

Cd_{1-x}Zn_xS 소결막의 광학적 성질

박규찬
임호빈

한국과학기술원 재료공학과 박사과정
한국과학기술원 재료공학과 교수

Optical Properties of Sintered Cd_{1-x}Zn_xS Films

Kyu charn Park
Ho Bin Im

KAIST
KAIST

1. 서론

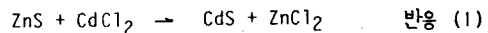
Cd_{1-x}Zn_xS 박막은 CdTe 계, Cu₂S 계, CuInSe₂ 계 태양전지에서 광투과층으로 사용하는데 CdS 보다 band gap 이 크므로 CdS 를 광투과층으로 사용할 때 보다 Cd_{1-x}Zn_xS 를 사용한 경우 태양전지의 효율이 더 높아질 가능성이 있다. 박막의 Cd_{1-x}Zn_xS 는 진공 증착⁽¹⁾ spray pyrolysis⁽²⁾ 등으로 제조되어 그 전기적 특성에 대하여 많은 연구가 이루어졌었다. 최근에는 일본의 Matsushita group 과 KAIST 에서 CdS/CdTe 태양전지의 제조방법으로 연구, 개발한 screen-printing/sintering 방법이 박막형성에 용이하면서도 경제적인 방법으로 주목되고 있다.⁽³⁾ Seol and Im⁽⁴⁾ 은 이러한 방법도 도입하여 Cd_{1-x}Zn_xS 박막을 제조하고, 그 전기적 특성을 보고 한 바 있다. 본 연구에서는 이중접합 태양 전지의 광투과층으로 적합한 Cd_{1-x}Zn_xS 소결막을 제조하기 위하여, 소결조건이 Cd_{1-x}Zn_xS 막의 광학적 성질과 미세구조에 미치는 영향을 관찰하였다.

2. 실험방법

99.999% 순도의 CdS 와 ZnS 분말을 혼합하고 10 w/o 의 CdCl₂ (5N) 와 65 v/o 의 propylene glycol 을 각각 소결촉진제 및 결합제로 첨가하여 조성이 다른 Cd_{1-y}Zn_yS 반죽을 만들었다. 이것을 유리기판 위에 screen-printing 하고 120°C 에서 2시간 동안 건조시킨후 1 mm 지름의 구멍이 4개 있는 석영병에 넣어 600°C 에서 1 시간 소결하였다. 소결은 질소분위기 중에서 행하거나, ZnCl₂ 증기가 혼합된 질소 중에서 행하였다. 이때 ZnCl₂ 의 분압은 ZnCl₂ 원의 온도를 525°C 에서 580°C 구간에 조절 함으로써 변화시켰다. 이들 소결막들의 미세구조는 SEM 으로 관찰하였고, 광투과도와 그 분광반응은 Si-Photodiode 를 사용하여 측정하였다. 소결막의 조성과 상은 EDAX 와 X-ray 를 사용하여 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1 은 Cd_{1-x}Zn_xS 소결막의 광투과도 분광반응을 나타낸 것이다. 시편은 순수한 질소분위기에서 소결한 것들로 (a), (b), (c), (d) 는 각각 0, 10, 25, 40 mol % 의 ZnS 를 혼합한 slurry 로 제조한 것들이다. Figure 에서 단파장 영역의 단이 (transmission edge) 는 Cd_{1-x}Zn_xS 의 x 가 증가함에 따라 단파장 영역으로 이동되지만, 장파장 영역의 광투과도가 심히 저하되는 것을 볼 수 있다. Zn 의 농도가 증가함에 따라 장파장영역에서 광투과도가 저하되는 것은 미세구조의 변화에 기인됨을 알 수 있었다. 또한 소결후 박막의 조성변화를 조사한 결과 ZnS 를 첨가하여 질소 분위기 중에서 소결할 때 소결 중 Zn 가 손실되는 것을 알 수 있었다. 이러한 조성의 변화로부터 Zn 의 농도 증가에 따른 광투과도의 저하는 궁극적으로 다음과 같은 반응에 연유함을 추론하였다.



