

Cu₂Te 배면 전극을 이용한 p-type CdTe 태양전지의 ohmic contact 형성 및 CdTe 태양전지의 광전압 특성

김기환¹ · 윤재호 · 이두열 · 안병태

한국과학기술원

Formation of Ohmic Contact in P-Type CdTe Using Cu₂Te Electrode and Its Effect on the Photovoltaic Properties of CdTe Solar Cells

Ki Hwan Kim¹, Jae Ho Yun, Doo Youl Lee and Byung Tae Ahn

Department of Materials Science and Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology,

373-1 Guseong-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-701

(2002년 11월 20일 받음, 2002년 12월 13일 최종수정본 받음)

Abstract In this work, CdTe films were deposited on CdS/ITO/glass substrate by a close spaced sublimation (CSS) method. A Cu₂Te layer was deposited on the CdTe film by evaporating Cu₂Te powder. Then the samples were annealed for p+ ohmic contact. TEM and XRD analysis showed that CdTe/Cu₂Te interface exhibited different forms with various annealing temperature. A good p+ ohmic contact was achieved when the annealing temperature was between 180°C to 200°C. Best cell efficiency of 12.34% was obtained when post annealing temperature was 200°C for 5 min. Thermal stress test of the CdS/CdTe cells with carbon back contact showed that the Cu₂Te contact was stable at 50°C in N₂ and was slowly degraded at 100°C in N₂. In comparison to the conventional carbon contact, the Cu₂Te contact showed a better thermal stability.

Key words: CdTe, Cu₂Te, back contact, solar cell, CSS

1. 서 론

CdTe 계 태양전지는 CdTe 층이 태양광의 스펙트럼을 고려할 때 가장 이상적인 금지대 폭을 가진 물질이어서, 연구가 활발히 진행중인 화합물 반도체 태양전지이다.¹⁾ 또한 CdTe 계 태양전지는 높은 광흡수 계수 때문에 이중 접합 형태의 구조를 가져야 하므로 광투과 층이 필요하고, 광투과 층으로써 CdTe와 격자 불일치가 적은 n-type CdS가 많이 사용되어서 태양전지는 CdS/CdTe의 이중 접합 (heterojunction) 구조를 갖는다.

CdTe 박막을 제조하는 방법으로는 주로 근접 승화법 (Close Spaced Sublimation: CSS) 이 쓰이는데, 제조 방법이 간단하고 높은 증착 속도를 가지고 있어서 대면적의 태양전지를 경제적으로 제조하기에 적합한 방법이다.

배면 전극의 경우 높은 일함수를 가지고 있는 CdTe와 ohmic contact을 이루기 위해서 여러 가지 전극에 대한 연구가 행하여지고 있다. 그 중에 널리 쓰이는 탄소 전극의 경우 15% 이상의 높은 효율을 보고 있다.²⁾ 그러나 탄소 전극 경우, 시간 경과에 따른 태양전지의 열화 현상 (degradation) 이 심하게 관찰되며, 공정상의 문제로 재현성있는 contact 형성이 어렵다. 이러한 탄소 전극의 문제들로 인하여,

대안 물질로 Cu₂Te, ZnTe, Sb₂Te₃ 전극이 있으며^{3,4)}, 이중 Cu₂Te의 경우 CdTe와 격자 불일치가 적고 CdTe 내로 Cu 확산에 의한 p+ CdTe 형성하여 터널링 효과를 이용하여 ohmic contact을 만들 수 있다.^{5,6)}

본 연구에는 배면 전극 물질로 Cu₂Te를 사용하였다. 기존의 Cu₂Te 배면 전극의 경우, CdTe에 Cu를 그대로 증착시켜 Cu₂Te를 형성시킨다.⁷⁾ 이 방법의 경우 잔류 Cu와 CdTe 내로 과도한 Cu의 확산으로 빠른 열화현상을 초래할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 화합물 Cu₂Te를 진공 증발법을 이용하여 배면 전극 물질로 증착하였다. 효과적인 contact 형성을 위해 Cu₂Te 증착 후 열처리를 실시하였으며, 열처리 조건에 따른 태양전지의 광전압 특성을 살펴보았다. 또한 열 가속 실험을 통하여 Cu₂Te 전극의 열화현상과 배면 전극의 안정성을 살펴보았다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 용액 성장법 중의 하나인 CBD (Chemical Bath Deposition) 법을 이용하여 CdS 막을 증착하였다. 상온에서 Cd(CH₃COO)₂ 0.01 M과 NH₄(CH₃COO)을 탈이온수에 섞은 용액과 Thiourea ((NH₂)₂CS) 0.02M 용액을 만들었다. 암모니아 용액으로 Cd(CH₃COO)₂ + NH₄

† E-mail: cantabile@kaist.ac.kr

(CH₃COO) 용액의 pH를 12로 맞춘 후 두 용액을 170mL 씩 취해 비커에 혼합하였다. 여기에 glass/ITO 기판을 삽입한 후, 비커를 항온조에 넣어 온도를 85°C까지 가열한 후 계속 이 온도를 유지하였다. 반응 중 스테러를 이용하여 용액을 교반하여 주었다. CdS 막의 제조가 끝난 후 초음파 세척을 통해 표면의 입자를 제거하였으며, H₂SO₄를 이용하여 glass 뒷면의 CdS는 모두 식각하였다.

