

CdS/CuInSe₂ 태양전지의 Window Layer로 쓰이는 CdS 박막의 진공증착법에 따른 전기적·광학적 성질

남희동·이병하·박 성
명지대학교 공과대학 무기재료공학과

Electrical and Optical Properties of Vacuum-Evaporated CdS Films for the Window Layer of CdS/CuInSe₂ Solar Cells

Hee-Dong Nam, Byung-Ha Lee and Sung Park

Department of Inorganic Materials Engineering, Myongji University, Youngin 449-800, Korea

요 약

CdS/CuInSe₂ 태양전지에서 창층재료로 1 μm 두께의 CdS 박막을 1×10⁻³ mTorr의 진공 하에서 CdS source 온도를 800-1100°C로 하고 기판의 온도를 50-200°C로 하여 진공증착법으로 제조하였다. 증착된 CdS 박막의 구조적, 전기적, 광학적 특성 조사는 x-ray diffractometer(XRD), scanning electron microscope(SEM), 전기비저항 측정, Hall measurement 그리고 optical transmission spectra로 행하였고, 각 막들의 성분 분석은 energy dispersive analysis of X-ray(EDAX)를 사용하였다. 기판을 가열하지 않은 경우 CdS 박막의 source 온도가 증가할수록 전기전도도는 증가하나, 광투과도는 감소하였다. 이때 증착된 CdS 박막들은 모두 hexagonal 구조를 가지고 있었으며, 결정성은 기판유리를 따라(002)면으로 형성되었다. CdS Source 온도가 1000°C에서 증착된 CdS 박막이 0.9(S/cm)의 가장 높은 전기 전도도를 나타내었다. 또한 기판온도를 100°C로 제조한 CdS 박막이 전기비저항은 40(Ω·cm)이었고 광투과도는 80% 이상의 값을 나타내어 CdS/CuInSe₂ 태양전지의 창층재료로 적합했다.

Abstract

1 μm-CdS films for a window layer of CdS/CuInSe₂ solar cell have been prepared by vacuum of 1×10⁻³ mTorr. Source and substrate temperature ranges were used 800-1100°C and 50-200°C respectively. Structural, electrical and optical properties of CdS films have been investigated by X-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscopy (SEM), electrical resistivity, the Hall measurement and optical transmission spectra. Electrical resistivity and optical transmission of the CdS films decreased with the increase in CdS source temperature without substrate heating. All the films had hexagonal structure and strong texture with (002) orientation of grain normal to the substrate glass. CdS films evaporated at 1000°C were the highest electrical conductivity of 0.9(S/cm). Electrical resistivity and optical transmission at the substrate temperature of 100°C were 40(Ω·cm) and 80% respectively.

1. 서 론

1970년대 석유과동 이후 화석연료를 대체 할 수 있는 에너지 개발의 필요성이 대두 되었으며, 여러

대체 에너지원중 태양에너지는 무엇보다 환경오염이 적고 무한한 Source를 가지고 있다는 장점으로 인해 태양의 빛에너지를 직접 전기에너지로 변환시킬 수 있는 저 가격, 고효율 태양전지의 제작에 관

한 많은 연구가 진행되고 있다.

특히, II-VI족과 III-V족 화합물 반도체로 구성된 이중접합 태양전지는 실용화를 위해 많이 연구되고 있는데, 이중 II-VI족 화합물 반도체인 CdS는 실온에서 에너지 금지대폭이 2.43 eV인 직접천이형 n-type 반도체로서 대부분의 태양광을 통과시킬 수 있기 때문에 CdS/CdTe, CdS/CuInSe₂ 등의 이중접합 태양전지의 창층재료로 널리 이용되고 있다.^{1, 2)} 이러한 이중접합 태양전지의 효율을 높이기 위해선 창층재료인 CdS 박막의 성질은 낮은 전기비저항치와 높은 광투과도값이 요구되어 지고 있다.

