



나노복합 태양전지를 위한 CdTe 전착 거동의 순환전류법을 이용한 전기화학적 분석

김성훈^a, 한원근^b, 진홍성^c, 이재호^{a*}

^a홍익대학교 공과대학 신소재 공학과, ^b홍익대학교 공과대학 기초과학과,
^c전남대학교 공과대학 응용수학과

Electrochemical Analysis of CdTe Deposition Using Cyclovoltammetric Method for Hybrid Solar Cell Application

Seong-Hun Kim^a, Wone-Keun Han^b, Hong-Sung Jin^c, Jae-Ho Lee^{a*}

^aDept. of Materials Science & Engineering, Hongik University, Seoul 121-791, Korea

^bDept. of Science, Hongik University, Seoul 121-791, Korea

^cDept. of Applied Mathematics, Chonnam National University, Jeollanam-do 550-749, Korea

(Received October 12, 2009 ; revised October 28, 2009 ; accepted October 30, 2009)

Abstract

The electrodeposition in acidic aqueous electrolyte bath of cadmium telluride on gold electrodes has been studied by electrochemical analysis. Conventional cyclic voltammetry using potentiostat is considered as a reliable method to study electrochemical behavior of electrodeposition of CdTe. In this paper, the mechanism of CdTe deposition and its cyclic voltammetry were studied with the Te ion concentration, temperature, potential, and scan rate. We also investigated surface morphologies using FESEM and atomic composition of Cd and Te using EDS. Atomic composition of Cd and Te were varied with Te ion concentration in the electrolyte.

Keywords: CdTe, Cyclovoltammetry, Electrodeposition, Hybrid solar cell

1. 서 론

한정된 에너지 자원의 고갈과 산업 발전에 따른 환경 오염에 대한 경각심으로 인해 지구내에서 해결할 수 있는 그린에너지에 관한 관심이 날로 높아져가고 있다. 그중에서도 태양광 에너지는 그 부존 자원이 반영구적이며 사용 시에 나오는 부산물이 거의 없기 때문에 매우 훌륭한 에너지원이라고 할 수 있다. 초기에는 전기를 만들기 위한 초기 비용이 높아서 우주선이나 인공위성 등에 이용되었으나 현재에는 태양전지를 집의 지붕이나 벽, 빌딩의 창문으로 응용하여 보조 전원으로 사용하고 있다. 다

양한 태양전지의 재료 중에서 CdTe는 상온에서 1.45 eV 정도의 밴드갭 에너지를 가지는 II-VI족 화합물 반도체로서 태양 빛 스펙트럼과 잘 맞는 이상적인 밴드갭 에너지와 높은 광흡수도 때문에 박막형 태양전지 재료로 널리 이용되어 왔다.¹⁾ 일반적으로 알려져 있는 CdTe의 증착법으로는 근접승화법(close spaced sublimation, CSS)²⁾, chemical spaying, electrodeposition³⁾, screen printing⁴⁾, 화학기상증착법(MOCVD)⁵⁾, sputtering⁶⁾ 등이 이용되고 있다. 본 연구에 사용되는 순환전압전류법(cyclic voltammetry)은 전해조에서 양이온과 음이온이 존재하는 상태에서 전극에 순환 전위를 가하면서 이에 응답하는 전류를 측정하여 전극표면 또는 전극표면 근처에서 일어나는 화학물질의 전기화학 반응의 열역학 및

*Corresponding author. E-mail : jhlee@hongik.ac.kr

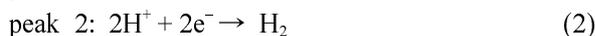
속도론적 특성을 측정하는 분석방법으로 반응 메카니즘을 설명하기 위해 사용되는 분석법이다⁷⁾. 앞에서 간략히 설명한 순환전압전류법으로 CdTe의 반응 메커니즘을 알아보고 각각의 반응이 일어나는 포텐셜에서 도금을 실시하여 반응식과 상응하는 표면 반응에 대하여 알아보았다. 순환전류법을 이용하여 CdTe의 전착 특성을 평가한 결과 순환전류법을 이용하여 동일조성의 CdTe 도금 조건을 확립할 수 있었다.

