

양 홍 곤

삼성반도체통신종합연구소

1. 서 론

CdS 는 상온(300K)에서 에너지 금지띠폭 (energy band gap) 이 2.43eV이므로 CdS/CdTe, CdS/Cu₂S 등 이형접합태양전지(hetero junction solar cell)의 window material로 유망하다고 알려져 있다.

CdS 피막을 얻는 방법으로는 vacuum evaporation(1,2), spray pyrolysis(3,4) chemical decomposition (5) 등이 있으며 그 제조방법에 따라 미세조직, 전기적, 광학적 성질이 다르게 나타나고 있고 이형접합 태양전지에 응용시 제법에 따라 전지의 효율이 크게 영향을 받는다 고 하고 있다. 특히 CdS 피막의 전기적 성질에 대한 연구는 위의 여러방법으로 제조된 피막에 대해 보고된 바가 많다. (1-5)

Screen printing 하고 초결하는 방법으로 기판위에 다결정 피막을 얻는공정은 큰 규모의 대량생산을 위한 편리하고

경제적인 방법이다. Matsushita group (6,7)에서는 초결하는 방법으로 유리기판 위에 CdS 피막을 형성하고 또 CdTe 피막을 입혀 all polycrystalline CdS/CdTe 태양전지를 제조한 경우 전지효율이 8%이상 이라고 보고 하고 있다. 또한 이때의 CdS 피막은 window material 과 전극역할을 동시에 하기 때문에 저항이 낮고 광투과력이 높은 피막이 요구된다고 하고 있다. 그러나 이들은 10wt% CdCl₂ 를 첨가하고 제조한 경우 태양전지의 parameter 에 결부하여 CdS 피막의 특성을 주로 설명하고 있어 태양전지에 응용키 위해서는 CdS 초결막 자체의 전기적, 광학적 성질을 알필요가 있다.

YANG 과 IM (8, 9)은 최근에 CdS초결막에 대한 초결현상, 미세구조, 전기적 성질들에 대한 보고를 한바 있으며 n-CdS/P-CdTe 태양전지를 제작하여 효율이 7%정도라고 하였다.(10)

본고에서는 초결한 CdS 피막의 전기전도

현상을 미세조직과 결부하여 자세히 고찰하고자 한다.

2. 실험방법

시편제조를 위한 CdS 는 순도 5N, 초기평균 크기 $0.45\mu\text{m}$ 인 분말이었고 CdCl_2 는 순도 5N 인 anhydrous 분말이었다.

초기 CdS 분말을 700°C , 2시간동안 질소분위기에서 하소하고 분쇄하여 적절한 크기 $2\mu\text{m}$ 으로 만들었다.

후막형태로 제조를 위한 CdS slurry 는 $2\mu\text{m}$ 크기의 CdS분말, CdCl_2 분말 propylene glycol (57vol.%) 를 mortar 와 pestle 을 사용하여 제조하였다.

이 slurry 는 165mesh stainless steel screen 을 가진 screen printer를 사용하여 borosilicate glass 위에 도포한후 공기중에서 120°C , 2시간 동안 건조하였다.

건조된 CdS 피막은 두꺼운 quartz boat 에 장입하고 tube furnace 에서 질소분위기로 소결하였다. 이때 소결온도는 650°C 였고 소결시간은 30분이었다.

소결된 CdS 피막은 진공도 10^{-6}torr 에서 In contact 를 형성하고 질소분위기에서 100°C , 10분간 metallization 한후 표면저항을 I-V 특성으로 측정하였다.

이때의 측정은 4point probe 방법이었고 저항의 온도 의존성은 Ar 분위기로 온도 범위 0- 100°C 에서 행하였다. 비저항은 SEM으로 두께를 측정한후 산출하였다. 상온에서의 전하농도와 유동도는 자장

2000 Gauss 로 하여 Van der Pauw 방법으로 Hall 측정을 하였다.

미세조직 및 두께는 주사전자 현미경 (SEM) 으로 관찰하였으며 결정입계는 EDS 를 이용하여 정성분석하였다.

3. 결과 및 고찰

CdS 소결막의 전기 전도를 보기 위하여 소결촉진제 CdCl_2 를 4-10wt% 첨가하고 상온에서의 전기 비저항을 측정하여 Fig.1 에 보였고 소결된 시편의 전기 비저항을 전하농도와 전하유동도 나타내었다. Fig.1에서 보면 전기 비저항의 증가에 따라 전하 유동도와 전하농도가 감소하고 있다.