다결정 CdS 박막의 제작방법으로는 Spray pyrolysis법,³⁾ 스크린 프린팅/소결법,⁴⁾ Sputtering법,⁵⁾ 전착법⁶⁾ 그리고 진공증착법⁷⁾ 등의 여러 가지 방법들이 보고되었는데, 그중 스크린 프린팅/소결법의 경우 전기비저항이 매우 큰 막을 얻는다는 문제점이 있고, Sputtering법의 경우 momentum exchange로 인해 박막표면이 손상되는 문제점이 나타나며, 전착법의 경우 상이 균질한 박막을 얻을수 없다는 단점 등이 나타나고 있으나, 이들 방법중 진공증착법은 우수한 전기적, 광학적 특성을 갖는 CdS 박막 제조에 적합하다고 보고되고 있다.⁸⁾ 그러나 진공증착법에서 제조 조건에 따른 CdS 박막의 단순한 특성만이 보고되었을 뿐⁹⁾ 구체적으로 CdS source 온도와 기판온도와 같은 증착 조건에 따른 CdS 박막의 전기적, 광학적 특성에 관한 연구는 매우 미비한 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 여러 가지 증착 조건에 따른 진공증착법으로 제조된 CdS 박막의 전기적, 광학적 특성을 조사하였으며, CdS/CuInSe₂ 이중접합 태양전지의 창층재료에 적합한 낮은 전기비저항과 높은 광투과도를 갖는 CdS 박막의 제조 조건을 알아보고자 하였다.

2. 실험 방법

초기 진공을 1×10^{-3} mTorr의 진공하에서 R. D. Methis사의 알루미늄이 코팅된 버플형 텅스텐 보트를 사용하여 진공증착법으로 1 μm 두께의 CdS 박막을 증착 하였다. CdS source 온도는 텅스텐 보트 아래쪽에 Pt/Pt-Ph 열전대를 밀착시켜 측정하였고

이때 CdS source 온도를 800-1100°C로 변화시켰다. 이때 사용한 CdS 분말은 Atomergic Chemical사의 제품으로 순도는 99.999%를 사용하였으며, 증발층 분말의 sputtering을 방지하기 위하여 press를 사용하여 펠렛의 형태로 제작 하였고, 증착전 진공 chamber내에서 450°C 30분간 열처리하였다.

기판홀더는 스테인레스 스틸로 만들었으며, 열선은 기판홀더의 뒷면에 부착되어 기판의 온도를 50-200°C로 변화시켰다. CdS 박막의 증착 중, 기판홀더는 박막의 균일한 성장을 위해 20 rpm으로 회전시켰다. 그리고 기판은 borosilicate glass(Corning 7059)가 사용되었고 증착하기전 trichloroethylene, acetone, methanol, 증류수를 사용하여 각각 30분씩 초음파 세척을 하였다. 기판온도는 기판홀더의 앞면에 chromel-alumel 열전대를 밀착시켜 측정하였다.

증착된 CdS 박막의 두께는 α-step을 이용하여 측정하였으며, ohmic contact을 형성하기 위해 In-Ag paste를 도포하여 열처리 한 후, Keithley current source, electrometer 그리고 nanovoltmeter를 이용한 4-point probe법으로 판저항을 구한 다음 두께를 곱하여 전기비저항을 측정하였다. CdS박막의 광투과도는 실온에서 shimadzu의 UV-3100s spectrophotometer를 사용하였다. 시편의 미세구조는 SEM을 이용하여 관찰하였으며, 결정구조는 X-ray diffractometer를 이용하여 Bulk CdS와 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 기판을 가열하지 않고 CdS source 온도에 따른 1 μm 두께를 가진 CdS 박막의 전기 전도도값의 변화를 나타내었다. 이때 CdS source 온도는 800°C에서 1100°C까지 변화를 주었다. CdS source 온도에 따른 CdS 박막의 전기 전도도는 0.35-0.9(S/cm) 값을 나타내었다. 실온에서 CdS 박막의 전기 전도도는 CdS source 온도가 1000°C로 증가함에 따라 크게 증가 하였다가 그 이후 감소하였다. CdS source 온도의 효과가 CdS 박막의 전기 전도도에 어떠한 영향을 주었는지 명확하게 알기 위하여, Hall measurement하여 CdS 박막의 캐리어