즉 첨가한 ZnS 가 CdCl₂ 와 반응하여 ZnCl₂ 가 형성되고, ZnCl₂ 는 ZnS, CdS, CdCl₂ 보다 적어도 20배 이상 높은 증기압을 가져 소결시 급격히 증발하므로 CdCl₂ 의 양이 감소되고, 그 소결촉진효과가 저하되기 때문에 미세구조가 불량해지고 광투과도가 감소한 것으로 설명된다. 이러한 설명을 검증하기 위하여 소결시 ZnCl₂ 분위기를 형성하여 ZnCl₂ 의 활성도를 높임으로써 (1) 반응의 진행을 둔화 또는 역전시켜 보았다. Fig. 2. 에는 초기조성이 다른 여러종류의 시편을 ZnCl₂ + N₂ 분위기에서 소결한 Cd_{1-x}Zn_xS 막의 조성을 ZnCl₂ 의 온도 (T-ZnCl₂) 에 따라 나타낸 것으로 T-ZnCl₂ 가 증가함에 따라 Zn 의 농도가 증가함을 볼 수 있다. Fig. 3. 은 T-ZnCl₂ = 550 °C 에서 소결한 시편의 광투과도 분광반응으로, 소결전 같은 조성의 시편을 질소분위기 중에서 소결한 경우 (Fig. 1.) 에 비해 transmission edge 가 단파장 영역으로 더 이동되었을 뿐만 아니라 장

파장 영역의 광투과도도 더 높은 것을 알 수 있다. 이것은 반응 (1) 에 의한 CdCl₂ 의 급격한 증압이 억제됨으로써 소결속진효과가 충분히 발휘되어 소결막이 밀집된 구조를 가졌기 때문이었다. 그런데, T-ZnCl₂ 가 580 °C 로 높은 경우에는 광투과도가 다시 낮아졌다. 이들 시편에는 반응 (1)이 억으로 진행되어 생성된 CdCl₂ 가 많이 잔존하여 있었고, 시편은 미세한 석출물로 이루어진 미세구조를 가졌다. 이것은 CdCl₂ 의 양이 증가함에 따라 고상 Cd_{1-x}Zn_xS 가 액상의 CdCl₂ 에 녹아들고, 냉각시 고상이 미세하게 석출된 때문으로 생각되었다. 따라서 미세한 결정립을 성장 시키기 위해 이들 ZnCl₂ + N₂ 분위기에서 소결한 시편들을 질소분위기에서 2시간 재소결하여 잔류하는 CdCl₂ 를 서서히 제거시켰다. Fig. 4. 는 질소분위기에서 소결한 시편, ZnCl₂ + N₂ 분위기에서 소결한 시편 및 후자를 다시 재소결한 시편의 광투과도를 비교한 것으로 ZnCl₂ 분위기에서 소결후 질소분위기에서 재소결한 시편이 가장 높은 광투과도를 나타내는 것을 볼 수 있다.

4. 참고 문헌

- (1) L. C. Burton and T. L. Hench, *Appl. Phys. Lett.*, 29, 612 (1976)
- (2) R. S. Feigelson, A.N'Diaye, S-Y. Yin, and R. H. Bube, *J. Appl. Phys.*, 48, 3162 (1977)
- (3) A. L. Fahrebruch and R. H. Bube, "Fundamentals of Solar Cells" Academic Press, New York, (1983)
- (4) Y. S. Seol and H. B. Im, *J. Materials Sci.*, in press

