

E-beam 제작된 Cu-doped CdS 박막에 관한 연구

A Study of Cu-doped CdS thin film by E-beam

김성구*, 박계춘, 조제철, 정운조, 류용택

전남대학교 전자공학과

Seong-Ku Kim*, Gye-Choon Park, Jae-Cheol Jo, Woon-Jo Jung, Yong-Tek Rye

Dept. of Electronics Eng., Chonnam Nat. Univ.

<Abstract>

In this paper, We prepared the thin film Cu-doped CdS Photovoltaic Cell, varying deposition condition by E-beam process and investigated its properties. After the Cu/CdS films were deposited on transparent ITO glass, We heat-treated to diffuse Cu atoms to CdS film at 350[°C]. With deposited Cu-doped CdS film, We investigated the electrical, optical, X-ray diffraction and junction property. We studied how to prepare the High conversion efficiency Solar cell window layer

1. 서론

CdS 박막 광기전력 소자는 대면적 제조의 가능성과 저가의 제작이 가능하므로 상당한 관심을 받고있는 물질이다.

1954년 Reynolds 등¹⁾은 Cu와 CdS 결정사이의 광전기전력효과를 조사하였고, Cabannes²⁾는 Cu-전극 CdS-필름 광기전력특성에 관한 연구를 하였으며, Hill³⁾과 Bube⁴⁾은 CdS 결정이나 필름위의 copper구조 광전압 소자에 관한 연구를 하였다. Williams 와 Bube⁵⁾는 n-형 CdS 박막결정과 여러가지 금속전극접합을 비교하여 Cu가 가장 큰 응답을 얻음을 알았고, Casano⁶⁾는 n-형 CdS 박막과 헤테로접합을 형성하는 p-형 Cu₂S 모델을 연구하여, Wet method로 CdS 결정위에 Cu₂S 층을 형성하였다. Cu₂S/CdS 소자제작은 대부분 이 wet method 방법을 이용하며 에너지의 변환효율은 태양광아래에서 9[%]를 초과하는 것으로 알려져 있다.⁷⁾

그 후 CdS는 박막형 태양전지의 광부과층 재료로서 가장 주목을 받고 있으며, 주로 CuInSe₂와 CdTe등 II-VI족 화합물반도체와 결합하면 10[%] 이상의 고효율을 지닌 태양전지를 제작할 수 있다.⁸⁾ 에너지 금지대폭이 2.43[eV]인 n-형 직접천이형 반도체 CdS는 막의 비저항이 낮고 태양광을 대부분 투과시킬수 있어 이중접합형 태양전지 광부과층으로 적합하다. 그러나 광부과층을 Wet method로 제작하는 경우, 박막의 불균일성과 낮은 효율 문제와 저가 대면적소자 제작에는 적합치 않는 것으로 알려져 있다.⁹⁾

본 연구에서는, 증착공정으로 소자를 제작하여 고효율 Cu-doped CdS 소자와 CdS/CdTe 태양전지 광부과층 재료로 이용가능한 박막을 제작하고자 하였다.

2. 실험

2.1 시료 제작

소자를 제작하기 위한 기판은 ITO(indium tin oxide)가 코팅된 유리 글라스(10x10[cm²])를 사용하였고, 이때 사용된 기판은 면저항이 50[Ω/sq.], 투과율은 90[%] 이상이었다. 기판은 2x2[cm²]로 절단하여 세척되었고, CdS 와 Cu는 Aldrich Chem. 제품의 순도99.999[%]의 분말을 사용하였다.

시료의 제작은 먼저 세척된 ITO 기판위에 Cu박막과 CdS의 박막을 연속증착 하였으며, 이때 CdS층의 두께는 0.1~1.0[μm]의 크기로 가변하였다. Cu와 CdS가 증착된 기판은 약 30[분]간 진공가열하여 Cu원자가 CdS층 속으로 일정하게 확산되도록 하였고, 확산이 끝난 기판위에 다시 CdS를 증착하였다.