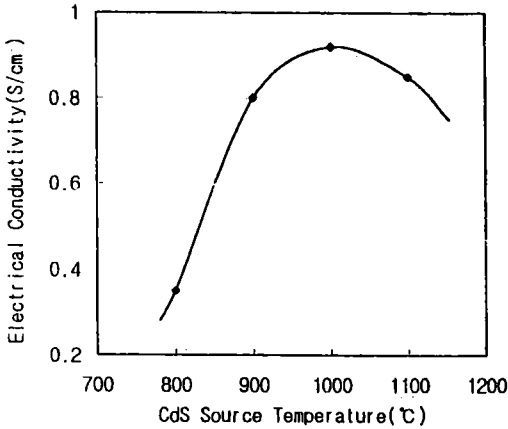


Fig. 1. Electrical conductivities of 1 μm CdS films as a function of CdS source temperature.

농도와 홀 이동도를 측정하였다.

Fig. 2는 CdS source 온도에 따른 1 μm 두께의 CdS 박막의 캐리어 농도와 홀 이동도의 변화를 나타낸 그림이다. 모든 CdS 박막은 n-type 반도체 특성이 나타났으며, CdS 박막의 전자 농도는 CdS source 온도가 1000°C까지 증가함에 따라 증가하였

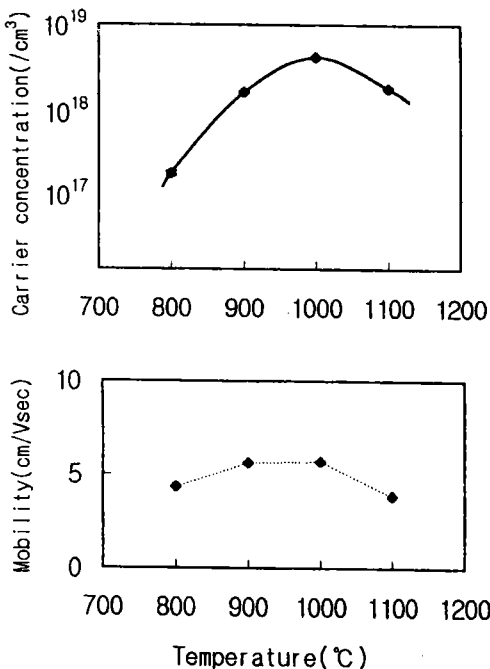


Fig. 2. Carrier concentration and Hall mobility of 1 μm -CdS films as a function of CdS source temperature.

고, 그 이후에 감소하였다. 또한 시편의 전자 농도는 CdS source 온도에 따라 10^{17} - $8 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 값으로 변환 반면, 시편의 홀 이동도는 4.5 - $5.2 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 로 CdS source 온도에 관계없이 거의 비슷한 값을 나타내고 있다. 따라서 Fig. 1과 Fig. 2를 종합해 보면 CdS source 온도에 따른 CdS 박막의 전기 전도도는 전자농도의 변화에 밀접하게 관계되어 있다고 생각 할 수 있다.

한편, CdS source 온도가 CdS 박막의 광학적 성질에 미치는 영향을 알아보기 위해 CdS source 온도를 800°C에서 1100°C까지 달리하였을 때 1 μm 두께의 CdS 박막의 광투과도의 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 528 nm 부근에서 CdS source 온도를 달리하여 증착 시킨 모든 박막들은 입사된 광을 흡수하기 시작하였고 광투과도는 급속하게 감소하였다. 이때를 CdS 물질의 광학적 밴드갭을 나타내는데 그 값이 2.3-2.4 eV 이었고 CdS의 밴드갭과 일치함을 알 수 있었다. 그리고 긴 파장부에서 투과 oscillatron이 생기는 원인은 박막의 경우 모두 관찰되는데 이것은 박막에 의한 빛의 간섭효과로 인해 생긴다. 한편 CdS source 온도가 900°C 이상에서 증착된 박막의 광투과도값이 900°C 이하에서 증착된 박막의 광투과도값 보다 더 낮았다. 이것은 CdS source 온도에 따른 CdS 박막의 가시적 색깔 변화