광흡수 층으로 사용된 CdTe는 근접 승화법(Close Spaced Sublimation)으로 제조되었다. 근접승화법에 사용될 소스는 Cd/Te 분말의 몰 비 0.67에 맞추어진 것을 사용하였다. 근접 승화법 다음과 같은 3가지의 과정을 거친다. 먼저 질소 분위기에서 150°C, 10분 동안 열처리를 수행한다. 그 후 400°C에서 CdS막의 H₂ 열처리를 in-situ로 행하였다. 마지막으로 He 5mTorr에서 3분간 대략 5um의 CdTe를 증착한 후 440°C에서 15분간 CdCl₂ 열처리를 하였다.

본 실험에서 배면 전극으로 사용된 Cu₂Te/Au는 기상 증발법으로 50nm증착하였다. 증착 후에는 100°C, 150°C, 180°C, 200°C와 250°C에서 후속 열처리를 5분간 실시하였다. 마지막으로 Au 전극을 증착한 후 태양전지를 완성하였다. 그 후 각각의 온도에 따른 CdTe 태양전지의 광전압 특성을 살펴보았다.

열 가속 실험은 상온과 질소 분위기의 50°C, 100°C에서 일정 시간을 두면서 시효(aging)를 실시하였다. 매 단위 시간마다 광전압 특성을 평가하여 태양전지의 열화현상을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Cu₂Te 증착 후 열처리에 따른 Cu₂Te 박막의 미세 구조 변화

CdTe는 큰 값의 일함수를 가지기 때문에 Fig. 1과 같이

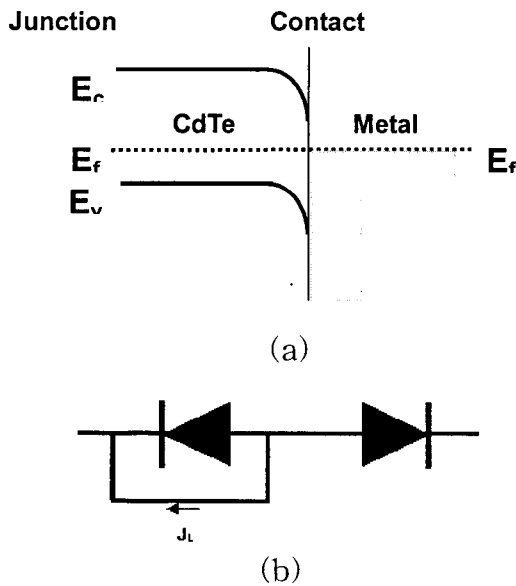


Fig. 1. (a) Energy band diagram of CdTe solar cells (b) Simple equivalent electrical circuit of CdTe solar cells

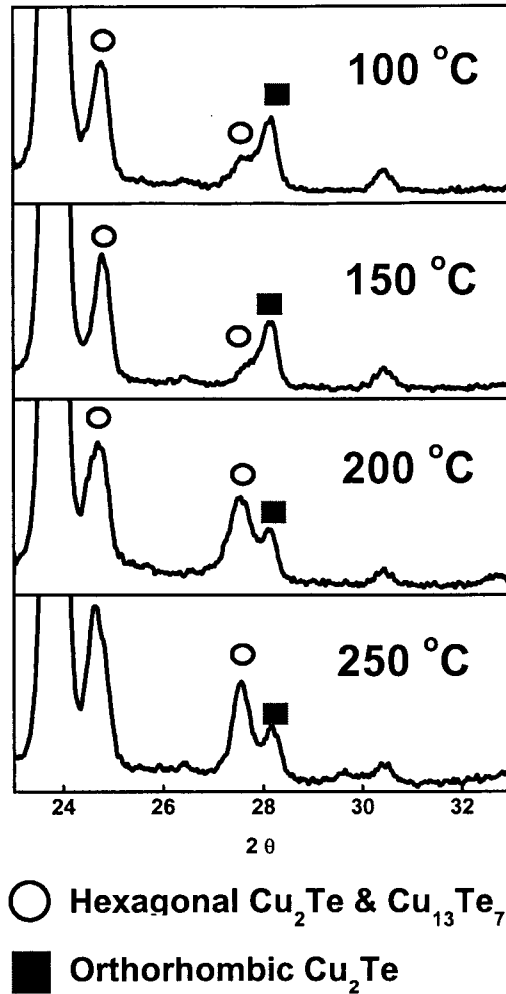


Fig. 2. XRD patterns of CdTe/Cu₂Te films annealed at 100°C, 150°C, 200°C and 250°C