증착이 완료된 시료는 전극형성을 위하여 Al 선을 텅스텐 필라멘트에 매달아 시료의 표면에 추가로 증착되었고, Al전극에 Cu선을 도전성 Ag패스트로 부착하였으며, 제작된 소자의 구조는 그림 1과 같다.

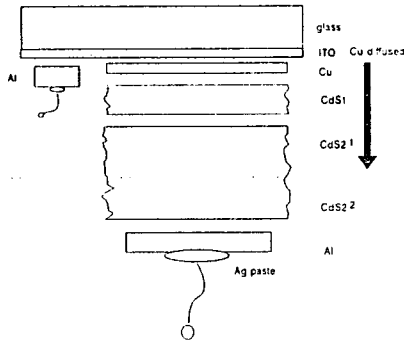
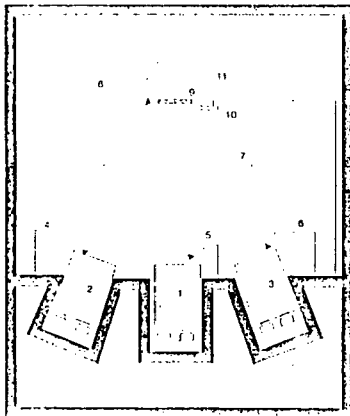


Fig.1 Cell Structure of Cu-doped CdS



- 1 : Electron Gun
- 2,3 : Thermal Heater
- 4,5,6,8: Thermocouple
- 7 : Holder
- 9 : Substrate
- 10 : XTC
- 11 : Lamp

Fig.2 Schematic Diagram of Evaporation System

증착시의 기판온도는 최초의 Cu와 CdS박막 증착시 200[$^{\circ}\text{C}$], 열처리시 350[$^{\circ}\text{C}$]로 하였다. CdS분말은 분말의 sputtering을 방지하기 위하여 약 0.5[g]단위로 제조한 다음, 350[$^{\circ}\text{C}$]에서 30[분]간 미리 소결하여 확산도가니안에 설치하였고, CdS의 도가니온도는 약 1000[$^{\circ}\text{C}$]로 유지하였다. 증착비는 2~4[nm/s]로 조절하였다. 시편제작에 사용된 진공증착기(Thermal evaporator:KVE-660, Korea Vacuum, Korea)는 그림 2와 같고 이 증착기에 E-gun(model HA4379)을 부착하여 소자를 증착하였으며, 증착된 물질은 XTC Sensor 를 사용하여 증착율을 조사하였다.

소자 제작의 순서도는 그림 3에 나타냈다.

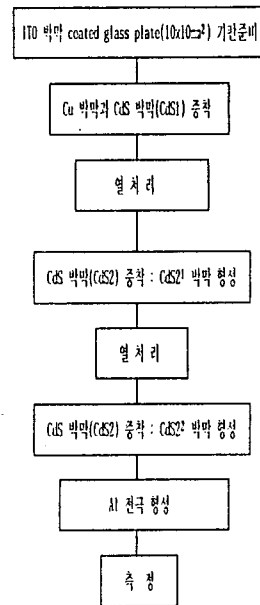


그림.3. 소자 제작 순서도

2.3 측정

제작된 소자의 광학적특성과 결정구조를 조사하기 위하여 적외선 스펙트럼과 X-선회절분석을 하였고, 전기적 특성을 해석하기 위하여 진류-전압과 정전용량-전압 및 단락회로 진류-전압 분광응답을 측정하였다.

측정기는 광학적특성에 UV-visible Spectrophotometer(Varian Co., USA)를 이용하였고, 결정구조는 X-선 회절장치(Geigerflex; Rigaku, Japan)를 사용하였다. 소자의 진류-전압특성은 X-Y Recorder(Rihadenki Koyo Co., RW-101, Japan), 정전용량-전압특성은 CV Analyzer (Keithley, 590, 595, USA), 분광응답은 Monochromator (Thermo Jarrell Ashm Co., model 82497, USA)와 미소진류계(Picoammeter; Keithley, USA)로 측정되었다.

