

태양전지용 CdS 박막의 열처리에 따른 전기 및 광학적 특성에 관한 연구

A Study on the Electrical and Optical Properties of CdS Thin Film by Annealing for Solar Cell

박정철^{1,a}, 추순남²
(Jung-Cheul Park^{1,a} and Soon-Nam Chu²)

Abstract

In this paper, CdS thin films well-known to window layer for solar cell were fabricated by means of vacuum evaporation method treated with different substrate heating. During film fabrication the substrates were heated at 50, 75 and 100°C, respectively. The thin films were then annealed at 200°C in atmosphere, and the electrical and optical properties were investigated. By annealing, the hexagonal structure of films was changed into cubic structure. Their transmissivity was also increased and moved to longer wave band. It was shown that the film fabricated with the substrate heat-treated at 50°C had the lowest resistivity.

Key Words : Window layer, Vacuum evaporator, Substrate, Resistivity, Annealing

1. 서론

CdS 박막은 상온에서 에너지갭이 2.42 eV로 크고 투과영역이 대부분의 태양광을 통과시킬 수 있기 때문에 CdS/CdTe, CdS/Cu₂S, CdS/CuInSe₂ 태양전지의 창층(window layer)재료로써 널리 사용되고 있으며, 태양전지의 효율을 향상시키기 위해 CdS 박막의 전기적, 광학적 특성에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다[1-3].

CdS 박막의 제조방법으로는 진공증착(vacuum evaporation)법[3], CBD(chemical Bath Deposition)법[4-6], 분무 열분해(spray Pyrolysis)법[7], 스퍼터링(sputtering)법, 스크린 프린팅(screen printing)[8], CSVT(close spaced vapor transport)법[9] 등이 있다. 진공 증착법은 대면적 박막제작이 용이하

고 다른 공정과 호환성이 좋으며, 대량생산에 적합한 방법이다. 본 논문에서는 창(window)층으로써 재현성 있는 CdS박막을 제작하기 위해 진공 증착법을 이용하였고, 제조조건 중 기판온도의 변화 및 열처리(annealing)에 의한 박막의 전기, 광학적 특성을 연구하여 태양전지의 창층으로 적합한 제조조건을 제시하고자 하였다.

2. 실험 방법

진공 증착시스템을 이용하여 CdS 박막을 제조하였다. 시편제작을 위해서 본 실험에서는 증착원료로 CdS 분말(99.9% Aldrich Chem.Co.)을 사용하였다. 석영관(직경 3 cm)아래 열전대(thermocouple)를 설치하여 증착 중의 소스 온도를 제어 및 측정할 수 있게 하였다. 석영관과 기판 간격은 25 cm로 하였고, 기판 지지대에 열전대를 설치하여 기판온도를 제어할 수 있도록 하였다. 실험과정에서 먼저 CdS 분말을 분쇄시켜 적외선 건조기에서 30분정도 건조시켰다. 실험에 사용한 기판은 ITO가 200 nm 정도 입혀진 투명전도성 유리로서 아세톤, 에틸알

1. 경원대학교 IT대학 전자공학전공
(경기도 성남시 수정구 복정동 산65)
2. 경원대학교 공과대학 전기공학전공
a. Corresponding Author : jcpark@kyungwon.ac.kr
접수일자 : 2009. 8. 12
1차 심사 : 2009. 9. 30
심사완료 : 2009. 10. 16

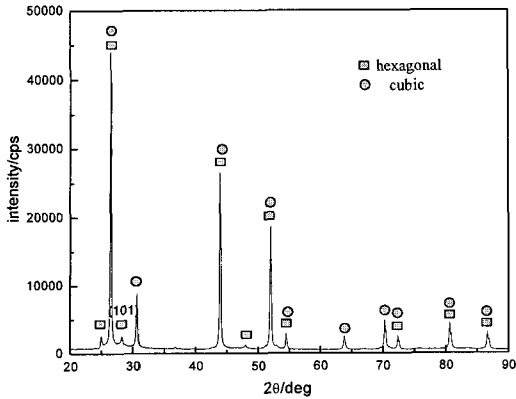


그림 1. CdS 분말의 XRD 패턴.
Fig. 1. XRD patterns of CdS powder.

