

CdCl₂ 처리에 의한 CdS\CdTe 태양전지의 특성에 관한 연구

남준현^{*}, 김정호^{*}, 이재형^{*}, 박용관^{*}, 신성호^{**}, 김신^{**}, 박정일^{**}, 박광자^{**}

* 성균관대학교 전기공학과, ** 국립기술품질원 무기화학과

The effect of CdCl₂ treatment on the Characteristics of CdS\CdTe solar cell

J. H. Nam^{*}, J. H. Lee^{*}, J. H. Kim, Y. K. Park^{*}, S. H. Shin^{**}, S. Kim^{**}, J. I. Park, G. J. Park^{**}

^{*} Dept. of Elec. Eng. Sung Kyun Kwan Univ. ,

^{**} Inorganic Chemistry. Div. National Institute of Technology and Quality

Abstract

In this paper, structural properties of CdTe thin films and photovoltaic properties of thin film CdS/CdTe solar cell prepared by thermal vacuum evaporation were studied. Structural variation with CdCl₂/heat treatment are assessed using x-ray diffraction and scanning electron microscopy. The crystal structure of CdTe films was zincblend type with preferential orientation of the (111) plane parallel to the substrate. The CdCl₂ treatment appears to increase the grain size of polycrystalline CdTe thin film. It was found that CdS/CdTe solar cell characteristics were improved by the heat treatment with CdCl₂. The conversion efficiency, however, decreased when heat treatment temperature was too high.

1. 서론

II - VI족 화합물 반도체인 CdTe는 에너지 밴드갭이 1.45[eV]로서 태양광에너지를 효과적으로 이용할 수 있는 최적이론치에 해당하는 금지대폭을 가지고 있으며¹⁾, 직접 천이형으로 광흡수계수가 3×10⁴[cm⁻¹]로²⁾ 매우 커, 얇은 두께에서도 태양광 에너지의 대부분을 흡수하여 박막형태로 태양전지를 제작할 수 있다는 장점 때문에 저가격 태양전지 제작을 위한 가장 유망한 물질 중의 하나이다.

10% 이상의 높은 효율을 보이는 다결정 CdS\CdTe 태양전지는 전착법(Electrodeposition)³⁾, PVD(Physical Vapor Deposition)⁴⁾, 근접기상수송법(Close-Spaced Vapor Transport)⁵⁾, MOCVD(Metal Organic Chemical Vapor Deposition)⁶⁾, MBE(Molecular Beam Epitaxy)⁶⁾ 등에 의해 제작될 수 있다. 높은 변환 효율을 얻기 위해서는 bulk 재결합 및 계면 상태밀도를 줄이고, 박막의 높은 비저항을 감소시켜야 하므로 제조된 CdTe박막의 grain 크기는 1[μm], 또는 그 이상이 되어야 할 필요가 있다. 이러한 CdTe film의 grain 크기를 증가시키고 박막 내의 밀도를 향상시키기 위해 흔히 사용되는 공정으로는 CdTe박막 성장 중 또는 성장후 CdCl₂를 첨가하여 열처리하는 것이다. 특히 여러가지 방법으로 제조된 다결정 CdTe박막은 높은 변환효율을 얻기 위해 CdCl₂ 처리 후의 열처리가 요구된다.

본 연구에서는 진공증착법으로 CdTe박막을 제조하고 CdCl₂ 열처리에 의한 특성변화를 관찰하였으며, ITO\CdS\CdTe 구조의 태양전지를 제조하여 CdCl₂ 처리에 따른 태양전지 특성변화를 조사하였다.