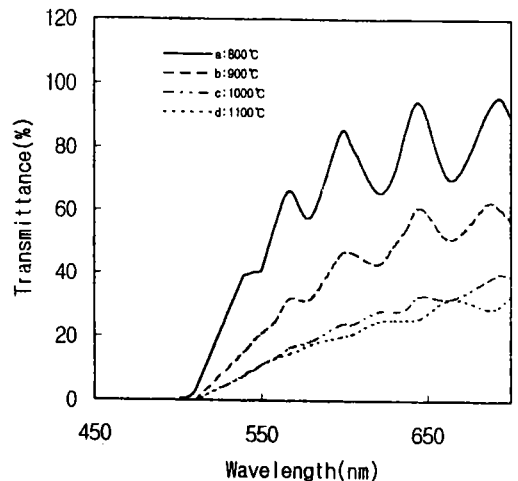


Fig. 3. The optical transmission spectra of CdS films deposited at different source temperature but substrate were not heated; (a) 800°C, (b) 900°C, (c) 1000°C, (d) 1100°C.

Table 1. Color of CdS films as a function of CdS source temperature

CdS Source Temperature	Color of Specimen
800	Yellow
1000	Brownish Yellow
1100	Brown

로 설명할수 있는데 이 결과를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 나타나듯이 가시광선에서의 CdS 박막의 색깔은 800°C에서 노란색, 1000°C 이상에서는 황갈색이고, 1100°C에서는 갈색으로 변하였다.

이러한 색깔 변화가 CdS 박막 조성에 어떠한 영향을 주었는지를 알아보기 위해 노란색인 800°C CdS시편과 황갈색으로 나타나는 1000°C CdS 시편에서 노란색 부분과 갈색인 부분을 EDAX로 분석하여 Fig. 4에 나타내었다. CdS source 온도에 관계없이 노란 부분은 CdS 상을 나타내고 있으며, 갈색인 부분은 free Cd 상을 나타내는 것을 알수있다. 또한 이것은 CdS source 온도에 따라 Cd, S, CdS의 증기압이 열역학적으로 달라지며, CdS source 온도가 증가함에 따라 free Cd상의 계면부착계수가 증가된다고 보고하고 있는데¹⁰⁾ 위 결과와 잘 일치됨을 볼수 있다. 따라서 위의 결과를 종합해 보면 CdS source 온도에 따른 CdS 박막의 전기적, 광학적 특성의 결과는 doner dopant source와 scatt-

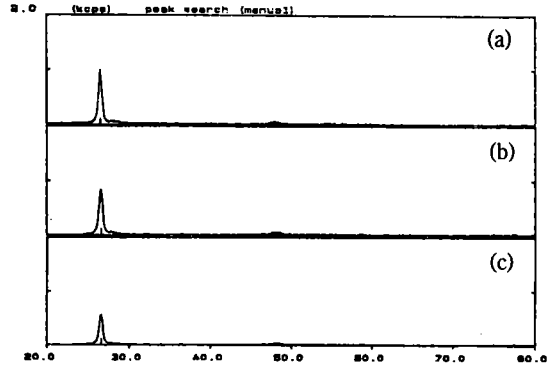


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of 1 μm CdS films with various CdS source temperature; (a) 800°C, (b) 1000°C, (c) 1100°C.

tering center 역할을 동시에 하는 free Cd상 함량의 증가로 설명할 수 있는데, CdS source 온도가 증가함에 따라 doner 농도를 증가시켜 CdS 박막의 전기 전도도는 증가한 반면 free Cd상의 증가로 인해 광 투과도는 감소되었고 따라서 색깔은 노란색에서 갈색으로 변하였다.