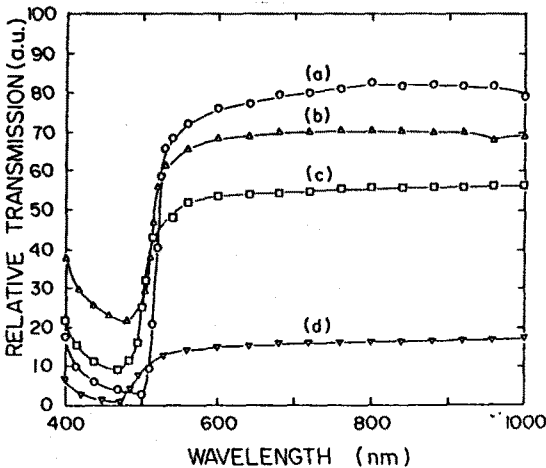


Fig. 1. Relative optical transmission spectra for Cd_{1-x}Zn_xS films that contained 10 w/o of CdCl₂ and various amounts of ZnS before sintering and were sintered at 600°C for 1 hr in nitrogen. (a): 0 w/o; (b): 10 w/o; (c): 25 w/o; (d): 40 w/o.

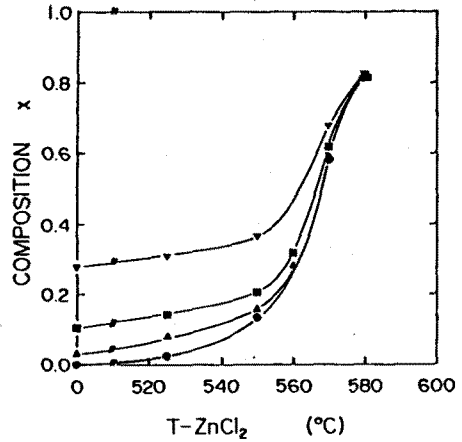


Fig. 2. The dependence of the final composition of the sintered Cd_{1-x}Zn_xS films on the temperature of the ZnCl₂ source for various initial compositions (composition before sintering). 0, 10, 25, and 40 w/o ZnS for (●), (▲), (■), and (▼) respectively.

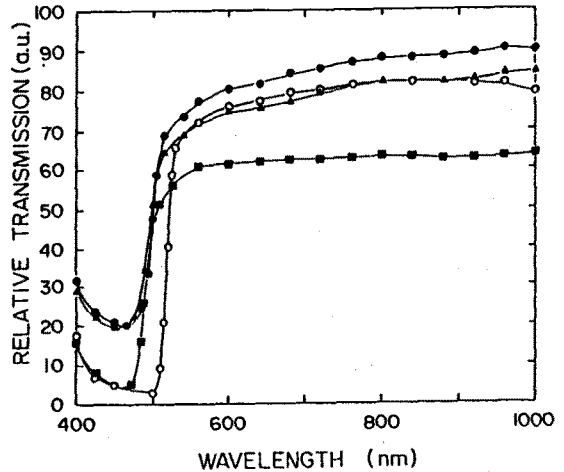


Fig. 3. Relative optical transmission spectra for Cd_{1-x}Zn_xS films that contained 10 w/o of CdCl₂ and various amounts of ZnS before sintering, sintered at 600°C for 1 hr in N₂ + ZnCl₂ (T-ZnCl₂ = 550°C) atmosphere, comparing with that of CdS films (○-○) sintered in pure nitrogen atmosphere. (●-●): 0 w/o; (▲-▲): 10 w/o; (■-■): 25 w/o.

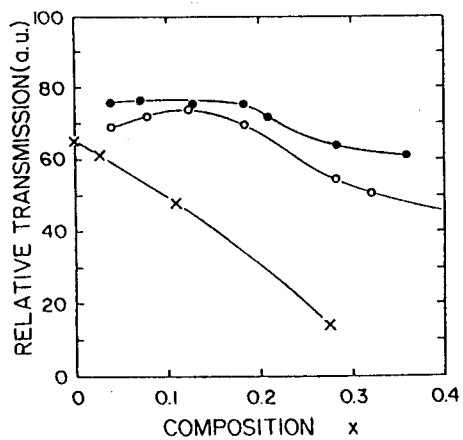


Fig. 4. Relative optical transmissions of $Cd_{1-x}Zn_xS$ films as a function of the final composition parameter x for various sintering conditions, measured with a Si-photodiode under sunlight. Sintered at 600°C in N_2 (x-x) or in $N_2 + ZnCl_2$ atmospheres(○-○) and resintered(●-●).