적외선분석기의 광원은 텅스텐 램프를 사용하였으며 입사광의 세기는 50[mW/cm²]로 조절하였고, X-선 회절에 사용된 X-선 파장은 1.5418[\AA]의 Cu($k\alpha$)선이고 회절각 2θ 는 20~90[$^{\circ}$]였다.

3. 결과 및 고찰

(1) Cu 두께가 전류밀도에 미치는 영향

Cu 두께를 5[nm]에서 15[nm]까지 변화시키고 입사광 원을 400[nm]에서 1000[nm]까지 변화시키면서 조사된 분광특성을 그림 4에 나타내었다. 이때 CdS1 및 CdS2 박막의 두께는 각각 0.5[μ m]와 4[μ m]였다.

최대응답은 모두 510[nm]근방 영역에서 모두 관측되었으며, 장파장쪽에서는 증착된 Cu 두께가 증가함에 따라 응답감도가 증가하였고 그러나 단파장쪽에서는 상대적인 감도는 Cu 두께가 증가함에 따라 감소하였다. 이 결과는 소자의 i-n 접합깊이로 설명할 수 있다. 많은 양의 copper는 깊은접합 깊이를 만들기 때문에, 단파장영역의 광흡수로 CdS1 층에서 발생한 캐리어에 대해서 빈약한 흡수효율 결과를 낳는다. 다시말해서, 적은 양의 copper는 얇은 접합 깊이를 형성하기 때문에, 단파장 광흡수로 여기된 캐리어를 효과적으로 수집하게 된다. 장파장에 대해서 낮은 응답을 나타내는 것은 CdS1 층내 copper와 결합된 분순물레벨이 적고 CdS2 층 깊은 곳에서 발생한 캐리어흡수가 빈약한 것으로 생각된다.

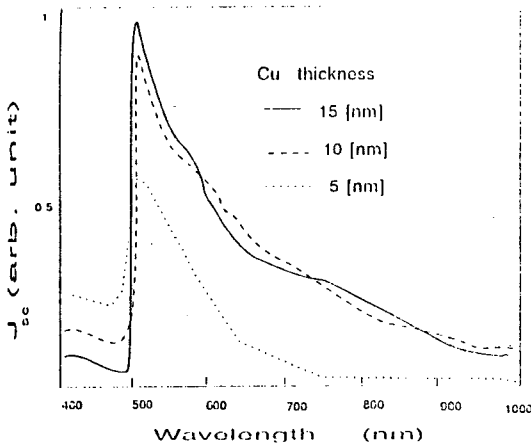


Fig.4. Spectral Dependence of Cu thickness

(2) Cu박막의 두께가 광전특성에 미치는 영향

Cu박막의 두께를 0~20[nm]로 변화시키면서 제작된 Cu/CdS/CdS/Al 박막의 광전특성을 그림 5에 나타냈다. 이때 CdS1 및 CdS2 두께는 각각 0.5[μ m]와 4.0[μ m]이다.

그림 5에서 η 는 변환효율, FF는 충실도, J_{sc} 는 단락 전류밀도, V_{oc} 는 개방전압을 나타내고 있다. 그림에서 광전특성은 Cu의 두께가 10[nm]까지 증가함에 따라 향상되었으나, 10[nm]를 초과하면 오히려 감소하였다. V_{oc} 는 10[nm]를 초과하여도 0.45[eV]의 일정한 값을 나타내었고, J_{sc} 와 FF 및 η 는 광여기-캐리어 수명의 감소나 직렬저항의 증가로 인하여 오히려 약간 감소하였다. 이상의 결과로부터 포텐셜장벽을 형성하는 Cu박막의 두께는 10[nm]임을 알 수 있었고, 과잉의 Cu원자는 다른 defect centers와 결합하거나 grain boundary에 존재하게 되어 오히려 광전특성의 저하를 초래하였다.