코울 순으로 초음파 세척기를 이용하여 10분 동안 세척한 후, 적외선 건조기에서 20분 정도 건조시킨 후 사용하였다. 증착 조건으로 5×10^{-5} Torr 진공을 유지하고 680°C에서 CdS 분말을 증착하였고, 이때 기판온도는 각각 50, 75, 100°C 조건으로 박막을 제작하였다. 또한 제작된 박막의 열처리 전·후의 특성을 관찰하기 위해 200°C의 공기중에서 30분간 열처리하였다. 제작된 CdS박막의 결정구조는 X-선 회절검사를 이용하였고, 박막의 미세구조와 결정립 크기는 SEM을 통하여 관찰하였다. 파장에 따른 광투과율은 UV-Visible spectrophotometer를 이용하여 기판에 수직인 방향으로 광을 입사시켜 측정하였다. 이때 파장범위는 400~1,100 nm로 하였다. 전기 저항율을 측정하기 위해 샘플에 Ag paste를 사용하여 직경 0.3 mm의 크기로 전극을 입히고, 저항성 접촉(ohmic contact)을 위해 샘플을 아르곤(Ar) 가스 분위기에서 160°C로 5분 동안 열처리 한 후 4단자법(4 point probe method)을 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 본 실험에서 사용된 CdS 분말의 XRD 패턴이다. 그림 1에서 관찰된 것과 같이 CdS 분말은 입방정(cubic)과 육방정(hexagonal) 두 가지 결정구조를 갖고 있는 것으로 나타났다. CdS 분말에서 입방정 결정구조의 비율은 육방정 결정구조에 비해 비교적 적게 관찰되었다.

그림 2는 기판온도를 50°C로 CdS박막을 제작한 후, 200°C에서 열처리 수행하기 전과 후의 XRD

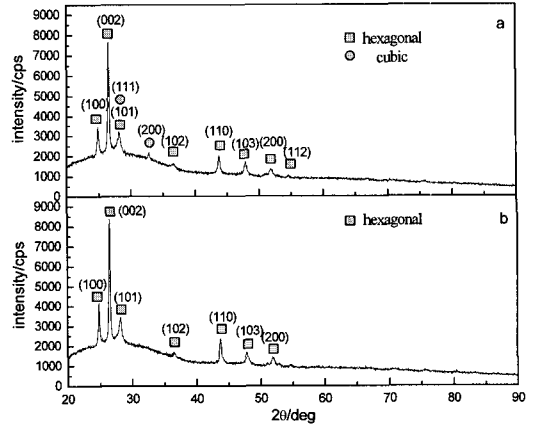


그림 2. 기판온도 50°C에서 증착된 CdS 막의 XRD 패턴 : (a) 열처리 전 (b) 열처리 후.
Fig. 2. XRD patterns of CdS films deposited at 50°C : (a) as-grown (b) after annealing.

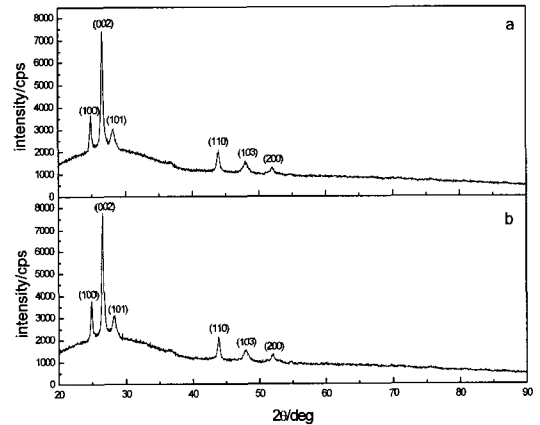
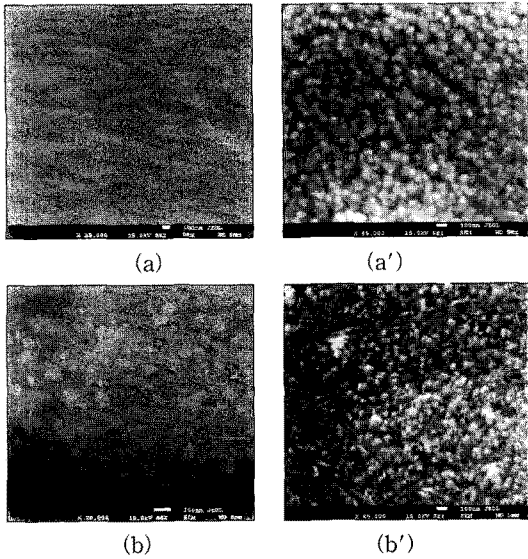


그림 3. 기판온도 100°C에서 증착된 CdS 막의 XRD 패턴 : (a) 열처리 전 (b) 열처리 후.
Fig. 3. XRD patterns of CdS films deposited at 100°C : (a) as-grown (b) after annealing.

