

창 립
40주년학술대회
논문87-G-20-10

CdCl₂ 와 CuCl₂ 양에 따른 CdTe 소결막의 광전기적 성질

임 호 빈

한국과학기술원 재료공학과 교수

손 동 균*

한국과학기술원 재료공학과 석사과정

Photoelectronic Properties of CdTe Films
Sintered with CdCl₂ and CuCl₂

Ho-Bin Im

KAIST

Dong-Kyun Sohn*

Abstract

The photoelectronic properties of CdTe films sintered with various amounts of CdCl₂ and CuCl₂ have been investigated by measurements of dark electrical resistivity, photocurrent, thermoelectric power, optical transmission and by observation of microstructure. The grain size and optical transmission of sintered CdTe films increase with increasing amount of CdCl₂, indicating that CdCl₂ acts as a sintering aid. The photoconductivity gain (A-cm²/W) increases and resistivity (Ω-cm) decreases with increasing amount of CuCl₂ up to 100ppm due to the occurrence of Cu-doping during sintering. The dark resistivity could be reduced farther by post heat treatments. The dark resistivity was still high (10³ Ω-cm) so that the accurate determination of the hole concentration by Hall measurement or by thermoelectric power measurement was not possible. From the analysis of electrical activation energy, however it can be concluded that the hole concentration is less than 10¹⁴/cm³ and all grains are depleted of carrier by the trapping centers at grain boundaries.

I. 서론

II-VI 족 화합물인 CdTe는 실온에서 직접전이형 energy 금지대폭이 1.44eV로서 태양 energy를 효과적으로 사용할 수 있는 최적이론치에 해당하는 에너지 금지대폭에 근접해 있다.⁽¹⁾ 1980년부터는 screen printing & sintering 방법에 의해 제조된 CdS/CdTe이종접합에 대한 연구가 진행되어 왔다.⁽²⁾ 그러나 CdTe는 저저항 p형 반도체로 제조하기가 힘들고 그 용해도와 self compensation의 제한으로 인한 고 정공농도의 반도체를 얻기가 힘든 문제를 안고 있다.⁽³⁾ 본연구에서는 소결촉진제로 첨가한 CdCl₂가 CdTe소결막의 미세구조에 미치는 영향 및 CdTe에서 acceptor로 작용할 것으로 예상되는 Cu를 첨가하여 그 효과가 암상태 전기비저항 및 photoconductivity에 미치는 영향을 살펴보았다. 10w/o의 CdCl₂가 첨가되고 CuCl₂는 첨가시키지 않은 CdTe박막을 소결 후 재열처리하여 비저항이 10³ Ω-cm인 저저항 소결막을 얻었으나 Hall measure을 통한 정확한 전하농도를 구하기는 힘들었다. 전기전도 활성화 에너지를 측정하여 다결정 반도체에서의 grain boundary model에 대해 Seto가 발표한 전하농도와 활성화에너지와의 관계를 고찰했다.⁽⁴⁾

2. 실험방법

5N의 CdTe 분말에 용제인 CdCl₂를 각각 1 wt%, 5 wt%, 10 wt% 첨가하고 유기결합제인 propylene glycol을 적당량 첨가하여 혼합후 유리기판 위에

CdCl₂와 CuCl₂ 양에 따른 CdTe 소결막의 광전기적 성질

165mesh stainless steel screen을 사용하여 도포한 다음 120°C에서 2시간동안 건조하였다. 건조된 시편을 600°C 질소분위기에서 1시간동안 소결한후 tungsten lamp와 monochromator를 이용하여 파장에 따른 광부과도측정하였고, SEM을 이용하여 소결막의 미세구조를 관찰하였다. 10 wt%의 CdCl₂가 첨가된 CdTe 분말에는 CuCl₂를 각각 25, 50, 100 ppm 첨가후 600°C에서 소결한 시편에 carbon paint를 발라 ohmic 전극을 형성시킨뒤 암상태 전기비저항, 전기전도활성화에너지, photoconductivity를 측정하였다.

1) 전기비저항측정

Electrometer와 X-Y recorder를 이용 전류-전압 기울기를 측정하여 시편의 판저항을 구하였고 SEM을 통해 시편의 두께를 구하여 소결막의 전기비저항을 측정하였다.