2. 실험방법

Si wafer (100) 위에 Sputter로 확산방지층인 Ti를 증착하고 우수한 전기전도도를 위해 Cu를 증착시킨 후 Au 층을 증착한다. 전기화학적인 방법을 이용한 CdTe의 합성의 기본적인 반응 메카니즘은 Flat Cell과 EG&G Princeton Applied Research Potentiostat Model 273A을 이용하여 cyclicvoltammetry, polarization plot을 통하여 알아낼 수 있다. 기준전극으로는 Ag/AgCl (KCl 3.5 M)을 사용했으며 상대전극으로는 망형태의 백금전극을 사용하였다. 도금을 하고자 하는 CdTe용액은 산성용액이며 각 이온의 농도에 따른 분석을 위해 Te의 농도는 0.5~5 mM, Cd는 0.05~0.5 M까지 변화시키면서 실험을 진행하였다. 첨가제로 황산을 사용하였으며 전위의 주사 속도는 10~100 mV/s까지 측정해 보았다. 온도는 상온, 40°C, 60°C 세가지로 변화하면서 실험을 하였다. Cd 원으로는 CdSO₄, Te 원으로는 TeO₂를 사용하였다. TeO₂는 산화물이므로 처음 용액을 제조할 때 황산에 TeO₂를 먼저 녹이고 그 다음에 CdSO₄를 순차적으로 녹여서 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3 mM 농도의 TeO₂에 황산을 20 m//l 첨가한 용액의 cyclic voltammogram(CV)을 그림 1에 나타내었다. 전위 스캔의 범위는 1 V에서 -0.7 V(vs. Ag/AgCl)까지이며 전위 주사속도 (scan rate)는 100 mV/s이다. 전류밀도 0을 기준으로 아래 부분이 환원 피크가 그려지며 위쪽으로는 산화 피크가 그려진다. 환원 피크는 크게 2종류가 관찰되었으며 피크 1(-0.3 V vs. Ag/AgCl)과 피크 2(-0.6 V vs. Ag/AgCl)에 대한 반응은 다음과 같다^{9,10)}.



전류밀도 0 위쪽에 위치한 산화피크의 경우 증착

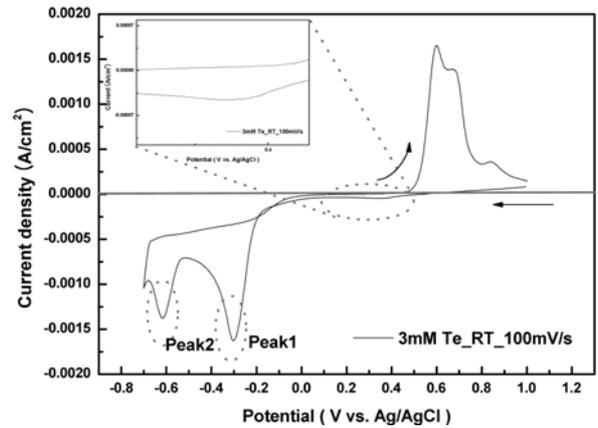


Fig. 1. Cyclic voltammogram in 3 mM Te solution at room temperature. Scan rate is 100 mV/s.

된 Te가 다시 녹아나는 반응이 일어날 때 생기는 것이다. 그리고 0.4 V(vs. Ag/AgCl) 부근에 작은 피크가 하나 관찰되었는데 그에 대한 반응은 다음과 같다.

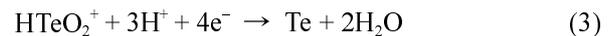


그림 2(a)는 3 mM Te의 polarization curve를 나타낸 것이다. 그래프내의 Te의 rest potential은 0.4 V (vs. Ag/AgCl)인데 이 부근의 포텐셜에서 일어나는 반응을 underpotential deposition (UPD)라고 한다. UPD potential에서 전착이 일어나게 되면 monolayer 만 전착되고 더 이상은 전착되지 않는다⁸⁾. 그림 2(b)와 (c)는 용액의 온도와 Te의 농도에 따른 CV 그래프를 나타낸 것이다. 용액의 온도가 올라가게 되면 피크 근처의 전류가 전체적으로 증가한 것을 볼 수 있다. 그러나 농도가 증가하게 되면 피크 포텐셜에서의 전류가 증가하게 되어 피크 전류 역시 증가하게 된다. 그림 3(a)는 Cd의 농도가 0.05 M일 때 0.5 V에서 -1.0 V까지 전위를 주사하여 그려진 CV 그래프이다. Cd의 반응은 Te에 비하여 단순하여 환원 피크 하나와 산화 피크 하나씩만 존재하며 Cd의 농도가 0.05 M일 때 환원 피크 포텐셜은 -0.8 V에서 형성된다. 각 피크에서 일어나는 반응은 다음과 같다.