결과이다. 분석결과로부터 열처리 후의 박막은 입방정 결정구조가 없어지고 안정된 육방정 결정구조로 변화한 것을 확인할 수 있다. 그림 3은 기판온도를 100°C로 하여 제작한 박막의 열처리 전·후의 XRD이다. 열처리 전·후의 CdS 박막은 모두 육방정 결정구조를 갖고 있는 것으로 관찰되었다. 즉 100°C의 기판 온도에서 증착된 박막은 열처리 과정이 박막구조와 결정체 방향에 영향을 주지 않는 것으로 확인하였다.

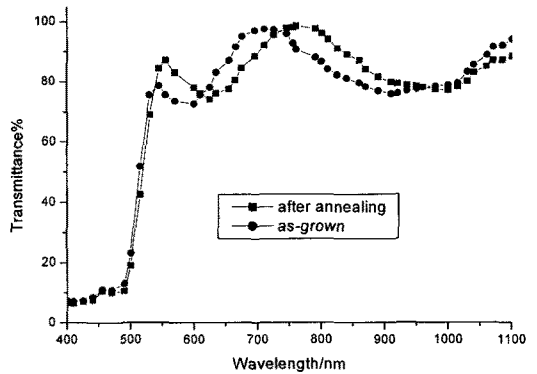


(a, a' 50°C ; b, b' 100°C, a, b : 열처리 전, a', b' : 열처리 후)

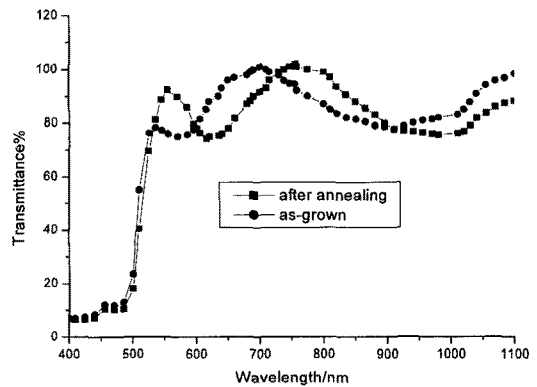
그림 4. CdS 막의 열처리 전·후의 SEM 사진.
Fig. 4. SEM micrographs of as-grown and after annealing CdS films.

그림 4는 기판온도를 50°C, 100°C로 하여 제작한 CdS 박막의 열처리 전·후 미세구조모양이다. 50°C에서 열처리를 수행한 박막은 열처리 전보다 결정입자가 균일하게 분포되어 구조가 치밀하고 결함이 적어졌음을 확인할 수가 있었다. 즉, 내부 응력을 제거함으로써 박막의 표면이 개선된다는 것을 알 수가 있었다. 이 때 결정입자 크기는 약 100 nm로 측정되었고, 100°C의 기판온도로 제작한 박막의 결정입자 크기는 약 50 nm로 측정되었다. 기판온도를 50°C로 하여 제작한 박막의 결정입자가 상대적으로 증가된 크기를 갖는다는 것을 알 수 있다. 이를 통하여 기판온도를 50°C로 하여 제작한 박막에서 열처리 효과를 통한 막의 개선에 탁월한 효과를 나타낸다는 것을 알 수 있다.

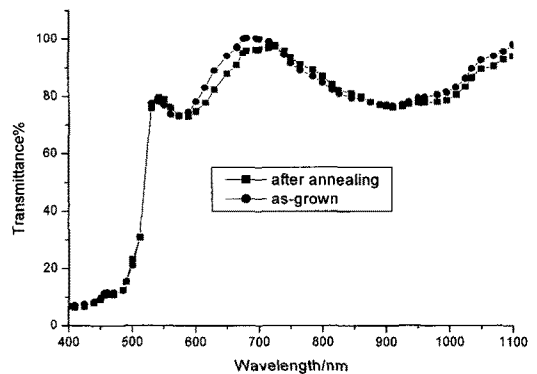
그림 5는 기판온도를 50°C, 75°C, 100°C로 하여 제작된 CdS 박막의 열처리 전·후 투과 광스펙트럼을 측정된 것이며, 그림 6은 흡수계수를 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 열처리후의 경우, 기판온도가 50°C, 75°C일 때 투과율이 증가되었으며, 파장이 증가하는 방향으로 이동하는 것을 관찰할 수가 있었다. 또한 열처리 전·후의 경우, 500 nm 부근에서 흡수단을 관찰할 수가 있었다. 500 nm 이상에서 파형의 거동은 박막두께에 의한 간섭현상