2. 실험

2.1 시편제작 및 열처리

CdTe의 증착에는 Leybold사의 다목적 증착장치(AG L-560 Universal coating system)의 Thermal Evaporation을 사용하였고 증착원료로는 99.999% 순도의 pellet형을 사용하였으며 Thermal boat에 흐르는 전류량을 변화시켜 원하는 증발속도를 유지시켰다. 박막제조시 재현성을 위해 수정진동자의 원리를 이용한 XTC Sensor를 사용하여 증착두께 및 증착속도를 원하는 수치만큼 유지시킬 수 있는데 최종증착된 두께는 α-step을 사용하여 그 값을 보정하였다. 기판온도는 280℃로 유지시켰고, source와 기판사이의 거리는 4[cm], 증착시 진공도는 5×10⁻⁴[torr]를 유지시켰다. 제조된 CdTe박막은 Furnace를 이용하여 질소 분위기에서 400~550[℃]로 열처리되었는데 열처리 전 CdCl₂ + CH₃OH 포화용액에 dipping 하여 결정립 성장과 재결정 효과를 얻고자 하였다.

CdS를 증착시킨 ITO glass위에 CdTe를 증착하여 ITO\CdS\CdTe 구조의 태양전지를 제작하였다. CdS막은 CBD 법으로 제조되었으며 기판온도 65℃에서 2000A 정도의 두께로 성장시킨 뒤 Furnace에서 400℃, 30분간 열처리하였으며, 표면의 Oxide층을 제거하기 위해 CdTe 증착전 hydrazine 용액에 수분간 dipping하였다. 후면전극 증착전에 크로메이트와 hydrazine용액에 각각 10초, 1분간 dipping 한 후 Cu와 Au를 연속적으로 증착하고 oven에서 수분간 열처리하여 완성하였다.

2.2 측정

증착된 박막의 구조적 특성을 조사하기 위해 X-선 회절 분석을 하였고, 제조된 박막의 미세구조와 결정립의 크기를 관찰하기 위해 SEM을 이용하였으며, SEM에 부착된 EDX 측정용 통해 CdTe 박막의 성분비 변화를 관찰하였다. 태양전지의 광전류-전압 측정은 광원으로 Xenon lamp를 사용하였으며 silicon pyrometer로 빛의 세기를 100[mW/cm²]으로 조절하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

제조된 CdTe박막의 결정성을 조사하기 위하여 X-ray 회절 분석을 하였고 그 결과를 그림 1에 나타내었다. 진공증착된 다결정 CdTe박막은 CdCl₂ 처리에 관계없이 모두 2θ가 26.5° 근처에서 최고의 peak가 관찰되었으며 이러한 결과로부터 제조된 박막은 기판에 평행한 (111)면 방향으로 우선 성장방위를 보이는 zinc blend구조를 가짐을 알 수 있다. 또한 열처리 온도가 증가함에 따라 (111)면 방향의 peak 이외에 cubic의 (200)과 (311)면등에 대응하는 peak의 크기가 증가하며 이러한 결과로부터 열처리에 의해 cubic의 zinc blend로 결정구조가 안정화됨을 확인할 수 있었다. 한편 동일한 온도에서 열처리된 시편의 경우 CdCl₂ 처리에 의해 (111)면 방향의 우선방위의 정도가 감소함을 관측할 수 있었다.

그림 2는 SEM에 의한 CdTe 박막의 열처리온도 및 CdCl₂ 처리에 따른 미세구조의 변화를 나타낸 것이다. CdCl₂ 처리에 관계없이 열처리온도가 증가함에 따라 입자(grain)의 크기는 증가함을 관찰할 수 있었는데 이는 입자들의 재결정현상에 의한 것으로 생각된다. 또한 입자의 크기는 CdCl₂ 처리에 의해 더욱 커지는데 CdCl₂ 처리후 450°C에서 열처리된 시편의 경우 grain 크기는 약 5 μm까지 증가하나 그 이상의 열처리온도에서는 오히려 감소함을 관찰할 수 있었다.