schottky contact을 이룬다. 따라서 CdS/CdTe junction과 배면 전극이 마주보는 다이오드의 형태를 보이게 된다. 이는 “roll over” 현상으로 불리며, 전체 태양전지의 직렬 저항에서 CdTe와 배면전극 사이의 contact 저항이 주요하게 작용하게 되어, 태양전지의 광전류 흐름에 효과적인 장벽으로 작용하여 심각한 특성 저하를 초래한다.⁶⁾ 본 실험에서는 이러한 문제를 해결하기 위해 배면 전극 물질로 Cu₂Te을 증착하였다. Cu₂Te 배면전극은 CdTe 내로 Cu의 도핑(doping)에 의한 p+ CdTe층을 만들어 터널링 효과에 의한 ohmic contact 만들 수 있기 때문이다.⁷⁾ Cu₂Te 배면 전극을 사용하는 경우 Cu의 확산을 촉진시키기 위해서는 후속 열처리가 필요하게 된다. 본 실험에서는 질소 분위기에서 100°C, 150°C, 180°C, 200°C와 250°C에서 5분 동안 후속 열처리를 실시하였으며, 그에 따른 Cu₂Te와 CdTe 간의 구조 변화를 관찰하였다.

Fig. 2는 온도에 따른 CdTe/Cu₂Te의 XRD 회절상의 변화이다. CdTe 위에서 육방정계(hexagonal) 구조를 가지는 Cu₂Te, Cu₇Te₄, Cu₁₃Te₇ 등이 발견되었다. 또한 사방정계 구조를 가지는 Cu₂Te도 발견되었다. 후속 열처리의 온도가 올라감에 24.7° 부근의 피크의 강도가 증가하며,

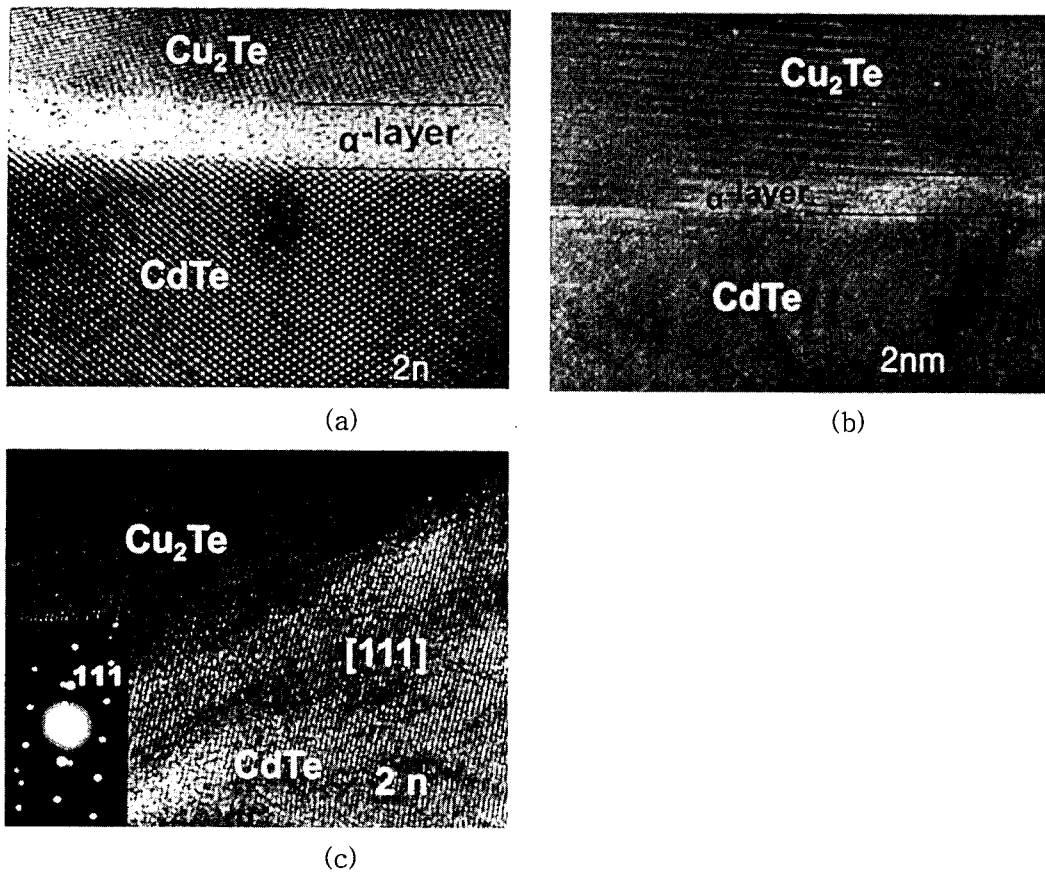


Fig. 3. HRTEM images of CdTe/Cu₂Te interface of different heat treatment (a) as dep (b) 150°C (c) 200°C epitaxial growth Cu₂Te on CdTe

