

태양전지용 CdTe박막의 열처리에 따른 특성

남 준 현*, 이재 형*, 박 용 관*
* 성균관대학교 전기공학과

The effect of annealing on the Characteristics of CdTe thin film

Jun-Hyun Nam , Jae-Hyung Lee , Yong-Kwan Park*
* Dept. of Elec. Eng. Sung Kyun Kwan Univ.

Abstract

In this paper, structural, optical properties of CdTe thin films and photovoltaic properties of thin film CdS/CdTe solar cell prepared by thermal vacuum evaporation were studied. The crystal structure of CdTe films was zincblend type with preferential orientation of the (111)plane parallel to the substrate. The heat treatment appears to stabilize this structure. The result of optical absorption and transmittance show that solar radiation with energy larger than bandgap is almost completely absorbed within an about 2 μ m thickness of the evaporated CdTe layer and transmittance of the CdTe film was larger with increasing annealing temperature.

It was found that CdS/CdTe solar cell characteristics were improved by the heat treatment.

1. 서론

박막형 화합물반도체 태양전지는 직접천이형 에너지 밴드갭(E_g)을 지닌 반도체로 제조되므로 얇은 두께에서도 태양광 에너지를 효과적으로 흡수하는 장점을 지닌다^{1,2)} 특히 II-VI족 화합물 반도체인 CdTe는 에너지 bandgap이 1.4~1.5(eV)로서 태양광을 효과적으로 사용할 수 있는 최적이론치에 해당하는 금지대 폭을 가지고 있고 직접천이형으로 광흡수계수가 $3 \times 10^4[\text{cm}^{-1}]$ 로³⁾ 매우 크기 때문에 박막형 태양전지의 광흡수층으로 많이 연구되고 있다.

이러한 CdTe박막의 제조방법으로는 스크린프린팅/소결법⁴⁾, 스퍼터링^{5,6)}과 전착법⁷⁾, 근접 승화법⁸⁾, 진공증착법¹⁻³⁾ 등 여러 가지가 있는데 이 중 진공증착법의 경우 박막제작이 용이할 뿐만 아니라 저가격이면서 대면적의 지상용 태양전지를 제작할 수 있는 장점이 있다.

본 연구에서는 진공증착법으로 CdTe 박막을 제조하여 열처리에 의한 특성변화를 관찰하였으며, ITO/CdS/CdTe 구조의 태양전지를 제조하여 전지특성을 조사하였다.

2. 실험

2.1 시편제작 및 열처리

CdTe의 증착에는 Leybold사의 다목적 증착장치(AG L-560 Universal coating system)의 Thermal Evaporation을 사용하였으며 증착원료로는 99.999% 순도의 pellet형을 사용하였으며 Thermal boat에 흐르는 전류량을 변화시켜 원하는 증발속도를 유지시켰다. 박막제조시 재현성은 수정진동자의 원리를 이용한 XTC Sensor를 사용하여 증착두께 및 증착속도를 원하는 수치만큼 유지시킬 수 있었는데 최종증착된 두께는 α -step을 사용하여 그 값을 보정하였다. 기판온도는 280[$^{\circ}\text{C}$]로 유지시켰으며, source와 기판사이의 거리는 4[cm], 증착시 진공도는 5×10^{-4} [torr]을 유지시켰다.

제조된 CdTe박막은 Furnace 와 RTA 법을 이용하여 400~550[$^{\circ}\text{C}$]로 열처리되었는데 열처리 전 $\text{CdCl}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$ 포화용액에 dipping 하여 결정립 성장과 재결정 효과를 얻고자 하였다.

CdS를 증착시킨 ITO glass위에 CdTe를 증착하여 ITO/CdS/CdTe 구조의 태양전지를 제작하였다. CdS막은 기판온도 200[$^{\circ}\text{C}$]에서 7000A 정도의 두께로 증착한 뒤 Furnace에서 400[$^{\circ}\text{C}$], 30분간 열처리하였으며, 표면의 Oxide층을 제거하기 위해 CdTe 증착전 Hydrazine 용액에 수분간 dipping하였다. 후면전극 증착전 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 검사를 하였고, 제조된 박막의 미세구조와 결정립의 크기를 관찰하기 위해 SEM을 이용하였으며, SEM에 부착된 EDX 측정기를 통해 CdTe 박막내부의 성분비 변화를 관찰하였다. 박막의 광투과도 및 광흡수도는 Spectrophotometer를 이용하여 측정하였다. 태양전지의 광전류-전압 측정을 위해 광원으로는 Xenon lamp를 사용하였으며 silicon pyrometer로 빛의 세기를 $100[\text{mW}/\text{cm}^2]$ 으로 조절하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

제조된 CdTe박막의 결정성을 조사하기 위하여 X-ray 회절 검사를 하였고 그 결과를 그림 1에 나타내었다. 진공증착된 다결정 CdTe박막은 기판온도에 관계없이 열처리전의 경우 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 furnace 열처리 및 RTA에 의해 (111)면 방향의 peak 이외에 cubic의 (200)과 (311)면등에 대응하는 peak가 관측되며 이러한 결과로부터 열처리에 의해 cubic의 zinc blend로 결정구조가 안정화됨을 확인할 수 있었다.