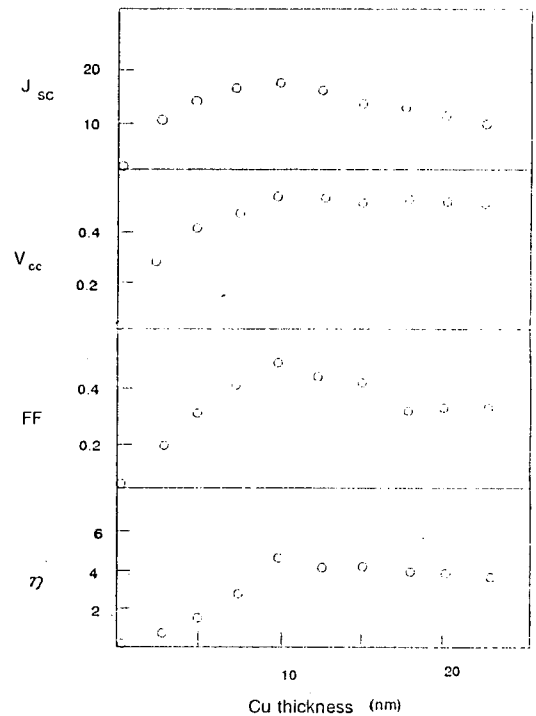


Fig.5. Cell Parameters as a function Cu thickness

(3) CdS박막의 두께가 광투과도에 미치는 영향

ITO글라스의 기판위에 Cu를 10[nm]로 증착하고 그 위에 CdS의 증착비를 변화시키면서 증착한 다음, 증착비의 변화에 따른 광투과도의 변화를 조사하여, 그림 6에 나타냈다.

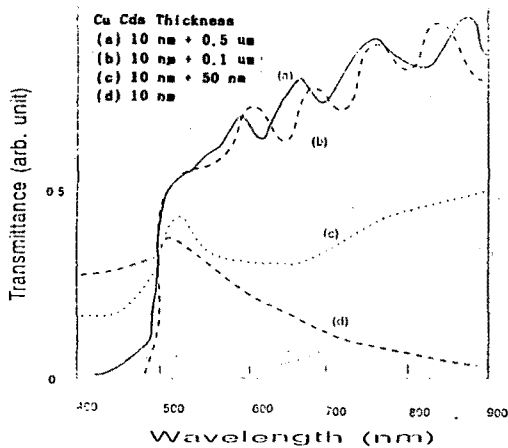


Fig.6. Transmittance of Cu and CdS Films

그림 6에서 투과도는 510[nm]이하의 단파장에서는 투과도가 감소하였고, 그 이상에서는 투과도가 현저히 증가하였다. CdS박막의 증착두께가 증가함에 따라 Cu 박막의 투과특성은 사라지고, 빛의 다중반사 간섭특성이 나타났다. 이것은 Cu의 박막위에 CdS박막을 증착 시킬수록 Cu원자의 완전환산이 이루어지기 때문으로 생각된다.