28°에서 감소하는 경향을 볼 수 있다. 강도가 증가하는 상들은 육방정계 구조의 Cu₂Te와 Cu₃Te₇이며, 감소하는 상은 사방정계 구조를 가지는 Cu₂Te이다. 따라서 CdTe 위에서 열처리가 진행됨에 따라 Cu_{2-x}Te의 안정한 상은 육방정계 구조라 사료된다.

후속 열처리 온도가 증가함에 따라 Cu₂Te와 CdTe 계면의 변화를 살펴보기 위해 TEM 분석을 실시하였다. Fig. 3은 CdTe/Cu₂Te 계면의 단면 HR-TEM 상이다. TEM 분석 결과 as-dep Cu₂Te와 CdTe 사이에는 비정질 층이 존재함을 알 수 있었다. 그러나 후속 열처리 온도가 올라감에 따라 줄어드는 경향을 보이다가, 200°C 이상에는 더 이상 관찰할 수 없었다. 또한 부분적으로 Cu₂Te의 에피택시얼 성장을 한 부분도 관찰할 수 있었다. SADP 분석을 통해서 CdTe의 <111> 방향으로 Cu₂Te가 성장한 것을 알 수 있었다. CdTe와 Cu₂Te 사이에 비정질 층이 생기는 원인은 아직 명확하지는 않다. 가능한 원인으로 Cu의 빠른 확산으로 추측하고 있다. Cu₂Te 증착 시에 Cu의 빠른 확산으로 CdTe 표면에서 제대로 결정질을 만들지 못하고 비정질 층으로 존재하다가, 후속 열처리를 통하여 에너지를 받아 다시 결정질로 변한 것으로 판단된다.

TEM 분석 결과와 XRD 회절상의 변화는 Cu₂Te와 CdTe 구조에서 그 원인을 찾을 수 있었다. Zincblende 구조를 가지는 CdTe의 (111) 면과 육방정계 구조를 가지는

Cu₂Te의 (0001) 면의 Te 원자 사이의 거리가 각각 4.5 Å과 4.2 Å 정도로 6%의 비교적 적은 격자 불일치를 가지고 있다. 따라서 적은 격자 불일치로 인하여 Cu₂Te는 CdTe 위에 증착되었을 때, 크게 영향 받아 육방정계의 구조를 가지는 상으로 변태를 일으키는 것으로 사료된다.

3.2. Cu₂Te 배면전극 증착 후 열처리에 따른 CdTe 태양전지의 광전압 특성

후속 열처리에 따른 Cu₂Te 배면 전극과 CdTe와의 직접적인 contact 저항 측정은 어렵기 때문에 태양전지의 전체 직렬 저항, 암상태의 JV (current density-voltage) 특성 및 광전압 특성값들의 비교를 통하여 Cu₂Te 배면전극의 특성을 살펴보았다.

Fig. 4는 후속 열처리에 따른 CdTe 태양전지의 광전압 특성을 보여준다. 후속 열처리를 200°C에서 5분간 수행했을 경우, 효율 12.34%, J_{sc}=22.4mA/cm², V_{oc}=0.79V, 충실도 (fill factor)=0.73으로 가장 우수한 태양전지를 얻을 수 있었다. 태양전지의 효율은 단락 전류 밀도 (J_{sc}), 개방전압 (V_{oc})와 충실도의 곱에 비례한다. 특히 본 연구에서 효율은 충실도의 변화에 잘 일치하는 결과를 얻을 수 있었다. 한편 태양전지의 충실도는 전지 전체의 직렬, 병렬 저항에 많은 영향을 받는다. 특히 낮은 직렬 저항은 충실도 향상의 필수적이다.⁷⁾ Fig. 5는 Cu₂Te 배면 전극 증착 후 후속 열처리에 따른 직렬 저항의 변화를 나타낸 것이다. 충