(a) 50°C



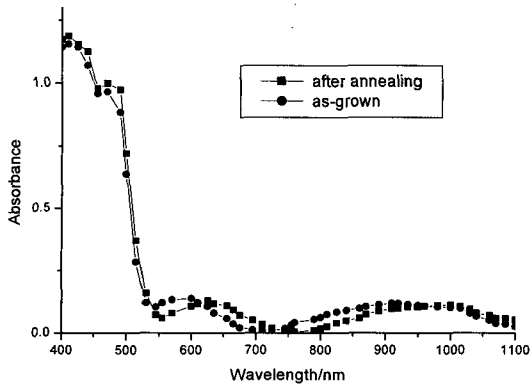
(b) 75°C



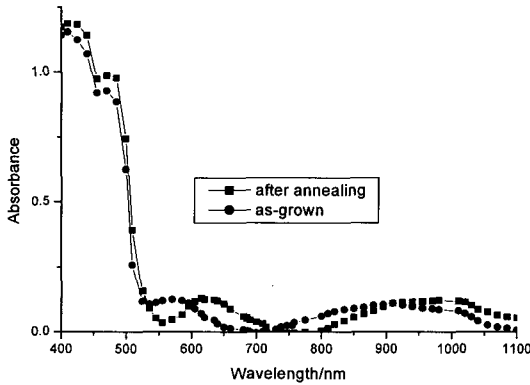
(c) 100°C

그림 5. CdS 막의 열처리 전·후의 광투과율.
Fig. 5. Optical transmittance spectra of as-grown and after annealing CdS films deposited at different substrate temperatures.

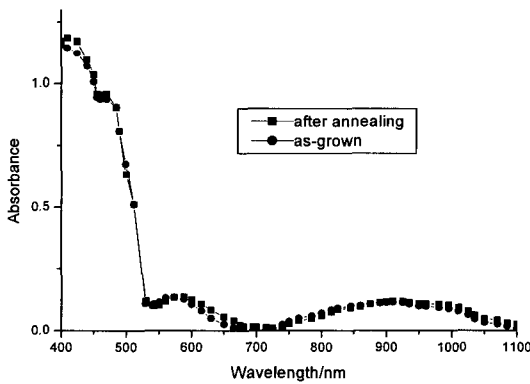
으로 인한 것이며, 흡수단(absorption edge)이 장파장 방향으로 이동할수록 광학적 밴드갭(band gap)의 감소를 의미하는 것으로 기판온도가 50°C, 75°C



(a) 50°C



(b) 75°C



(c) 100°C

그림 6. CdS 막의 열처리 전·후의 흡수계수.

Fig. 6. Absorbency spectra of as-grown and after annealing CdS films.

에서 열처리한 시편의 밴드갭이 조금 감소한다는 것을 알 수가 있었다. 또한 열처리 후에 박막은 입방정 결정구조가 없어지고 육방정 결정구조가 존재하게 되고, 내부응력이 감소하고 박막과 기판의

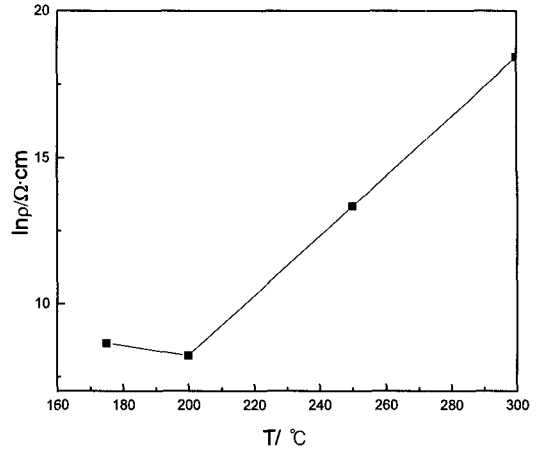


그림 7. 열처리 온도에 따른 저항율.

Fig. 7. Dependence of resistivity on annealing temperatures.

부착력이 증가되고 결정입자가 커지므로써 결정결합이 감소되어 박막의 안정성이 향상된 것으로 예측할 수가 있다. 기판온도 100°C에서 열처리 전·후의 경우, XRD 및 SEM에서 관찰된 것처럼 결정구조 및 입자크기의 큰 변화가 없으므로 투과율의 변화가 없는 것으로 판단할 수 있다.

그림 7은 CdS 박막의 저항율과 열처리온도의 변화곡선이다. 열처리온도가 200°C일 때 비교적 낮은 저항율을 갖는 것으로 나타났다.

그림 8은 기판온도의 변화 및 200°C에서 열처리한 CdS 박막의 저항율을 측정된 결과이다. 그림에서와 같이 기판온도가 올라감에 따라 CdS 박막의 저항율은 선형적으로 증가를 하였다. 기판온도가 올라감에 따라 CdS 분말이 증착과정에서 흩어져 손실이 많고 박막 두께가 작아지므로 박막의 저항율을 증가시킨 원인일 것으로 판단된다. 200°C에서 열처리 한 CdS 박막에서 저항율의 저하는 결정입자 크기가 증가되고 전류이동을 방해하는 결정면이 적어지므로 박막질의 개선과 관련 있음을 확인할 수 있었다.