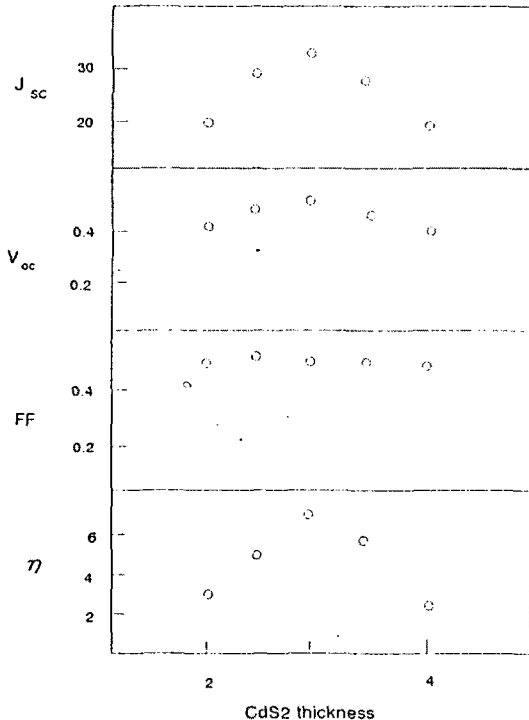


Fig.7. Cell Parameters as a function CdS₂ thickness

(4) CdS₂ 두께가 광전특성에 미치는 영향

CdS₂ 층은 glass\ITO\Cu\CdS₁ 박막위에 기판온도를 200[°C]에서 120[°C]로 낮추면서 동시에 두께를 변화시키면서 소자를 제작하였고, 후속 진공열처리하였으며, 이때 Cu 박막두께는 10[nm], CdS₂ 박막두께는 2[μm]를 유지하였으며, 그 결과를 그림 7에 나타내었다.

CdS 증착시 Cd와 S 비율로 conductivity의 조절은 기판온도와 증착속도를 변화시켜 얻을 수 있다¹³⁾. 300[°C] 이상의 기판온도에서 형성된 박막은 Cd원자가 S원자에 비해 적어서 높은 저항값을 갖게 되는 반면에 기판온도 150[°C] 이하에서 형성된 박막은 Cadmium원자의 과잉으로 낮은 저항값을 얻을 수 있다. 또 증착속도를 감소하면서 증착하면 Cadmium 원자가 막에 부착되는 확률이 떨어져서 증착된 박막은 높은 저항값을 갖게된다. 반대로 증착속도를 증가시키면 Cadmium원자의 부착력이 증가되어 낮은 저항값을 갖는 박막을 얻을 수 있다. 따라서, 높은전도성을 갖는 n-형 CdS 층은 기판온도 약 120[°C] 에서 증착비 2-4[nm]로 증가시키면서 증착하여 얻을 수 있다. 그러나 Cu 원자는 CdS₂ 증착시 낮은 기판온도 때문에 CdS₁ 층에서 CdS₂ 층으로 확산이 거의 어렵게 되며, 따라서 i-n 접합위치는 두 층계면에 놓이게 된 것이고, 접합에서 많은 재합선터를 발생시킬 것이다.

본 연구에서는, 더욱 효율 좋은 소자를 제작하기 위해서, CdS₂ 층의 일부두께를 증착시 기판온도를 200[°C] 에서 120[°C]로 변화시키면서 증착하고, 350[°C]에서 30분간 후속 열처리한후 다시 나머지부분을 증착하였다. 따라서 CdS₂는 두층으로 구성되었다. 첫번째층(CdS₂¹)은 약 10분동안 기판온도를 200에서 120[°C]로 낮추면서 증착하였다. 그리고 두번째층(CdS₂²)은 기판온도를 120[°C]로 유지하면서 증착하였고, 전체두께는 3~4[μm]가 되도록 조절하였다. 이 경우, CdS₂¹ 층의 가장좋은 두께는 약 3.0[μm]였고, 소자 효율은 6.15[%]였다. 그리고, CdS₂² 는 두께 약 1.5[μm]를 유지하였다. 두꺼운 CdS₂¹ 경우 단락-회로 전류가 감소하는 이유는 직렬저항 증가에 연유한 것으로 사료된다. 증착시 다른조건들은 일정하게 유지하였다. Cu 두께와 CdS₁ 층은 각각 10[nm]와 0.5[μm]로 유지하였다.

(5) 결정 구조

기판온도 200[°C]에서 유리기판위에 증착된 CdS 와 Cu, 그리고 환성된 소자의 결정구조를 알아보기 위해서 X-선 회절분석을 하여 그림 8에 나타내었다.