CdS 박막 시편의 free Cd상이 CdS 박막의 Macro한 결정구조에 어떤 영향을 주었는지 알아보기 위해 XRD로 조사하였다. 800°C에서 1100°C까지 CdS source 온도에 따라 증착 시킨 CdS 박막의 XRD 패턴을 Fig. 5에 나타내었다. 증착된 CdS 박

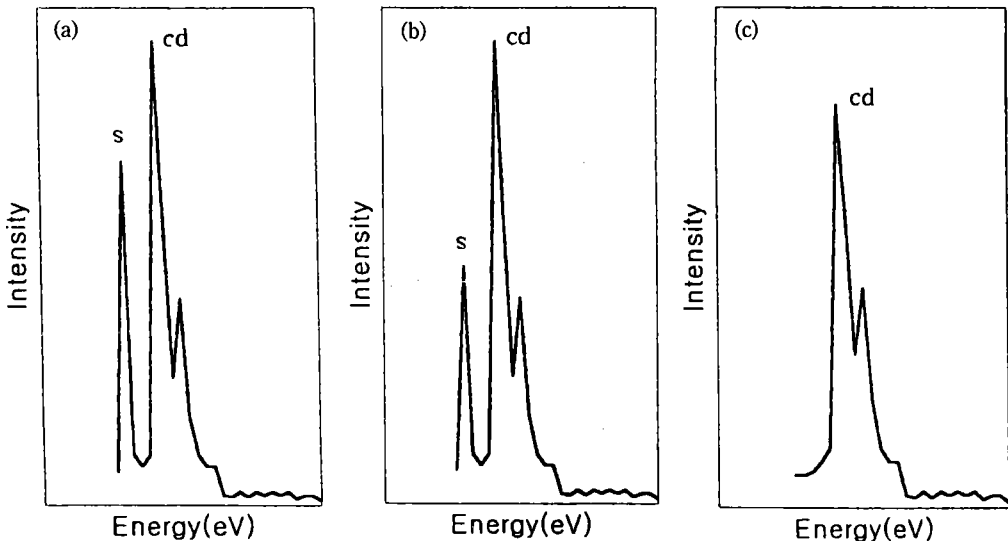


Fig. 4. EDAX energy spectra of the CdS films as a function of CdS source temperatures; (a) 800°C, (b) 1000°C (Yellow part), (c) a brown part of (b).

막의 결정구조는 모두 hexagonal 구조를 가지고 있었고, 비록 시편의 색깔이 노란색에서 갈색으로 변했을지라도 모든 시편의 XRD 데이터상로부터 어떠한 free Cd금속 peak는 확인 할 수 없었으며, CdS 박막의 XRD패턴은(002)방향으로 배열되어 있음을 알수있었다.. 그리고 Fig. 6는 CdS source 온도에 따른진공증착법으로 제조된 CdS 박막의 과단면을 찍은 SEM사진을 나타내었다. XRD 데이터와 일치하게 기판에 수직인 방향으로 증착되었음을 볼수 있고, CdS source 온도에 따라 결정구조의 방향성은 변화하지 않았음을 확인할수 있다.

창측재료로 쓰기 위해서는 낮은 전기비저항치와 높은 광투과도를 나타내야 함으로 가장 높은 전기 전도도를 가지는 CdS source 온도를 1000°C로 고정

한 후 기판온도에 따른 1 μm두께의 CdS 박막의 전기비저항의 변화를 Fig. 7에 나타낸 것이다. 이때 기판온도는 50-200°C까지 변화시켰다. CdS 박막의 전기비저항은 기판온도가 감소함에 따라 강하게 감소하였다. 이경우도 CdS 박막의 화학양론적 변화와 관계된 것으로 설명가능한데, 화학양론적 변화는 기판온도에 따라 Cd, S와 CdS의 계면부착계수의 변화로 설명 할 수 있다. 따라서 기판온도의 감소에 따라 n-type doner dopant source인 free Cd상의 계면부착계수가 증가한 것으로 생각되어 질수 있다.