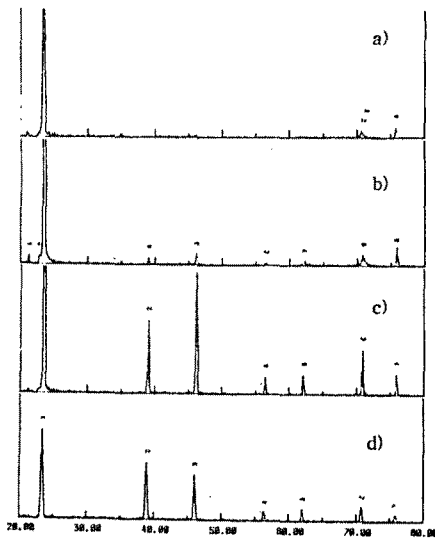


그림 1. 여러 열처리 온도에서 제조된 CdTe 박막의 X-ray 회절 패턴

- a) T_a: 400°C, no CdCl₂ c) T_a: 500°C, no CdCl₂
b) T_a: 400°C, with CdCl₂ d) T_a: 500°C, with CdCl₂

표 1. 열처리 온도와 CdCl₂ 처리에 따른 CdTe 박막의 성분 변화

열처리 온도	CdCl ₂ 처리	Cd	Te
400°C	CdCl ₂ ×	46.75	53.25
	CdCl ₂ ○	47.52	52.48
500°C	CdCl ₂ ×	47.72	52.28
	CdCl ₂ ○	48.74	51.26



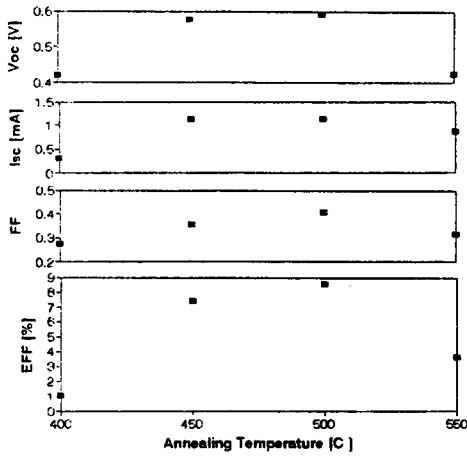
그림 2. SEM에 의한 CdTe 박막 표면의 미세구조

표 1은 EDX에 의한 CdTe박막의 성분분석 결과를 나타낸 것이다. 일정한 기판온도에서 제조된 시편의 경우 열처리온도에 관계없이 과잉 Te 성분이 관찰되나 열처리온도가 증가함에 따라 이러한 과잉 Te양이 감소하며 CdCl₂ 처리한 시편의 경우 처리를 하지않고 열처리한 시편보다 더 화학양론적 조성에 접근함을 알 수 있다.

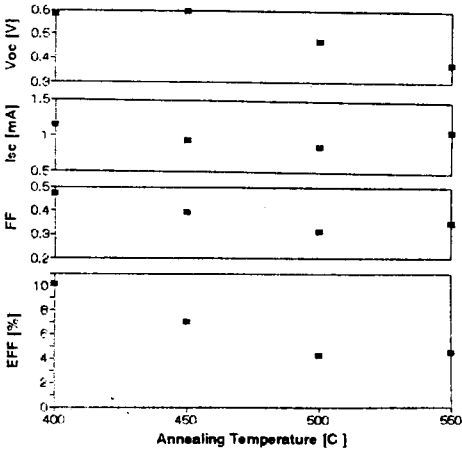
열처리 온도 및 CdCl₂ 처리에 따른 CdS/CdTe 태양전지의 특성을 조사하여 그림 3과 표 2에 나타내었다. 그림 3에서 볼 수 있듯이 개방전압(V_{oc}), 단락전류밀도(J_{sc}), 충실도(FF)와 같은 전지특성은 열처리온도 증가에 따라 점차 향상되어 태양전지 효율이 증가함을 알 수 있다. 이것은 열처리에 의해 CdS 및 CdTe박막내의 grain 크기가 증가하고, carrier trapping의 원인이 되는 박막내 결함들이 제거되어 소자의 직렬저항이 감소하기 때문인 것으로 생각된다. 그러나 높은 열처리온도의 경우 태양전지 특성이 오히려 저하됨을 관찰할 수 있었는데 이것은 CdS/CdTe 계면에서의 상호확산 등에 기인한 것으로 생각된다. CdCl₂ 처리에 따른 태양전지의 특성 변화를 조사하기 위해 동일한 열처리온도에서 CdCl₂ 처리에 따른 전지특성을 표 2에 나타내었다. CdCl₂ 처리 후 태양전지 효율은 1.79%에서 10.11%로 크게 증가하였는데 이는 CdCl₂ 처리에 따라 CdTe박막내의 입자크기의 증가, leakage current(누설전류)의 감소, carrier transport mechanism의 변화 때문으로 생각된다⁷⁾. 그러나 400°C이상의 인처리시 관찰되는 전지효율의 감소는 Cd vacancies(V_{Cd}) 및 V_{Cd}-Cl complexes에 기인한 defect들의 생성에 의한 것으로 생각된다. 그림 4에 약 10%의 변환효율을 나타내는 ITONCdS/CdTe 태양전지의 전류-전압 특성을 나타내었다.