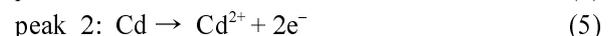
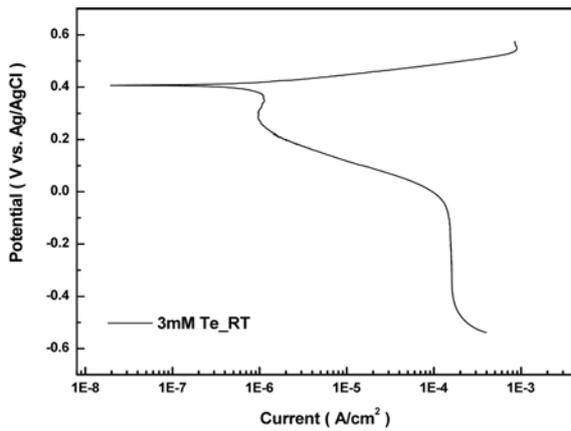
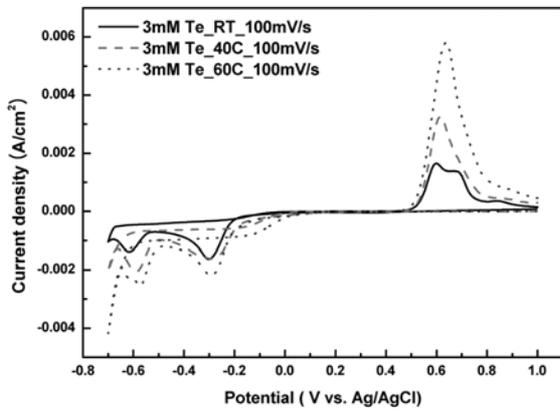


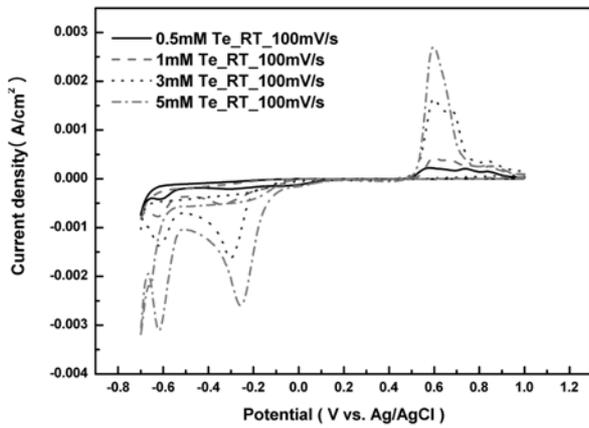
그림 3(b)와 (c)는 Cd 용액의 온도변화와 농도 변화에 따른 CV 그래프를 나타낸 것이다. Cd 역시 Te와 마찬가지로 용액의 온도가 상승하게 되면 반응이 보다 잘 일어나기 때문에 전류가 많이 흐르고 농도가 증가하게 되면 피크전류도 증가하지만 환원 반응이나 산화반응이 일어나는 피크 포텐셜도 같이



(a)



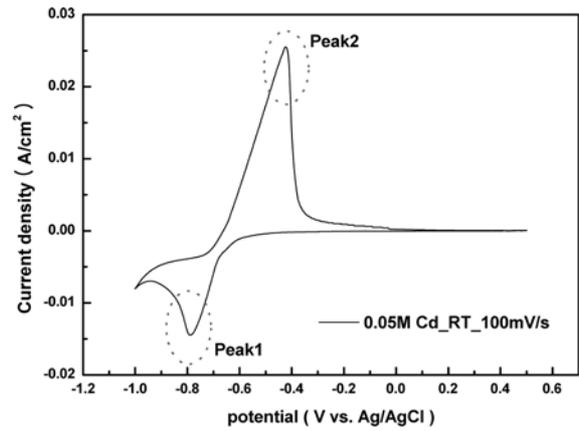
(b)