미세조직을 살펴보면 전기비저항이 낮은 시편일수록 CdS 소결피막이 dense 한 조직을 이루며 입자크기도 크게 나타났었다. (8,9) 소결시편의 Void와 cavity에 의한 시편의 밀도 감소가 전기비저항에 미치는 영향은 적으므로(11) 여기서는 전기비저항의 증가에 따른 전하농도, 전하유동도를 입자크기에 따른 변화로 설명하고자 한다. 전기비저항이 0.34 Ωcm , 1.0 Ωcm , 2.4 Ωcm 인 경우의 입자크기는 SEM사진에서 linear intercept 방법으로 측정하였을 때 대략 7.5 μm , 13.6 μm , 14.5 μm 이었다. 이에 대한 영향을 보기 위해 Fig.2에는 입자크기에 따른 전하농도를 나타내었는데 입자크기의 증가에 따라 전하농도가 증가하고 있다. 다결정 반도체 막에서 보면 일반적으로 dope한 dopant량과

측정한 free carrier의 양이 다르게 나타나고 있는데 입자크기와 dopant 양에 의해 크게 좌우되고 있다.

Seto(12), Baccarani(13) 등에 의하면 $LN_d > N_t$ 인 경우 전기 비저항 (ρ) 입계를 통한 활성화 에너지 (E_a) 는 식(1), (2)로 나타낸다고 하였다.

$$\rho = \frac{kT}{q^2 L N_d V_c} \exp(E_a/kT) \quad \text{---- (1)}$$

$$E_a = \phi = \frac{q^2 N_t^2}{8 \epsilon N_d} \quad \text{----- (2)}$$

- where, L ; 입자크기
 N_d ; doping concentration
 N_t ; 입계 trap density
 ϕ ; potential barrier
 ϵ ; 반도체의 permittivity

위의 식과 결부해볼 때 전하농도, 비저항은 입자크기에 의해 좌우되며 입자크기의 증가에 의해 Fig.2와 같이 전하농도가 증가한다고 사료된다. Fig.2의 전하농도는 depletion layer 가 입자크기에 비해 아주 크기때문에 실제 dope된 양에 해당한다고 보여지며 CdS 소결시편에서의 doping 문제는 YANG과 IM(8)에 의해 C_1 이온에 좌우된다고 보고된바있다. 한편 R_s vs $1/T$ 로 구한 입자크기에 따른 활성화에너지로 입계 trap density를 계산하였다. 이때 식(2)에 의한 값은 $4 \times 10^{11}/\text{cm}^2$ - $6.9 \times 10^{11}/\text{cm}^2$ 였다.(table.1) 여기에서 입자크기에 따른 입계 trap density는 크지-427- 볼수있다.

않은것을 볼수 있고 이같은 Orton'등(14)이 보고한 입자크기가 μm 미만의 CdS 다결정막의 $2 \times 10^{11}/\text{cm}^2$ - $6.9 \times 10^{11}/\text{cm}^2$ 와 비슷하다. Fig.1에서 본바와 같이 전기비저항의 감소(입자크기의 증가)는 전하유동도 (μ)의 증가를 보여주는데 전하유동도는 일반적으로 식(3)으로 표시된다.(3)

$$\mu = \mu_0 \exp(-\phi/kT) \quad \text{----- (3)}$$

여기서 μ_0 는 입자크기와 관련된항이다. 입계수는 입자크기의 증가에 따라 감소하고 Potential barrier 가 같다고 가정한다면 전하유동도는 입자크기의 증가에 따라 감소한다. 한편 potential barrier 에 의해 지배되는 수개의 입계가 존재한다면 입자크기는 크게 영향을 받지 않은것으로 보여진다. 이에 대한것은 발표시 자세이 언급하기로 하겠다.

