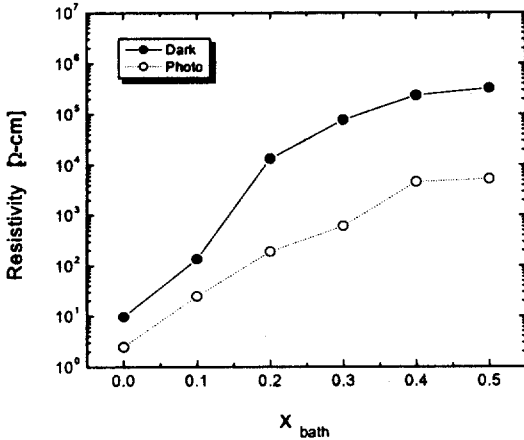


그림 8.  $x_{bath}$  값의 변화에 따른  $Cd_{1-x}Zn_xS$  박막의 비저항.

Fig. 8. Resistivity of  $Cd_{1-x}Zn_xS$  thin films as a function of  $x_{bath}$  values.

한편,  $x_{bath} > 0.5$ 인 경우 비저항이 너무 커서 본 연구에서 사용한 장치로는 측정이 불가능하였다. 광조사시의 비저항은 암상태의 경우와 유사한 경향을 보이나 제조된 모든 시편에서 암상태보다 작은 값을 나타내었으며,  $Zn(Ac)_2$ 의 물비가 증가할수록 광조사시의 전도도와 암상태에서의 전도도의 비가 커짐을 알 수 있다.

#### 4. 결론

태양전지 창층으로 사용될  $Cd_{1-x}Zn_xS$  박막의 효과적인 zinc 조성 제어를 위해 반응 전 zinc acetate의 예열 및 ammonia 첨가량을 감소시켜 제조한 결과  $Cd_{1-x}Zn_xS$  박막의 밴드갭 커지며, zinc 치환이 보다 잘 이루어짐을 알 수 있었다. 한편, CBD법으로 제조한  $Cd_{1-x}Zn_xS$  박막은 hexagonal의 (002)면 방향으로 우선 방위를 가지고 성장하며, zinc acetate의 물비가 증가함에 따라 격자 상수가 감소하여 zinc acetate의 물비가 0.4인 경우 광흡수층인 CdTe와의 격자 부정합은 2.7%로 감소하였다.  $Cd_{1-x}Zn_xS$  막의 가시광 영역에서의 광투과율은 zinc 치환에 따라 향상되고, 광학적 밴드갭 또한 증가하였다. 전기 비저항의 경우 zinc acetate 물비가 증가함에 따라 커지나 광전도도 비는 오히려 향상됨을 알 수 있었다.

따라서 본 연구에서 제조한  $Cd_{1-x}Zn_xS$  박막을 열처리 또는  $CdCl_2$  처리 등과 같은 적절한 후처리에 의해 특성을 개선시킨다면 이를 창층으로 사용한 태

양전지 효율 향상에 기여할 것으로 사료된다.

#### 참고 문헌

- [1] E. I. Andirovich, Y. M. Yuabov, and G. R. Yagudaev, *Sov. Phys. Semicond.*, Vol. 3, p.61, 1969.
- [2] T. L. Chu, and S. S. Chu, *Prog. in Photo-voltaics : Research and Applications*, Vol. 1, p.31-42, 1993.
- [3] A. L. Fahrenbruch, V. Vasilchenko, F. Buch, K. Mitchell, and R. H. Bube, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 25, No. 10, p.605-608, 1974.
- [4] R. A. Mickelsen, W. S. Chen, Y. R. Hsiao, and V. E. Lowe, *IEEE Trans. Electron Devices*, Vol. ED-31, No. 5, p.542-546, 1984.
- [5] L. C. Burton and T. L. Hench, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 29, No. 9, p.612-614, 1976.
- [6] J. H. Lee, H. Y. Lee, Y. K. Park, S. H. Shin, J. H. Shin, G. J. Park, *Trans. KIEE*, Vol. 47, No. 7, p.955-961, 1998.
- [7] K. Yamaguchi and S. Sato, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 23, No. 1, p.126, 1984.
- [8] G. K. Padam, G. L. Malhotra, and S. U. M. Rao, *J. Appl. Phys.*, Vol. 63, No. 3, p.770-774, 1988.
- [9] J. M. Doña, J. Herrero, *Thin Solid Films*, Vol. 268, p.5-12, 1995.
- [10] G. C. Morris and R. Vanderveen, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 26, p.217-228, 1992.
- [11] O. P. Agnihotri and B. K. Gupta, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 18, No. 2, p.317-320, 1979.
- [12] J. H. Lee, H. Y. Lee, Y. K. Park, *Trans. KIEE*, Vol. 48C, No. 8, p.563-569, 1999.
- [13] 이재형, 이호열, 박용관, 신성호, 신재혁, 박광자, *한국전기전자재료학회*, Vol. 12, No.3, p.263-270, 1999.
- [14] B. D. Cullity, *Elements of X-ray diffraction*, Addison-Wesley Pub. company Inc., Chapter 11, 1978.
- [15] D. Bonet, *Phys. Status Solidi*, A11, K135, 1972.
- [16] R. S. Feigelson, N'Diaye, S. Y. Yin and R. Bube, *J. Appl. Phys.* Vol. 48, p.3162, 1977.