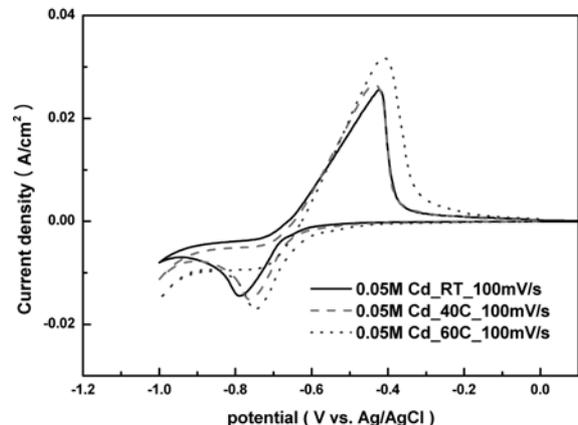
(c)

Fig. 2. Electrochemical analysis of Te deposition in 3 mM Te solution (a) polarization plot, (b) CV graph with temperature, (c) CV graph with Te concentration.

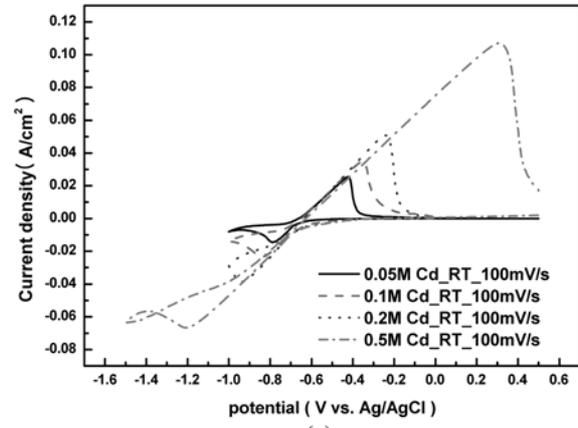
증가하는 것을 알 수 있었다. 그림 4(a)는 0.05 M CdSO₄와 0.5 mM TeO₂가 포함된 CdTe 용액으로 상온에서 1 V에서 -1 V까지 100 mV/s의 주사속도로 CV 그래프를 나타낸 것이다. 그래프를 보면 크게는 3곳의 bulk deposition이 일어나는 피크가 형성된 것을 알 수 있다. Cd가 환원되는 피크 포텐셜은



(a)



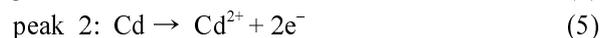
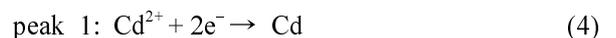
(b)

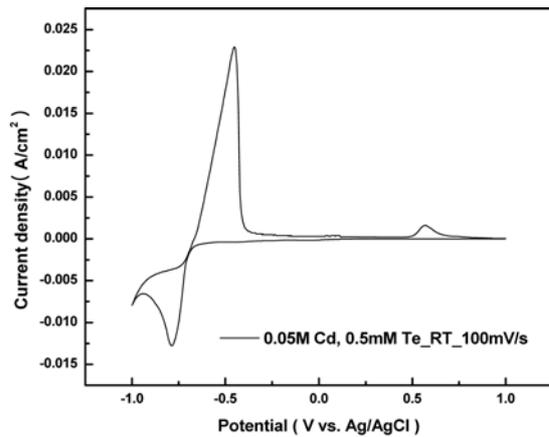


(c)

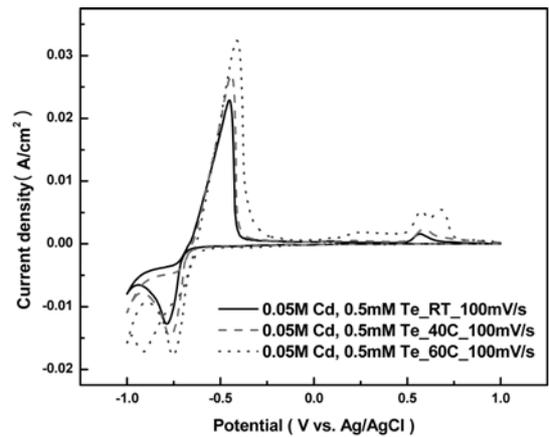
Fig. 3. Electrochemical analysis of Cd deposition in Cd solution. Scan rate is fixed at 100 mV/s (a) CV graph in 0.05 M Cd solution at room temperature, (b) CV graph with temperature, (c) CV graph with Cd concentration.