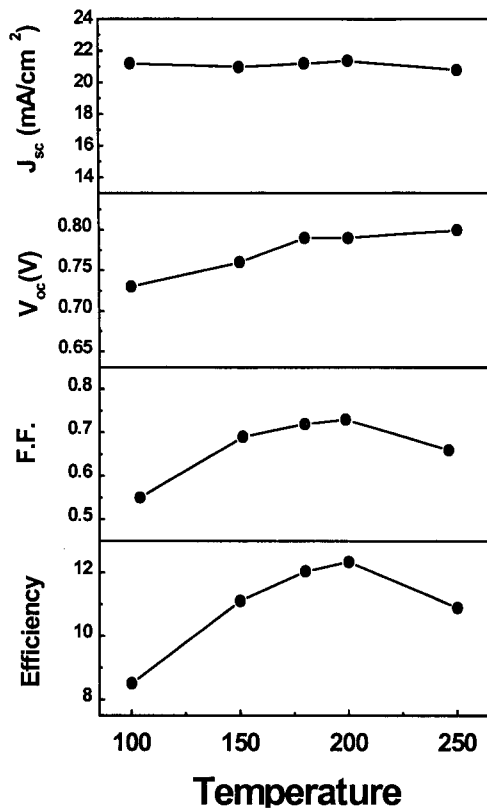


Fig. 4. Photovoltaic parameters of CdTe solar cells with Cu₂Te back contact as different annealing temperature.

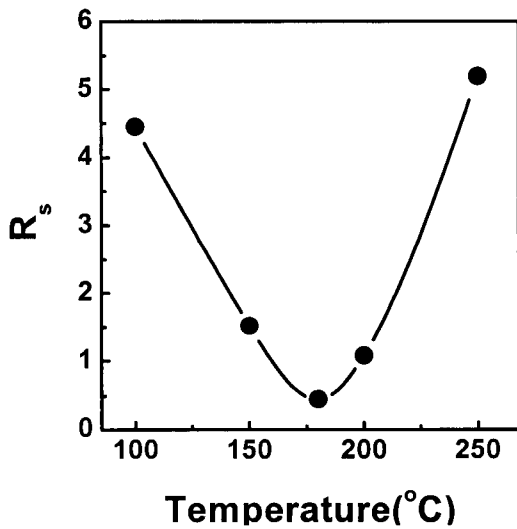


Fig. 5. Series resistance of CdTe solar cells at 100°C, 150°C, 180°C, 200°C and 250°C

실도의 움직임과 상당히 일치하는 경향을 보인다. 직렬 저항 자체만으로는 180°C에서 열처리 될 때 가장 낮은 값을 가지지만, 효율에서는 200°C에서 열처리 될 때보다 조금 낮게 나왔다. 이는 pn 접합 특성이 다소 200°C에서 열처리된 태양전지가 우수한 것으로 보인다. 본 연구에서는 적절한 후속 열처리는 온도는 180~200°C 임을 관찰할 수 있었고, 이러한 결과의 원인들에 대하여 분석하여 보았다.