4. 결 론

소결방법으로 제조한 CdS 시편에서 전기 비저항의 감소는 전하농도의 증가와 전하유동도의 증가에 의해 나타나며 입자크기의 증가에 따라 전하농도와 전하유동도가 증가한다. 이때 농도의 증가는 소결에 의한 dope된양의 증가때문으로 보며 유동도의 증가는 입자크기 및 전하농도의 증가때문으로 사료된다. 한편 potential barrier 에 의한 입계 trap density 는 2×10^{11} - $6.9 \times 10^{11}/\text{cm}^2$ 정도였고 소결시편의 실제 dope된 전하 농도량은 10^{17} - $10^{18}/\text{cm}^3$ 로

5. 참고 문헌

1. A.Waxman, V.E.Hennich, F.V.Shallcross, H. Borcan and P.K.Weimer, J.Appl.Phys., 36, 168(1965)
2. A. Amith, J. Vac. Sci. Technol., 15, 353(1978)
3. Y. Y. Ma and R.H Bube, J. Electrochem. Soc., 124, 1430(1977)
4. B.F. Shrirreffs, C.H.Cheng, K.Geib and K.A.Jones, J.Electrochem. Soc., 131, 440(1984)
5. A.G.Shikalgar and S.H.Pawar, Solid State. Com., 32, 361(1979)
6. H.Uda, H.Matsumoto, Y.Komatsu, A.Nakano and S.Ikegami, in proceedings of 16th IEEE Photovoltaic Specialist Conf., San Diego, Sept. 1982, p801, IEEE, New York (1982)
7. H.Uda, H. Matsumoto, Y.Kuribayashi, Y.Komatsu, A.Nakno and S.Ikegami, Jpn.J.Appl.Phys., 22, 1832(1983)
8. H.G.Yang and H.B.Im, J.Mat.Sci., 21, 775(1986)
9. H.G.Yang and H.B.Im, J.Electrochem. Soc., 133, 479(1986)
10. J.S.Lee and H.B.Im, J.Mat.Sci., Accepted for publication
11. H.G.Yang, PH.D Thesis, KAIST(1985)
12. J.W.Seto, J.Appl.Phys., 6, 5247(1975)
13. G.Baccarani, B.Ricco and G.Spadini, - 428 -

J. Appl. Phys, 49, 5565(1978)

14. J.W.Orton, B.J.Gold Smith, J.A. Champman and M.J.Pawell, J.Appl. Phys., 53, 1602(1982)

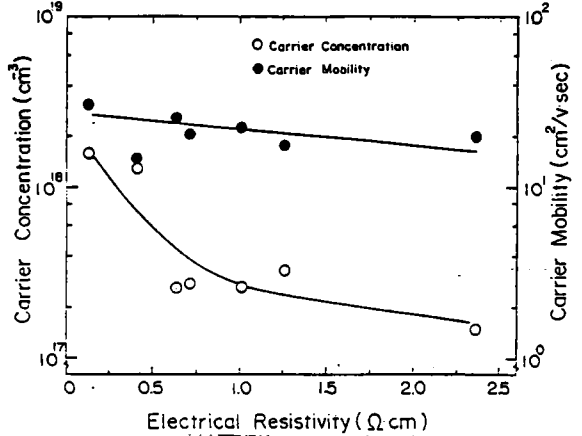


Fig.1. CdS 소결막의 전기 비저항에 따른 전하농도 및 전하유동도

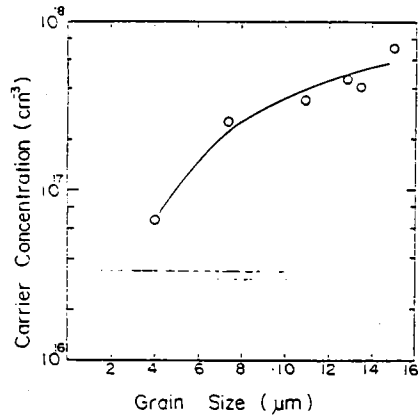


Fig.2. CdS 소결막의 입자크기에 따른 전하농도

Table.1. 650°C, 30분간 소결한 시편의 전하농도 활성화 에너지 및 Trap density 기법

CdCl ₂ Amount Added(wt.%)	Grain Size(μm)	n(cm ⁻³)	E _{act} (eV)	Trap Density (cm ⁻²)
4	4.1	6.7x10 ¹⁶	0.948	4x10 ¹¹
6	7.5	2.5x10 ¹⁷	0.03E	6.2x10 ¹¹
8	13.6	4.0x10 ¹⁷	0.027	6.9x10 ¹¹
10	14.8	7.1x10 ¹⁷	0.015	6.87x10 ¹¹