-0.8 V에서 형성되며 나머지 산화 피크도 -0.4 V와 0.6 V 부근에 형성되어 있는 것을 알 수 있다. 각 피크에 대한 반응을 살펴보면 다음과 같다.

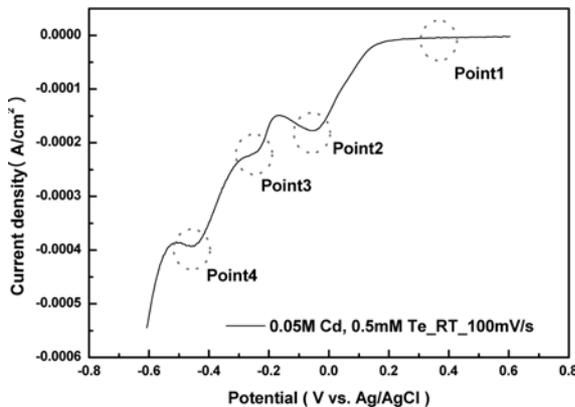




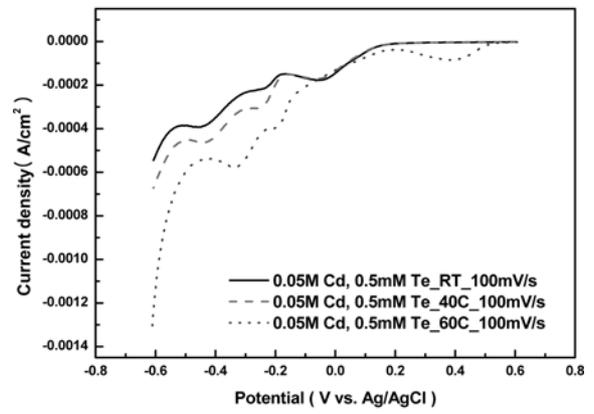
(a)



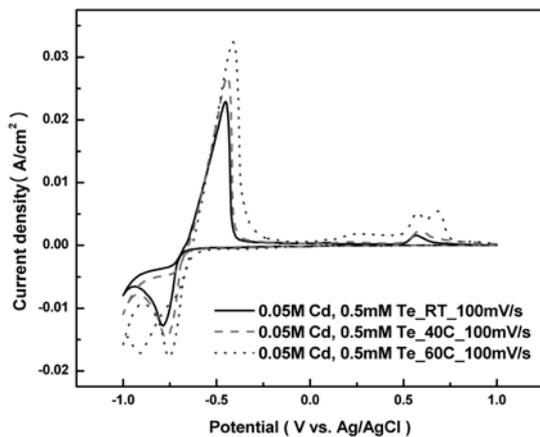
(a)



(b)

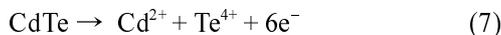
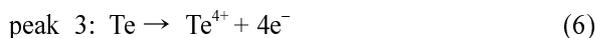


(b)



(c)

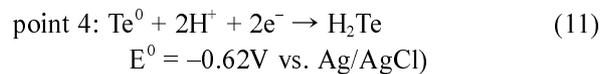
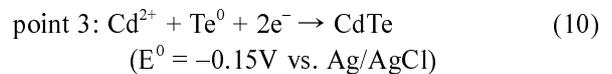
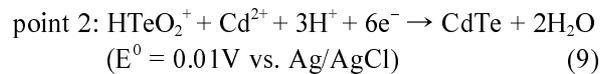
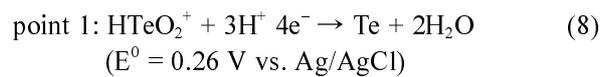
Fig. 4. Electrochemical analysis of Cd/Te deposition in 0.05 M Cd/0.5 mM Te solution. Scan rate is fixed at 100 mV/s (a) CV graph at room temperature, (b) CV graph at UPD region, (c) CV graph with temperature.



또한 그래프의 점선에 해당하는 부분을 확대한 그래프가 그림 4(b)이다. 그래프 내의 작은 피크들이 존재하는 것을 알 수 있다. 각 피크에 해당하는

Fig. 5. Cyclic voltammogram in CdTe solution (a) CV graph with temperature, (b) CV graph in UPD region.