그림2는 제조된 CdTe 시편의 열처리 전후의 SEM측정 결과를 나타내었다. 열처리하지 않은 CdTe박막의 표면은 미세한 결정립의 크기가 관찰되고 열처리 후에 결정립 크기가 커짐을 관찰할 수 있었으며 이러한 결과는 RTA 처리된 시편에서도 유사한 결과를 나타내었다.

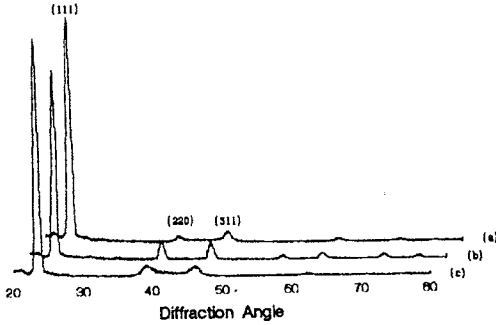


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of CdTe films for heat treatment : (a) as-deposited (b) RTA (c) furnace annealing

일정두께로 제조된 CdTe 박막의 경우 기판온도에 관계없이 과잉 Te 성분이 관찰되나 열처리에 의해 과잉 Te양이 감소함을 EDX 결과에서 관찰할 수 있었다. 표 1에서 볼 수 있는 바와 같이 일정한 기판온도에서 제조된 시편의 경우 열처리에 의해 과잉 Te의 양이 감소하여 열처리전의 시편보다 화학양론적 조성에 접근하고 있음을 관찰할 수 있다.

그림 3은 열처리온도에 대한 CdTe박막의 광흡수율을 측정된 결과이다. 400~800[nm]의 파장범위에서 광흡수는 2 이상의 값을 가지며 그 이상의 파장영역에서 광흡수는 감소함을 관찰할 수 있는데 이것으로부터 400~800[nm] 파장범위에 해당하는 에너지를 갖는 입사 photon은 2[μm]정도의 두께 내에서 거의 흡수됨을 알 수 있다.

열처리온도에 따른 광투과도를 측정된 결과 그림 4에서 볼 수 있듯이 830[nm]부근에서 sharp한 투과 edge가 존재하는데 이 파장은 CdTe의 bandgap인 1.5[eV]에 해당한다. 또한 파장이 증가함에 따라 급격히 투과가 커지며 열처리 온도 증가에 따라 흡수단 이하에서의 투과율은 점차 커짐을 알 수 있다.

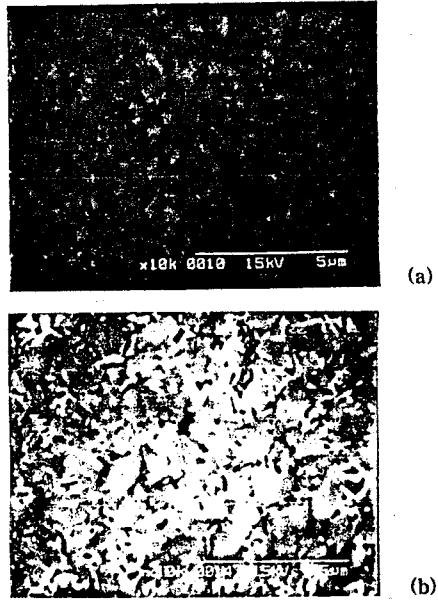


Fig. 2 SEM micrograph of CdTe thin films deposited at $T_s:280[^\circ\text{C}]$: (a) as-deposited (b) annealed in furnace($400[^\circ\text{C}]$, $30[\text{min}]$)

Table 1 Composition of CdTe thin films for various annealing temperature

Annealing Temperature [$^\circ\text{C}$]	Cd : Te [atomic %]
no annealing	43.1 : 56.9
300	47.74 : 52.26
350	48.01 : 51.99
400	47.83 : 52.17
500	47.87 : 52.13