Fig. 6은 암상태의 JV 곡선이다. 암상태의 JV 곡선은

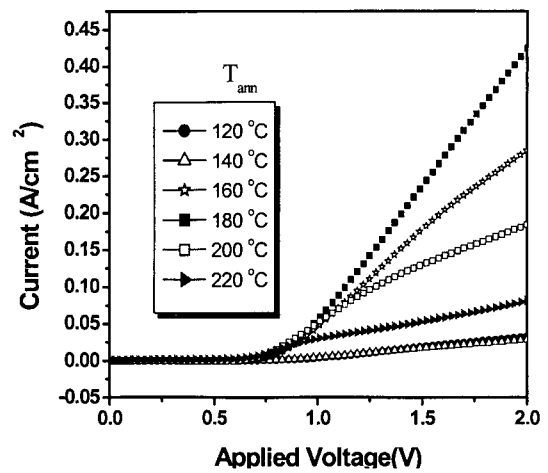


Fig. 6. JV curves of CdTe solar cells under dark condition

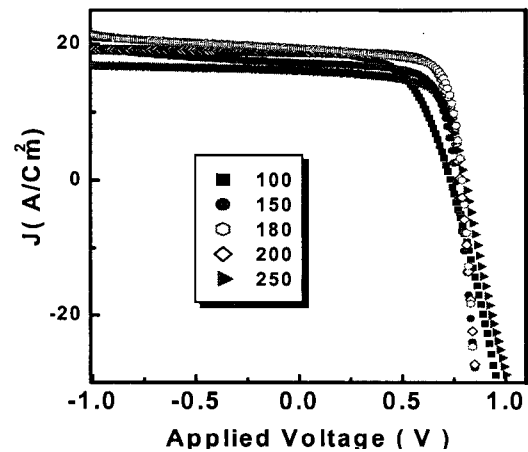


Fig. 7. JV curves of CdTe solar cells under illumination condition

태양전지의 pn 접합과 배면 전극의 특성을 평가하는데 유용한 분석 방법이다. 우수한 태양전지일수록 암상태 JV 곡선은 이상적인 지수함수의 모양에 가깝게 된다. 배면 전극 특성이 우수하지 못하다면, JV 곡선에서 인가 전압 증가에 따른 전류 밀도의 증가폭이 어느 시점에서 둔화하는 모양을 보이게 된다. 이는 앞서 설명했던 pn 접합과 배면전극이 마주보는 다이오드 형태를 취하는 roll over 현상이 나타나기 때문이다.⁷⁾ 본 실험에서도 적정 후속 열처리 온도인 180~200°C을 벗어나게 되면 이 같은 roll over 현상을 관찰할 수 있었다. Fig. 7은 광상태의 JV 곡선이다. 여기서도 적정 열처리 온도인 180~200°C일때 이상적인 태양전지의 거동에 가까우며, 이러한 적정 열처리 온도를 벗어남에 따라 인가전압에 대한 전류밀도의 증가폭이 감소하는 roll over 현상이 관찰되었다. 이러한 결과들은 Fig. 3의 광전압 특성과 Fig. 4의 후속 열처리에 따른 직렬 저항의 변화와 매우 잘 일치한다. 즉, 직렬 저항은 배면 전극 영역의 변화에 따라 민감하게 변하는 것으로 관찰하였다. 이러한 일련 현상들은 Cu 이온에 의해 주도적인 영향을 받은 것으로 사료된다. 후속 열처리 온도가 180°C까지 이르게 되면 열적 여기(Thermal activation)에 의한 Cu 이온의

확산이 촉진되어 CdTe 표면을 p+ 층으로 만들어주며, 터널링에 의한 ohmic contact를 형성시켜 contact 저항 감소를 가져오는 것으로 사료된다. 동시에 앞선 장에서 언급되었듯이 후속 열처리 온도가 증가함에 따라 구조적인 관점에서 CdTe와 Cu₂Te 간의 격자 일치가 잘 이루어져 contact 저항 감소에 기인했으리라 생각된다. 그러나 후속 열처리 온도가 200℃를 초과했을 경우에는 Cu₂Te 전극 특성의 저하는 아직 명확하지 않다. 여러 문헌에 의하면 과도한 후속 열처리로 인하여 Cu가 CdTe 내로 깊이 침투하게 되면 recombination center로 작용한다고 보고되고 있다.⁷⁾ 그러나 본 실험의 경우 위와 같은 원인이었다면, 단락 전류 밀도의 저하에 큰 영향을 주었어야 하지만, 태양전지의 직렬 저항 증가로 인한 충실도 저하가 주된 원인이었다. 따라서 배면 전극의 특성 저하로 인한 직렬 저항 증가가 가장 큰 영향을 주었으리라 사료된다. 본 연구의 경우 가능한 해석으로는, 배면 전극의 특성 저하는 높은 후속 열처리 온도로 인하여, Cu₂Te/CdTe 계면 부근의 Cu 이온은 CdTe 내로 과도하게 확산되기 때문에 계면 주위에는 Cu 이온의 농도가 낮아지게 되어 계면 부위는 다시 p+ 도핑에서 p 도핑으로 변하게 된다. 그 결과 다시 ohmic contact에서 schottky contact으로 변하는 것으로 보인다. 따라서 과도하게 높은 온도에서 열처리될 때는 태양전지의 광전압 특성이 저하는 되는 것으로 판단된다.

3.3. Cu₂Te 배면 전극을 사용한 태양전지의 안정성과 열가속 실험

Fig. 8은 Cu₂Te 와 기존의 탄소 전극을 사용한 태양전지를 아무런 stress를 주지 않고 상온에서 두고 시효 실험을 한 것이다. Cu₂Te 증착한 태양전지의 초기 효율은 7.37%이며, 탄소 전극을 증착한 태양전지는 6.94%이다. Cu₂Te 전극의 경우 태양전지의 제작 후 2달이 지난 시점에서 대략 초기 효율의 70% 수준을 유지하고 있지만, 탄소 전극의 경우 260시간 만에 초기 상태의 절반 가량의 효율로 떨어졌다. 탄소 전극은 자체 변질과 수분 및 불순물 흡수로 인한 열화 현상이 쉽게 일어난다고 알려져 있다.¹⁰⁾ 그러나 Cu₂Te 전극은 공기 중 수분이나 자체 변질 현상에 덜 민감하기 때문으로 설명된다. 시효시 이 두 전극의 공통적인 특징은 V_{oc}와 충실도는 변화는 거의 없지만, J_{sc}의 감소로 인한 효율의 저하를 가져온 것이다. V_{oc}가 변화가 없음은 아직 junction 특성은 저하되지 않음을 뜻한다. 즉, junction에서 전자 분리는 시효가 장시간 되어도 크게 영향받지 않는 것으로 관찰되었다. J_{sc}만 감소가 일어나는 것은 contact 특성의 저하로 설명이 가능하다. 시간이 흐름에 따라 Cu는 CdTe 내로 확산하게 되고, 필요 이상으로 확산하여 상당량의 Cu가 interstitial site에 침투해 deep donor가 되며, recombination center로 작용하게 되는 것으로 설명 가능하다.⁷⁾ 또한 Cu는 CdTe 내로 깊이 침투했지만, junction까지는 도달하지 못한 것으로 판단된다.