Fig. 8은 기판온도에 따른 1 μm 두께의 CdS박막의 700 nm 부근에서의 평균 광투과도 값을 나타낸

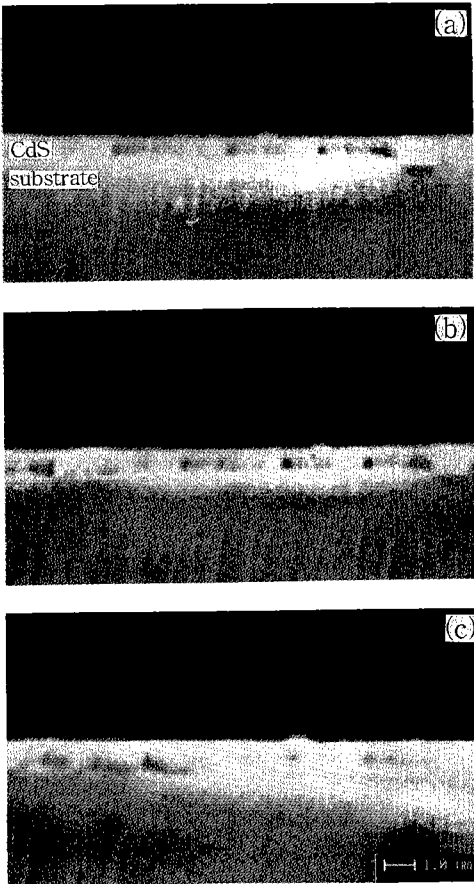


Fig. 6. Cross-sectional SEM photograph of CdS films deposited at different source temperature of (a) 800°C, (b) 1000°C, (c) 1100°C.

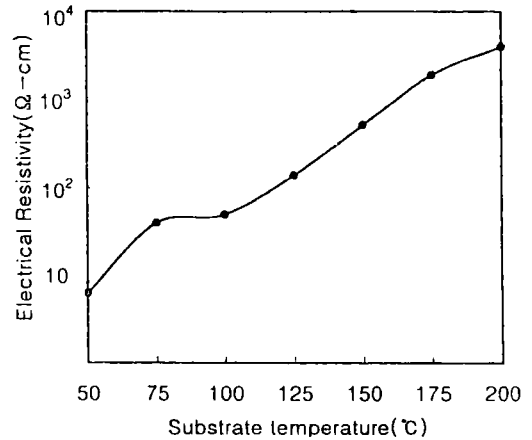


Fig. 7. Electrical resistivity of CdS films as a function of substrate temperature.

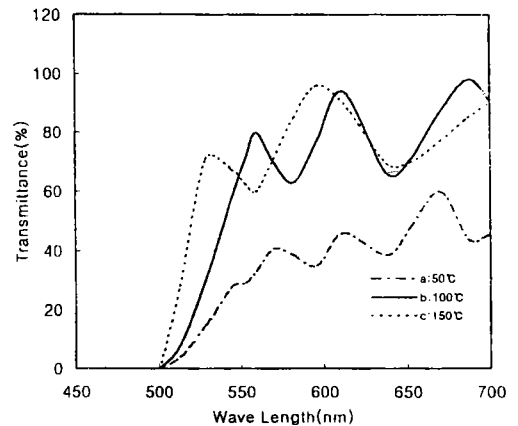


Fig. 8. Average optical transmission of CdS films at the wavelength of 700 nm as a function of substrate temperature.