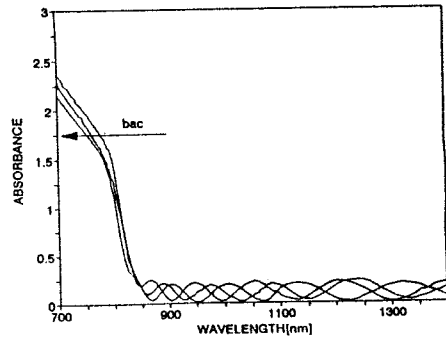


Fig. 3 Absorption spectra of CdTe thin films for various annealing temperature : (a)as-deposited (b)Ta:300[$^\circ\text{C}$] (c)Ta:400[$^\circ\text{C}$]

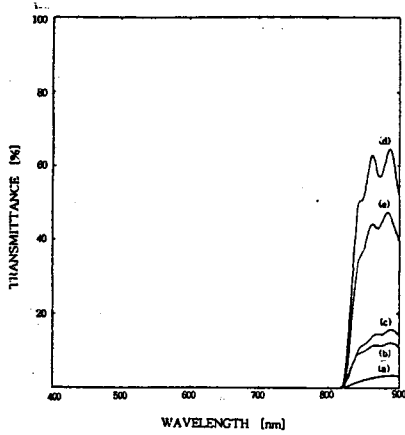


Fig. 4 Transmittance spectra of CdTe thin films for various annealing temperature :
 (a)as-deposited (b)Ta:300[°C] (c)Ta:350[°C]
 (d)Ta:400[°C] (e)Ta:500[°C]

Table 2. Photovoltaic Characteristics of CdS/CdTe solar cell for various annealing temperature

annealing temperature	V _{oc} (mV)	J _{sc} (mA/cm ²)	F.F.	η (%)
450°C	610	5.47	—	—
500°C	610	12.73	0.37	3
550°C	600	31.8	0.4	8.3

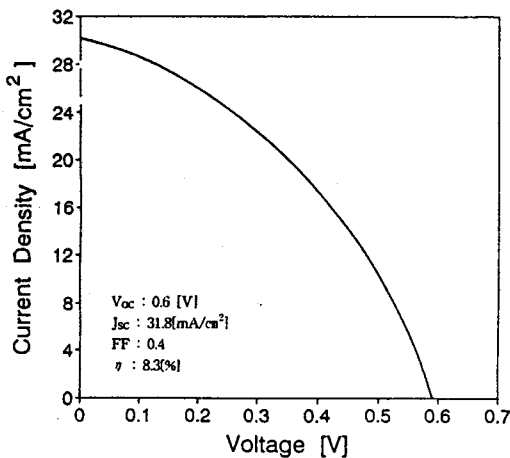


Fig. 5 Photo J-V characteristics of solar cell

제작된 ITO/CdS/CdTe 태양전지의 여러 열처리 온도에 따른 전지특성을 표2에 나타내었다. 표에서 볼 수 있듯이 개방전압은 열처리온도에 관계없이 일정한 값을 가지나 단락전류 및 Fill Factor는 열처리온도 증가에 따라 점차 증가하여 전지특성이 향상됨을 알 수 있다. 이것은 열처리에 의해 CdS 및 CdTe박막의 결정성이 향상되고, carrier trapping의 원인이 되는 박막내 결함들이 제거되어 소자의 직렬저항이 감소하기 때문인 것으로 생각된다.

4. 결론

- (1) CdTe 박막의 구조적 특징은 X-ray 회절 분석 결과 기판에 평행한 (111)면 방향으로 우선 성장방위를 보이는 zinc blend구조를 나타내며 열처리에 의해 이러한 결정구조가 안정화됨을 확인할 수 있었다.
- (2) EDX 분석 결과로부터 CdTe박막은 열처리에 의해 보다 화학양론적 조성에 접근하고 있음을 알 수 있었다.
- (3) CdTe박막의 광흡수 및 무과 측정 결과로부터 400~800[nm]의 파장범위에 해당하는 에너지를 갖는 입사 photon은 2[μm]정도의 두께 내에서 거의 흡수됨을 관찰할 수 있었다.
- (4) 제작된 태양전지의 전지특성은 열처리에 의해 향상됨을 관찰할 수 있었다.

참고문헌

1. T. Suntola, MRS BULLETIN, October, pp. 45 (1993)
2. C. Ferekides and J. Britt, Technical Digest of the International PVSEC-7, pp. 509 (1993)
3. W. Mitchell, A. L. Fahrenbruch and R. H. Bube, J. Appl. Phys. , 48(1977) 829
4. I. Clemminck, M. Burgelman, A. Vervaeet and J. De Poorter, Proc. 10th EC Photovoltaic Solar Energy Conf., Lisbon, pp.570 (1991)
5. G. S. Sanyal, A. Mondal, K. C. Mandal, B. Ghosh et. al. , Solar Energy Materials, 20 pp.395-404 (1990)
6. X. Li, T. A. Gessert, R. J. Matson, J. F. Hall and T. J. Coutts, J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 12, No. 4, (1994)