Fig. 9는 50℃와 100℃ 질소 분위기에서 가속 실험을 수행하여 CdTe 태양전지의 열적 안정성을 평가하였다. 50℃에서 초기 효율은 Cu₂Te 배면 전극을 사용한 태양전지는

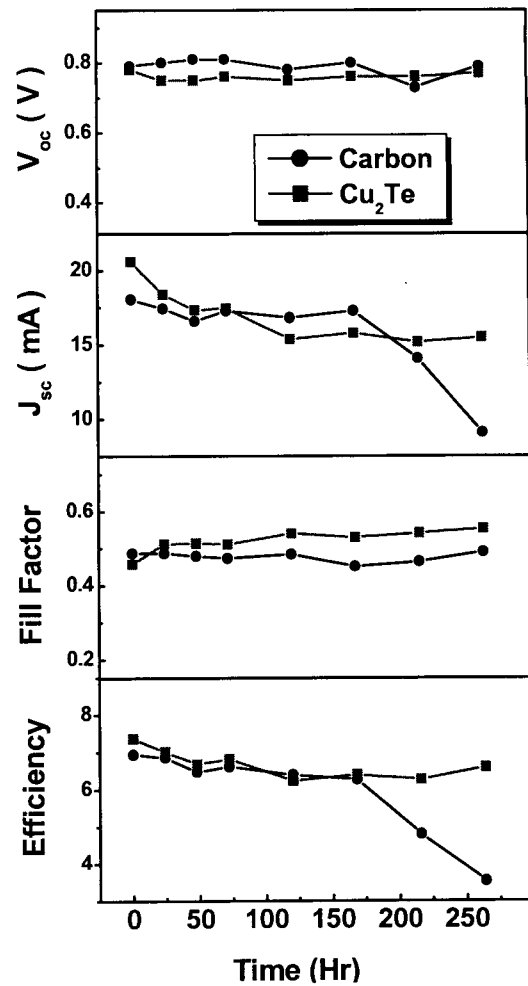


Fig. 8. Photovoltaic parameters of CdTe solar cell with Cu₂Te and carbon back contact as function of aging time with unstressed condition

10.4%였으며 탄소 전극을 사용한 태양전지는 8.9%였다. 한편 100℃ 가속 실험의 태양전지의 초기 효율은 의 경우 9.86%, 탄소 전극의 경우 7.18%였다. 가속 실험을 하는 온도가 높아짐에 따라 태양전지의 열화현상이 나타남을 알 수 있었다. 이 역시 시효 실험의 결과와 비슷한 경향을 보이는데, 효율 저하의 주원인은 J_{sc}의 감소이다. 본 연구에서 태양전지의 열화현상은 주로 contact 영역의 열화에 의한 것으로 recombination center 증가와 contact 저항 증가로 인한 전류밀도의 감소로 사료된다.

탄소 전극을 사용한 태양전지는 50℃, 100℃에서도 큰 차이 없이 빠른 속도로 광전압 특성이 저하됨을 알 수 있었다. 그러나 Cu₂Te 전극을 사용한 태양전지의 경우 가하는 온도가 높아짐에 따라 열화되는 속도가 점점 빨라짐을 알 수 있다. 이는 contact 열화현상 기구의 차이로 해석될 수 있다. Cu₂Te 전극은 온도가 높아짐에 Cu의 확산은 크게 차이가 있을 것이다. 따라서 온도가 높아짐에 따라 Cu 이온의 과도한 확산으로 인해 오히려 contact 특성이 좋아지지 않았기 때문으로 해석할 수 있다. 그러나 탄소 전극을 사용한 경우는 공기 중 수분과 불순물에 의해서도 쉽게 열