반응들은 다음과 같다^{11,12}.



반응식 아래에 있는 포텐셜 값은 수용액 상에서의 표준환원전위를 나타낸다. 실제 용액에서의 각 반응에 대한 피크 포텐셜과 적게나마 차이를 보이는 이유는 용액의 농도와 pH가 달라짐에 따라 피크 포텐셜도 변할 수 있기 때문이다. 그림 5(a)는 앞서 같은 용액에서 온도만 변화시킨 후의 CV 그래프이다. Bulk deposition에서 일어나는 반응에 대한 피크들은 온도가 증가함에 따라 각 포텐셜에서 흐르는 전류가 조금씩 증가하고 있으며 그림 5(b)에서 볼 수 있듯이 UPD구간 내에 피크는 포텐셜

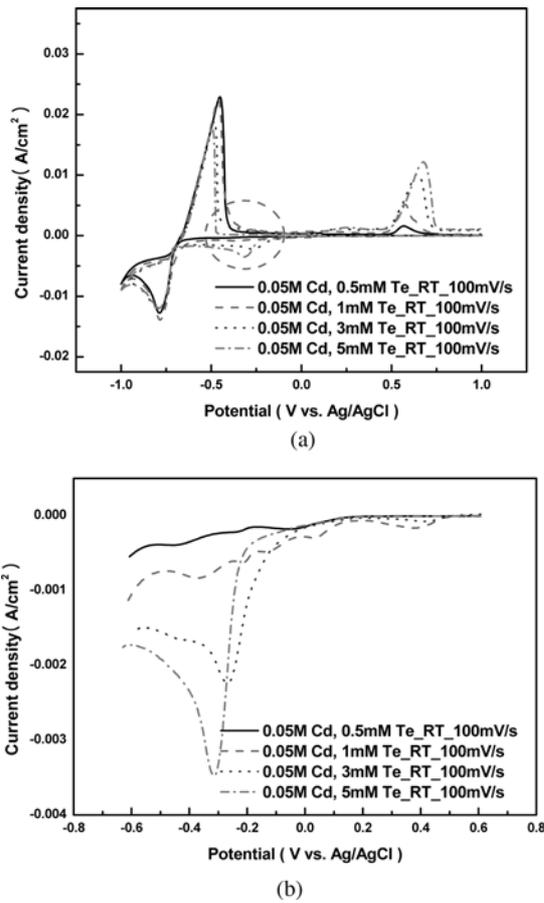


Fig. 6. Cyclic voltammogram in CdTe solution (a) CV graph with Te concentration, (b) UPD region.

이 양의 방향으로 조금씩 증가하며 흐르는 전류도 증가하는 것을 볼 수 있다. Te 농도가 UPD 구간에 미치는 영향을 알아보기 위하여 Te의 농도를 변화시키면서 CV 그래프를 관찰하였다. 그림 6(a) CV 그래프에서 볼 수 있듯이 Cd의 농도가 변하지 않으므로 Cd 산화 환원에 해당하는 피크의 포텐셜과 전류는 변하지 않는다. 그러나 Te 농도가 증가 할수록 Te 산화의 포텐셜이 양의 방향으로 이동하고 흐르는 전류 역시 증가하는 것을 볼 수 있다. 점선 구간을 확대한 그림 6(b)는 UPD구간에서 Te의 이온이 증가하면 각 반응에 대해 흐르는 전류가 증가하는 것을 알 수 있다. 특이한 점은 Te농도가 증가할수록 UPD구간 내에 CdTe를 합성하는 반응이 다른 반응에 비해 지배적으로 일어나게 되어 다른 반응이 일어날 때 발생하는 전류보다 월등히 많은 전류가 흐르게 된다는 것이다. 즉, Te의 농도가 증가하면 UPD구간 내에서는 CdTe가 합성되는 반응이 주로 일어나는 것이다. 그림 7(a)는 0.3 M CdSO₄와 0.3 mM TeO₂ 용액에서 각 포텐셜에 대해 20분씩 도금을 실시한 후 EDS 분석 결과를 나타낸 것이다. -0.1 V에서부터 -0.7 V(vs. Ag/AgCl)까지 0.1 V씩