표 2. 400°C 열처리시 CdCl₂ 처리에 따른 태양 전지 특성변화

Treatment	V _{oc} (mV)	I _{sc} (mA)	FF	EFF (%)
no CdCl ₂	435	0.45	0.29	1.79
with CdCl ₂	584	1.15	0.47	10.11



a) no CdCl₂



b) with CdCl₂

그림 3. 열처리 온도 변화에 따른 태양전지 특성의 변화

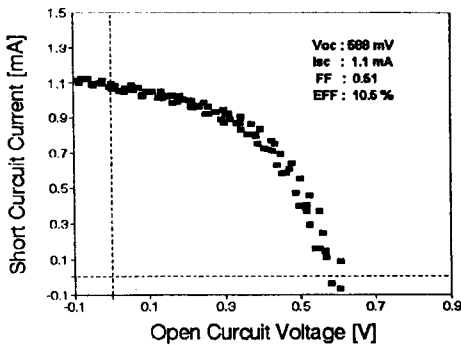


그림 4. 태양전지의 Photo I-V 특성

4. 결론

(1) 진공증착된 CdTe 박막은 기판에 평행한 (111)면 방향으로 우선 성장방위를 보이는 zinc blend구조를 나타내며 열처리온도가 증가함에 따라 이러한 결정구조가 안정화됨을 확인할 수 있었다. 또한 동일한 온도에서 열처리된 시편의 경우 CdCl₂ 처리에 의해 (111)면 방향의 우선방위의 정도가 감소함을 관측할 수 있었다.

(2) 제조된 CdTe박막의 입자(grain)의 크기는 열처리 온도가 증가함에 따라 증가하며 CdCl₂ 처리후 450°C에서 열처리된 시편의 경우 grain 크기는 약 5 μ m까지 증가하였다.

(3) 개방전압(V_{oc}), 단락전류밀도(J_{sc}), 충실도(FF)와 같은 전기특성은 열처리온도 증가에 따라 점차 향상되어 태양전지 효율이 증가하나 500°C 이상의 열처리 온도에서는 오히려 저하됨을 관찰할 수 있었다.

(4) CdCl₂ 처리에 의해 태양전지 효율은 CdTe박막내의 입자크기의 증가로 인해 크게 증가하였으나 높은 온도에서의 열처리는 오히려 전지효율이 감소하였다.

참고문헌

1. S. A. Ringel, A. W. Smith, M. H. Macdougall, and A. Rohatgi, J.

Appl. Phys, 70 (2), pp. 881-889 (1991)

2. W. Mitchell, A. L. Fahrenbruch and R. H. Bube, J. Appl. Phys. , 48(1977) 829

3. P. V. Meyers, Solar Cells, 24, 35 (1988)

4. R. W. Birkmire, Proceedings of the 1989 Polycrystalline Thin Film Program

Review Meeting (1989), pp.77

5. T. L. Chu, S. S. Chu, S. T. Ang, K. D. Han, Y. Z. Liu, K. Zweibel, and H. S.

Ullal, Proceedings of the IEEE 19th Photovoltaic Specialists Conference, pp.1466

6. A. Rohatgi, Proceedings of the 1989 Polycrystalline Thin Film Program Review

Meeting (1989), pp.45

7. A. Rohatgi, Int. J. Solar Energy, 1992, Vol. 12, pp. 37-49