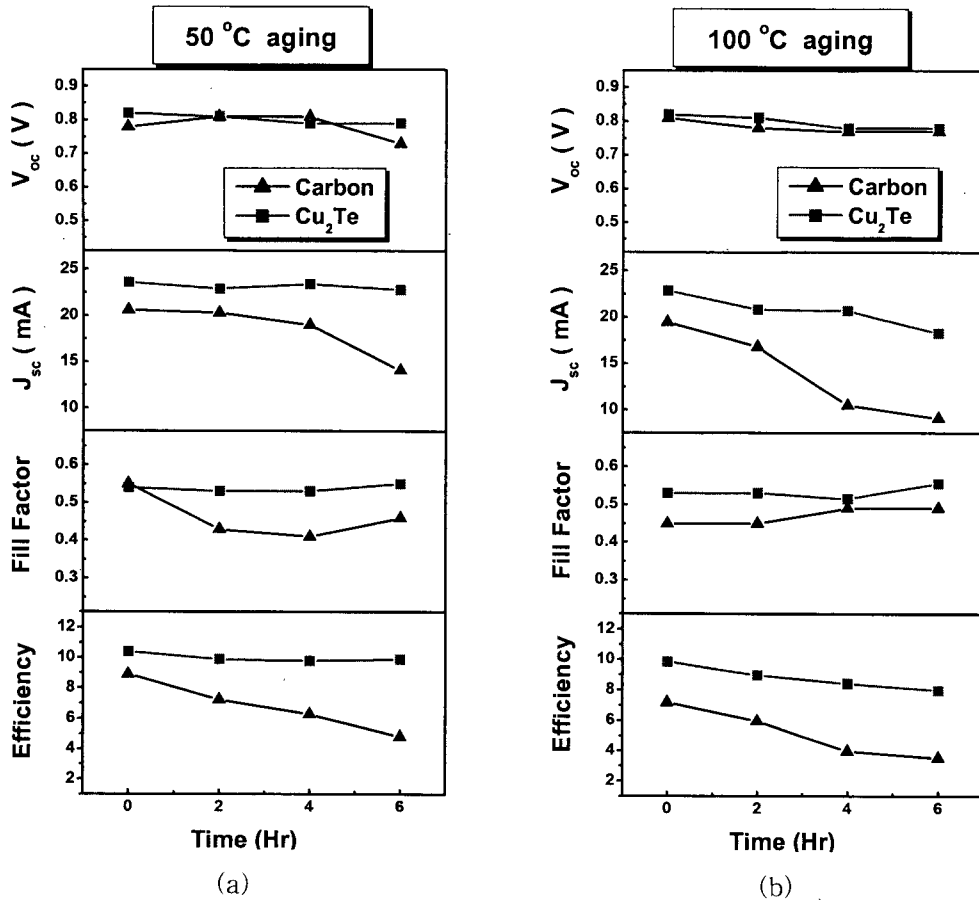


Fig. 9. Photovoltaic parameters of CdTe solar cell with Cu₂Te and carbon back contact as function of aging time at (a) 50°C (b) 100°C

화현상이 일어나고, 자체적으로 변질되기 때문에 온도에 크게 영향받지 않고 빠른 속도로 열화되는 것으로 보인다.

4. 결 론

본 연구에서는 CdTe 태양전지의 배면 전극을 형성하기 위하여 Cu₂Te를 기상 증발법으로 증착하였다. 배면전극의 특성 향상을 위해 후속 열처리를 실시하였으며, 배면 전극의 안정성을 관찰하기 위해 열 가속 실험을 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Cu₂Te 분말을 진공 증발법으로 증착하여 CdTe 태양 전지 배면전극을 형성하였다. 또한 후속열처리를 통하여 CdTe 표면에 p+ 층을 형성하여 터널링 효과에 의한 ohmic contact을 만들 수 있었다.

2) 후속 열처리를 200°C에서 5 분간 수행했을 경우 효율 12.34%, J_{sc}=21.4mA/cm², V_{oc}=0.79V, 충실도=0.73로 가장 우수한 태양전지를 얻을 수 있었다.

3) 상온, 50°C와 100°C에서 시효 실험을 한 결과, 탄소 전극에 비해 Cu₂Te 전극이 우수한 안정성을 보였으며, 두 가지 전극 모두 주로 J_{sc}의 감소로 인한 태양 전지 효율의 저하를 가져왔다. 이는 모두 contact 열화에 기인했음을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. T.L. Chu, S.S. Chu, C. Frerkides, C.Q. Wu, J. Britt, and C. Wang, *J. Appl. Phys.*, Vol. **70**, 7608 (1991).
2. K.W. Mitchell, A.L. Fahrenbruch, and R.H. Bube, *J. Appl. Phys.*, Vol. **48**, 829 (1977).
3. N. Romeo, A. Bosio, R. Tedeschi, A. Romeo, V. Canevari, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, Vol. **58**, 209 (1999).
4. A.E. Abken and O.J. Bartelt, *Thin Solid Films*, **403** (2002).
5. R.H. Bube, *Photovoltaic Materials*, Imperial College Press, London, **146** (1998).
6. H.J. Moller, *Semiconductors for solar cells*, Artech, Boston, **289** (1993).
7. K.D. Dobson, I. Visoly-Fisher, G. Hodes, D. Cahen, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, Vol. **62**, 295 (2000).
8. A. Niemegeers and M. Burgelman, *J. Appl. Phys.*, Vol. **81**, No. 6, 2881 (1997).
9. H. Uda, S. Ikegami, H. Sonomura, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, Vol. **50**, 141 (1998).
10. M. Soliman, *Renewable Energy* **23**, 355 (2001).