4. 결론

본 논문은 태양전지 창(window)층으로서 재현성 있는 CdS박막을 진공 증착법을 이용하여 제작하고, 제작조건 중 열처리에 의한 박막의 전기 및 광학적 특성을 조사하였다.

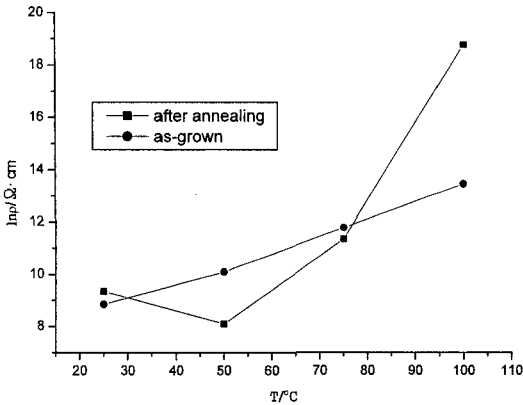


그림 8. 기판온도에 따른 저항율.

Fig. 8. Dependence of resistivity on substrate temperatures.

기판온도 50°C에서 200°C로 열처리한 박막은 입방정 결정구조가 없어지고 안정된 육방정 결정구조로 변화했다. 기판온도가 100°C일 때 열처리 전·후의 CdS 박막은 모두 육방정 결정구조를 갖고 있는 것으로 관찰되었다. 기판온도를 50°C, 75°C에서 열처리한 결과, 투과율이 증가되었으며 장파장 영역으로 이동하는 것을 관찰할 수가 있었다. 기판온도 100°C에서 열처리한 경우, 열처리 전후의 결정구조 및 입자크기의 큰 변화가 없었고, 또한 투과율의 변화가 없는 것을 확인할 수 있었다. 또한 기판온도를 50°C, 열처리온도 200°C일 때 가장 낮은 저항율이 측정되었다.

감사의 글

이 연구는 2009년도 경원대학교 지원에 의한 결과임.

참고 문헌

[1] P. N. Gibson, M. E. Ozsan, D. Lincot, P. Cowache, and D. Summa, "Modelling of the structure of CdS thin films", *Thin Solid Films*, Vol. 34, No. 40, p. 361, 2000.

[2] M. Padraj, S. Rankamar, K. P. Varkey, K. P. Vijayakumar, C. S. Kartha, and K. M. Nair, "Characterization of undoped and Cu doped CdS thin films using photo-thermal and other techniques", *Phys. Stat. Sol. (a)*, Vol. 202, No. 3, p. 425, 2005.

[3] 이재형, "태양전지용 CdS 박막의 제조조건에 따른 전기적 광학적 특성에 관한연구", *전기전자재료학회논문지*, 21권, 7호, p. 620, 2008.

[4] H. Ariza-Calderon, R. Lozada-Morales, O. Zelaya-Angel, J. G. Mendoza-Alvarez, and L. Banos, "Photoluminescence measurements in the phase transition region for CdS thin film", *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol. 14, No. 4, p. 2480, 1996.

[5] M. Kostoglou, N. Andritsos, and A. J. Karabelas, "Incipient CdS thin film formation", *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 263, Iss. 1, p. 177, 2003.

[6] O. De Melo, L. Hernandez, O. Zelaya-Angel, R. Lozada-Morales, M. Becerril, and E. Vasco, "Low resistivity cubic phase CdS films by chemical bath deposition technique", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 65, No. 10, p. 1278, 1994.

[7] O. Vigil, I. Riech, M. Garcia-Rocha, and O. J. Zelaya-Angle, "Characterization of defect levels in chemically deposited CdS films in the cubic-to hexagonal phase transition", *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol. 15, Iss. 4, p. 2282, 1997.

[8] G. G. Slawh, Z. W. Manookian, and S. A. W. A. Ghafor, "Optical and electrical properties of CdS thin films prepared by spraying pyrolysis technique", *J. Math. Phys.*, Vol. 12, p. 91, 1991.

[9] K. Konan, J. K. Saraka, P. Gbaha, K. D. Konan, and B. Hadjoudja, "Absorption coefficient and energy gap of vacuum free CSVT deposited CuInSe₂ thin films", *J. Applied Sci.*, Vol. 7, No. 18, p. 2646, 2007.