2) 전기전도 활성화에너지

시편에 일정전압을 가한후 시편에 걸린 전류를 온도예대하여 Arrhenius plot 하여 활성화에너지를 구하였다. 이때 온도구간은 -90°C에서 90°C 까지 액체질소와 heating element를 용하여 변화시켰다.

3) Photoconductivity gain

시편에 일정 전압을 가한뒤 tungstenlamp와 monochrometer를 이용 파장에 따라 시편전체에 빛을 가한뒤 측정된 전류를 빛의 intensity 로 나누어 구하였다.

4) Thermoelectric power

시편의 양쪽에 온도구배를 주어 기전력을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림1은 각각 1wt%, 5wt%, 10wt%의 CdCl₂를 첨가하고 600°C에서 소결한 시편의 광부과도를 측정한 것이다. CdTe의 bandgap에 해당하는 850nm에서 부터 sharp edge를 나타내었고 약900nm이상의 파장에서는 일정한 광부과도를 보였다. 소결하지 않은 as printed CdTe박막은 첨가한 CdCl₂ 양에 관계없이 모든 파장영역에서

광부과도는 전혀 나타나지 않았으며 소결한 시편의 경우에는 첨가한 CdCl₂ 양이 증가 할 수록 장파장영역에서의 광부과도는 증가하였다. 광부과도는 입계나 기공등에서 빛의 산란에의해 크게 감소하므로 CdTe소결막의 미세구조를 관찰해보았다. 그림2의 (a)는 소결전의 CdTe박막의 SEM사진이며 (b) (c) (d)는 각각 CdCl₂ 1wt%, 5wt%, 10wt%를 첨가하여 600°C에서 1시간 소결한 시편의 SEM사진이다. 미세구조의 관찰을 통하여 CdCl₂ 첨가량이 증가 할 수록 입자는 커지고 기공은 감소했음을 알 수 있다. 따라서 CdCl₂는 CdTe박막의 소결시 소결촉진제로 작용했음을 알 수 있다.

Thermoelectric power 측정을 통해 소결체CdTe는 p-형 반도체를 형성했음을 알 수 있는데 이는 500°C-900°C 온도영역에서 Cd의 증기압이 Te의 증기압보다 10-100배 높아 소결시 Cd공공생성에 기인한 것이라 생각된다.

그림3은 10wt%CdCl₂가 함유된 CdTe박막에 각각 0, 25, 50, 100ppm CuCl₂를 첨가하여 600°C에서 1시간 소결한 CdTe소결막의 photoconductivity gain을 각파장별로 측정된 결과이다. 첨가한 CuCl₂양이 증가 할 수록 conductivity gain은 커졌는데 이는 Cu impurity에 의한 전하농도가 증가했기때문이라 생각된다. 위 각 시편들의 전기비저항을 측정해본 결과를 그림4에 나타내었다. 첨가한 CuCl₂양이 증가 할 수록 전기비저항은 감소하였다. 전기비저항은 전하농도와 전하이동도에 크게 의존하는데 SEM관찰결과 CuCl₂ 양에 관계없이 그 미세구조는 크게 변하지 않았다. 이를 근거로 grain size에 의존하는 전하이동도가 CuCl₂를 100ppm 첨가 할 때 까지 크게 변하지 않았다고 생각 할 수 있다. 따라서 전기비저항의 감소는 첨가된 CuCl₂가 CdTe소결막내에서 Cu⁺ 형태로 Cd²⁺와 치환되면서 acceptor로 작용하여 전하농도가 증가 하였기 때문으로 생각된다.

위 소결막의 전기전도 활성화에너지를 그림4에 나타내었다. Seto는 다결정 반도체의 전기적 성질에 관한 논문에서 다결정의 입계가 completely depleted 되었을때 전하농도와 활성화에너지는 비례 한다고

발표 하였다. 따라서 그림4의 결과로 부터 CdTe소결막은 completely depleted 되었다고 생각 할 수 있으며 이 때 CdTe소결막의 이론적 전하농도는 $\sim 10^{14}/\text{cm}^3$ 이하로 계산 된다.