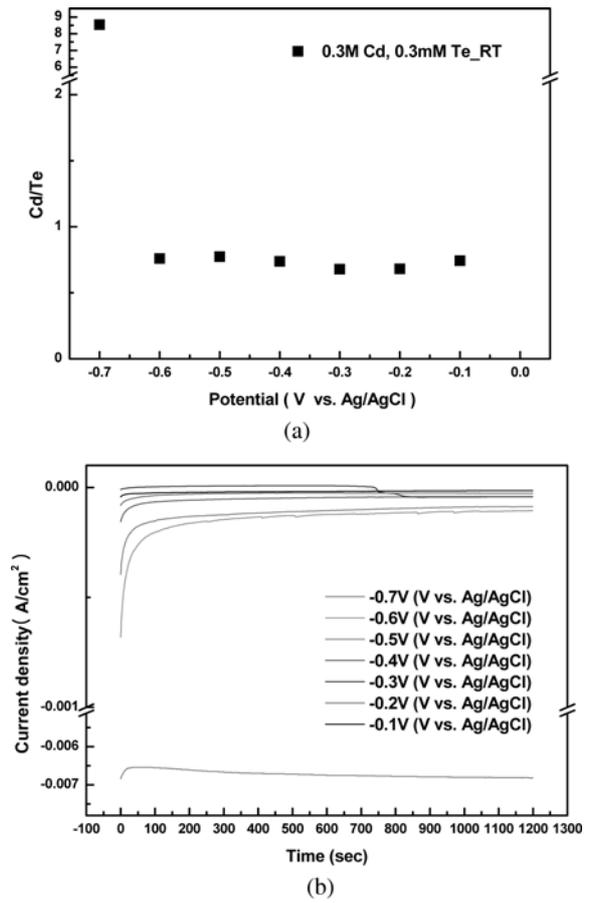


Fig. 7. Analysis of CdTe deposition (a) ratio of Cd/Te with applied potential, (b) potentiostat plot with applied potential.

변화시키며 증착하여 Cd/Te 비율을 나타낸 것이다. 결과에서 알 수 있듯이 -0.1 V에서부터 -0.6 V까지는 Cd/Te의 비율이 거의 비슷하게 나오는 것을 알 수 있다. 그러나 -0.7 V가 되면서 Cd함량이 급격히 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 -0.6 V까지는 CdTe가 생성되는 반응이지만 -0.7 V부터는 Cd가 환원되는 반응이 일어나면서 Cd의 함량이 급격히 증가하게 되는 것이다. 그림 7(b)는 각 포텐셜을 일정하게 하고 전류의 변화를 살펴보는 potentiostatic 그래프로 반응이 일어날 때 흐르는 전류를 나타낸다. -0.1 V부터 -0.6 V까지는 UPD 구간으로 적은 양의 레벨의 전류가 흐르면서 CdTe의 전착이 일어나지만 -0.7 V가 되면서 UPD 구간을 벗어난 bulk deposition이 일어나게 된다. 그림 8은 각 포텐셜에 대한 시편의 표면을 보여주는 사진으로 -0.1 V부터 -0.6 V까지는 CdTe 비율이 일정하므로 비슷한 표면을 보이지만 -0.7 V부터는 급속히 Cd의 bulk deposition이 일어나면서 표면이 현격하게 바뀌는 것을 알 수 있다. 이는 위에 EDS결과와 potentiostatic 그래프의 결과와 일치한다. 따라서 -0.1 V부터 -0.6 V