(a)는 $2\theta=43.4^\circ$ 에서 피이크점을 나타내었는데, 이것은 금속성 Cu (111) reflection에 해당한다. (b)는 hexagonal CdS 구조로 (111) reflection에서 큰 회절 피이크점이 나타났으며, 제작된 CdS 박막은 C-축에 방향성있게 성장하였다. (c)는 Cu 위에 기판온도 $200[^\circ\text{C}]$ 에서 증착한 CdS필름의 X-선 회절분석을 나타내고 있으며, C축으로 성장한 hexagonal CdS구조에 기인하는 많은 회절 피이크가 존재하였다. 분석결과 (002) reflection 강도가 여전히 크긴하지만 (b)경우와 비교하여보면, Cu가 존재함으로 인하여 (100) 이 먼저 나타났으며, 금속성 Cu 또는 Cu_2S 와 같은 다른 화합물을 나타내는 어떤 피이크도 나타나지 않았다. 그 이유는 모든 Cu원자가 증착시 CdS 박막속으로 확산하였기 때문이라고 생각된다.

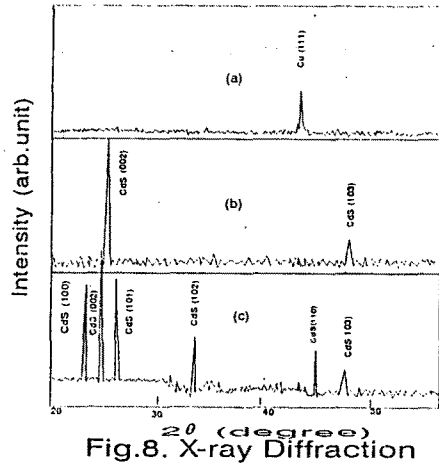


Fig.8. X-ray Diffraction

(6) 소자의 접합특성

온도를 $10[^\circ\text{C}]\sim 30[^\circ\text{C}]$ 범위로 변화시키고, 순방향 dark I-V 특성을 조사하여 그림 9에 결과를 나타내었으며, 접합장벽 높이를 계산하기 위해서 정전용량-전압특성을 조사하여 그림 10에 나타내었다.

그림 9의 직선은 순방향 다이오드 방정식($J=J_0 \exp(qV/nkT)$)을 만족하고, 장벽영역은 많은 재합과 여기생타를 포함한다고 가정하면, 이상계수(n)는 이 곡선의 기울기로부터 계산할 수 있다. 계산 결과 약 2.5를 나타내었다. 그림 10에서, $1/C^2$ 대 인가전압 측정 결과 abrupt i-n 접합 존재를 암시하는 직선을 나타내었고, 확산전위를 측정하기 위해서 전압축 연장선절편에 직선이 만나는 점을 찾으면 $0.63[\text{eV}]$ 확산전위를 확인하였다. i-n 접합 공핍층은 음전위로 대전된 보상 영역과 양전위로 대전된 n형영역으로 구성되어있다. 전체 음 및 양전하농도는 각각 $-e(N_A-N_D)$ 와 eN_D 이다. 그림 10의 직선기울기는 다음과 같이 표현된다. $d(C^{-2})/d(-V) = 2N_A/(e\epsilon_0\epsilon_s N_D(N_A-N_D))$. 여기서 N_A, N_D 와 ϵ_s 는 각각 이온화된 억셉터농도, 도너농도, 그리고 CdS 유전상수이다.