것이다. CdS 박막의 평균 광투과도는 기판온도가 100°C까지 증가함에 따라 80% 이상으로 급속하게 증가하였고, 그 이후는 광투과도값이 유사하였다. 따라서 전기비저항과 광투과도 테이터로부터 고효율 태양전지 응용에 있어서 적합한 창축재료로 CdS source 온도를 1000°C하고, 기판온도를 100°C하면 낮은 전기비저항치(40Ω·cm)와 높은 광투과도값(80%)을 가지는 CdS 박막을 제조 할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구를 수행한 결과 800-1100°C의 CdS source 온도와 50-200°C 기판온도를 변화시키면서 corning 7059 기판위에 진공증착법으로 증착된 CdS 박막을 전기비저항측정, XRD, SEM, Hall 효과, 광투과도의 분석결과 다음과 같은 결론을 내릴 수 있었다.

1) CdS 박막의 전기 전도도는 CdS source 온도가 1000°C까지 증가함에 따라 증가 하다가, 그후에는 감소하였으며 Hall 측정결과 전기 전도도의 변화는 이동도 보다는 전자농도의 변화에 기인하였다. 가장 높은 전기 전도도값은 CdS source 온도가 1000°C에서 0.9(S/cm)이었으며, 이때 전자농도와 홀 이동도가 각각 $2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$, 4.8 cm/V·sec이었다. 그리고 진공증착법으로 제조된 모든 CdS박막은 n-type 반도체이었다.

2) CdS 박막의 가시광하의 색깔은 CdS source 온도가 증가함에 따라 노란색에서 갈색으로 변하였다. 이것은 EDAX 분석 결과 CdS source 온도가 증가함에 따라 free Cd 상 함량증가로 인함을 확인할 수 있었다.

3) 증착된 CdS 박막은 hexagonal 구조를 가졌으며, 결정방향은(002)면이었다. 이런 사실은 SEM사진 결과와도 일치하였다.

4) 광투과도는 열처리에 크게 의존하였으며, CdS source 온도가 증가함에 따라 scattering center로 작용하는 free Cd 상의 증가로 인하여 CdS 박막의 광투과도가 감소하였고, 기판온도가 증가함에

따라 증가하였다. 이때 얻은 CdS 박막의 광학적 밴드갭은 2.3-2.4 eV 이었다.

5) CdS source 온도가 1000°C이고 기판온도가 100°C 일때 창축재료에 적합한 높은 광투과도(80%)와 높은 전기전도도(0.9 S/cm)을 가지는 CdS 박막을 제조 할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 1996년도 교육부 신소재 학술연구비 지원에 의해 수행된 과제이며, 이에 깊은 감사를 드립니다.

참고문헌

- 1) Y. S. Tyan and E. A. Perez-Albuerne: Proc. 16th int. Conf. IEEE Photovoltaic Specialists San Diego, CA. September 1982 (IEEE, New York) 1982.
- 2) K. W. Mitchell, C. Eberspacher, J. Ermer and D. Pier: Proc. 12th int. Conf. IEEE Photovoltaic Specialists Dallas Tx. September 1988 (IEEE, New York) 1384.
- 3) Y. Y. MA, A. L. Fahrenbruch and R. H. Bube: Appl. Phys. Lett. 30 (1977) 423.
- 4) N. Nakayama, H. Matsumoto, A. Nakano, S. Ikegami, H. Uda and T. Yamashita: Jpn. J. Appl. Phys. 19 (1980) 703.
- 5) H. Matsumoto, K. Kuribayash, H. Uda, Y. Komatou, A. Nakano and S. Ikegami: Sol. Cell. 11 (1984) 367.
- 6) B. M. Basol: Sol. Cell. 23 (1988) 69.
- 7) K. W. Mitchell, A. L. Fahrenbruch and R. H. Bube: J. Appl. Phys. 48 (1977) 829.
- 8) P. H. Wendland: J. Opt. Soc. Am. 52 (1962) 581.
- 9) E. Bertran, J. L. Morenza, J. Esteve and J. M. Codina: J. Phys. D, Appl. Phys. 17 (1984) 1679.
- 10) R. W. Buckley and J. Woods: J. Phys. D, Appl. Phys. 6 (1973) 1084.