Reference

- [1] A. L. Fahrenbruch, V. Valilchenko et al. Appl. Phys. Lett. 25, 605(1974)
- [2] K. Kuribayashi, H. Matsumoto et al. Jap. J. Appl. Phys. 22(12), 1828(1983)
- [3] R. H. Bube, A. L. Fahrenbruch et al. IEEE Trans. Elec. Devices, Vol 31, No5, p528(1984)
- [4] John Y. W. Seto, J. Appl. Phys. 46(12), 5247(1975)

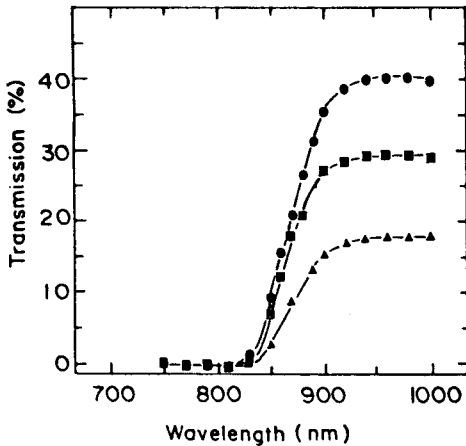


그림1. CdCl₂ 양에 따른 CdTe소결막의 광투과도 (▲)1wt% (■)5wt% (●)10wt%

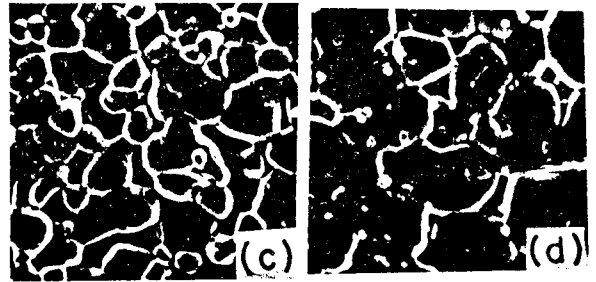
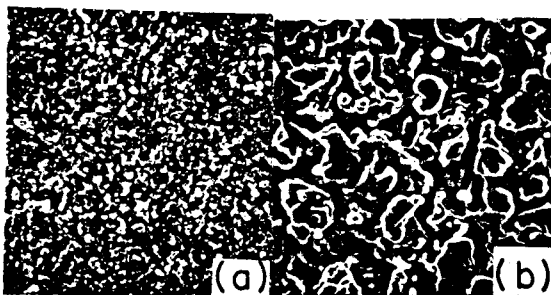


그림2. CdCl₂ 양에 따른 600 °C에서 소결한 CdTe소결막의 SEM사진 (a)drying film (b)1wt% (c)5wt% (d)10wt%.

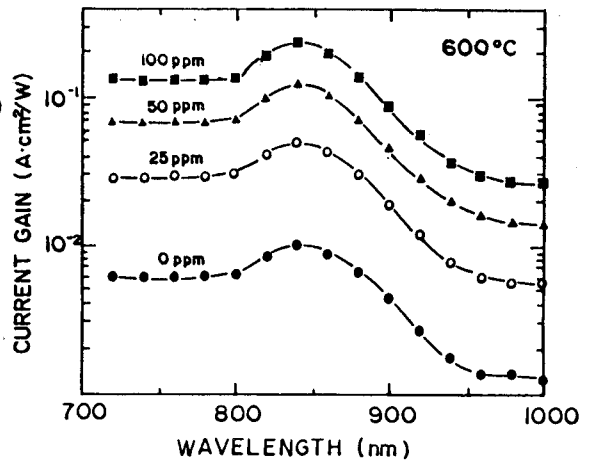


그림3. 10wt% CdCl₂를 첨가하여 600 °C에서 소결한 CdTe소결막의 첨가한 CuCl₂양에 따른 Photoconductivity Gain.

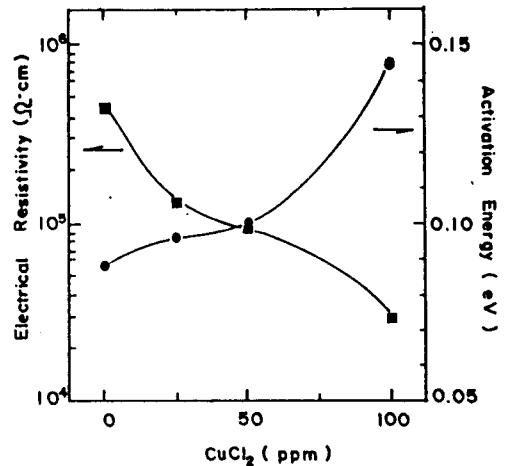


그림4. 10wt% CdCl₂를 첨가하여 600 °C에서 소결한 CdTe소결막의 CuCl₂양에 따른 전기비저항과 전기전도 활성화에너지