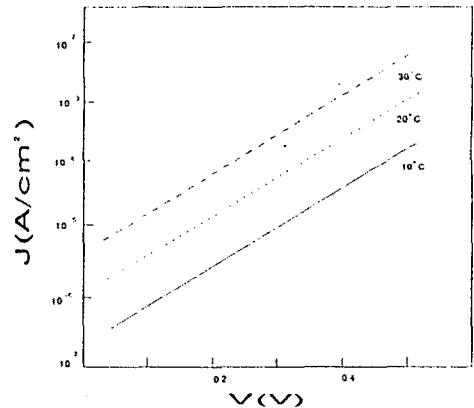


Fig.9. Temper. dependance of dark I-V property

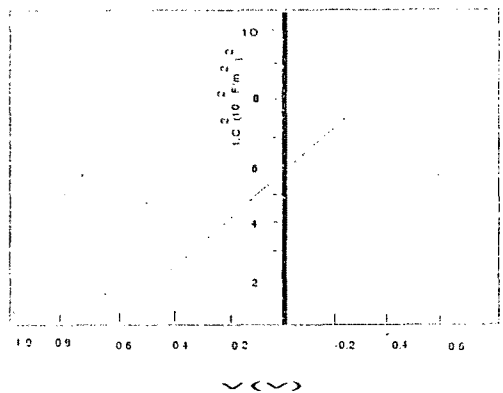


Fig.10. C-V Property

4. 결 론

Cu/CdS₁/CdS₂ 박막형 광전압소자를 증착공정의 증착 조건으로 제작하였다. 얇은 Cu 박막은 기판온도 200[°C]에서 두께 10[nm]로 먼저증착하고, 열처리한 다음, Cu/CdS 위에 추가로 CdS층을 2단계로 증착하였다. 첫단계는 고-저항성 진성 Cu-doped CdS₁ 층을 형성하였고, 2단계는 그 위에 CdS₂층을 형성하였는데, CdS₁ 박막은 증착시 기판온도를 200 에서 120[°C]로 감소시키면서 증착하여 i-n 접합을 형성하였다. CdS₂층은 기판온도 120[°C]에서 증착하여 저-저항 CdS₂ 박막을 형성하였다. Cu로 보상된 진성영역과 증착된 n-형 영역 사이의 i-n 접합은 약 0.63[eV] 정도의 전위장벽을 형성하였다. 제작된 소자중에서 가장 큰 효율은 텅스텐 램프조사 결과 6.15[%]였다.

참 고 문 헌

1. D.C. Reynolds, L.L. Antes and R.E. Marburger. *Phy.Re.*, Vol. 96(1954)533
2. F.Cabannes : *CR Acad.Sci.* 246(1958) 257
3. R.Hill : *Active and Passive Thin Film Devices*, (Academic Press, London, New York 1978)
4. A.L.Fahrenbruch and R.H.Bube : *Fundamentals of Solar Cells*(Academic Press, New York, 1983)3.
5. R.Williams and R.H.Bube : *J. Appl. Phys.* 31(1960) 968
6. D.A.Cusano : *Solid-state Electron.* 6(1963)217
7. K.L.Chopra and S.R.Das : *Thin Film Solae Cells* (Plenum Press, New York and London, 1983)
8. K. Takahagi, Y. Kashiwaba and H. Saito : *Technol. Rep. Iwate Univ.* 5(1971) 37.
9. Savelle M and Bougnot, "Problems of the CdS/Cu_xS Cell" Chapter 6 of solar Energy conversion, *Solid-state Physics*, Vol. 31(1979)
10. H.G.Grimmeis and R.Memming : *J. Appl. Phys.* 33 (1962)2217
11. J. A. Bragagnolo, A. M. Barnett, J. E. Phillips, R. B. Hall, A. Rthwarf and J. D. Meakin : *IEEE Trans. Electron Devices* ED-27(1980)645
12. Kashiwaba, Hitosh Kirita, Hideshi Abe, Toshio Ikeda, *J. J. Appl. Phys.* (1990)1733
13. G. Fulop, M. Doty, P. Meyer, J. Bertz and C. H. Liu, "High-Efficiency Electrodeposited Cadmium Telluride Solae Cells", *Appl. Phys. Lett.*, 40, p. 327(1982)