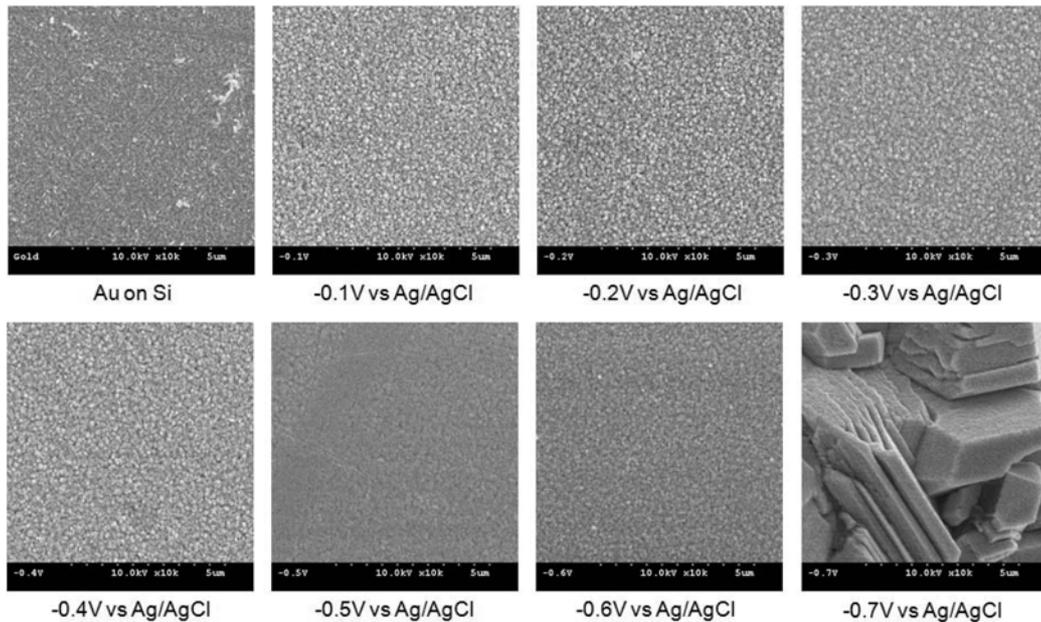


Fig. 8. Surface morphologies of CdTe deposits with applied potentials.

(vs. Ag/AgCl)까지는 포텐셜이 변화하더라도 Cd와 Te의 원자 구성비가 비슷한 CdTe를 얻을 수 있다.

4. 결 론

전기화학적 방법으로 보다 넓은 형성 조건을 가진 태양전지에 사용되는 1:1 조성을 가진 CdTe 박막을 형성할 수 있다. Cyclic voltammetry 분석 방법을 통해서 CdTe가 형성되는 반응과 각 포텐셜에서의 중간적 반응을 확인할 수 있다. 또한 1:1 조성을 가지는 CdTe의 형성조건을 CV 분석법을 통해 보다 쉽게 알아낼 수 있다. Cd와 Te의 농도에 크게 관계없이 UPD 구간에서는 일정 조성을 가진 CdTe를 합성할 수 있으며 Te의 농도가 증가 할수록 CdTe의 합성반응이 지배적으로 일어난다. UPD 구간 내에서의 표면은 거의 비슷하지만 구간을 벗어나게 되면 Cd가 환원되면서 표면이 크게 변화하는 것을 알 수 있다.

후 기

본 연구는 과학재단(R01-2007-000-20757-0)의 지원을 받아 수행하였으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. J. Poortmans, V. Arkhipov, Thin Film Solar Cells

- Fabrication, Characterization and Applications, John Wiley & Sons (2006) 277.
- J. L. Cruz-Campa, D. Zubia, Solar Energy Materials & Solar Cells 93 (2009) 15.
 - A. E. Rakhshani, H. A. Ramazaniyan, Phys. Stat. Sol. (a) 172 (1999) 379.
 - S. Kumazawa, S. Shibutani, T. Nishio, T. Aramoto, H. Higuchi, T. Arita, A. Hanafusa, K. Omura, M. Murozono, H. Takakura, Solar Energy Materials and Solar Cells 49 (1997) 205.
 - A. Hartley, S. J. C. Irvine, D. P. Halliday, M. D. G. Potter, Thin Solid Films 387 (2001) 89.
 - A. D. Compaan, A. Gupta, S. H. Lee, S. Wang, J. Drayton, Solar Energy 77 (2004) 815.
 - J. M. Ko, H. C. Park, Polymer Science and Technology 10(4) (1999) 519.
 - J. W. Lee, S. I. Pyun, J. of the Korean Electrochemical Society, 4(4) (2001) 176.
 - S. Ham, B. Choi, N. Myung, N. R. de Tacconi, C. R. Chenthamarakshan, K. Rajeshwar, Y. Son, J. of Electroanalytical Chemistry 601 (2007) 77.
 - N. W. Duffy, L. M. Peter, R. L. Wang, D. W. Lane, K. D. Rogers, Electrochimica Acta 45 (2000) 3355.
 - M. Soliman, A. B. Kashyout, M. Shabana, M. Elgamal, Renewable Energy 23 (2001) 471.
 - E. Mori, K. K. Mishra, K. Rajeshwar, J. Electrochem. Soc., 137(4) (1990) 1100.