

InCl₃ 을 첨가한 CdS 소결막의 전기적, 광학적 성질

The electrical and optical properties of sintered CdS films with InCl₃.

김 형 수*
임 호 빈

한국과학기술원 석사과정
한국과학기술원 교수

Hyeong-Soo Kim*
Ho-Bin Im

KAIST
KAIST

Abstract

Polycrystalline CdS films were prepared by coating a slurry, which consisted of CdS, 11w/o of CdCl₂ and various amounts of InCl₃ on the glass substrate and by sintering in a nitrogen atmosphere. Measurements on the electrical and optical properties and observation on the microstructure of the sintered films were made.

It was observed that the carrier concentration in the films remains almost constant on the addition of InCl₃. Optical transmittance remains constant on the addition of InCl₃ up to 3w/o but it decreases with further increase in InCl₃

I. 서 론

CdS 는 band gap 이 2.43 eV 인 직접전이형 반도체로서 CdS/CdTe, CdS/Cu_xS 의 형태의 태양전지로 많이 이용되어 왔다. 여기서 CdS 는 광부과층의 역할과 전면전극의 역할을 겸하므로 높은 광부과도와 낮은 저항을 갖는 것이 요구된다.

Indium 은 CdS 에 있어서 donor 로 작용하며, CdS/Cu_xS 태양전지에서 CdS 내로 확산해 들어와 저항을 높이는 Copper 의 compensating 효과를 막는 물질로 알려져 있다.

지금까지 CdS 에 Indium 을 doping 하여 저항을 낮추려는 시도는 몇몇 있었으나 본 실험에서와 같은 소결법에서 Indium 을 doping 하려했던 시도는 없었다.

본 실험에서는 InCl₃ 의 형태로 CdS 에 Indium 을 doping 하여 전기적 성질과 광학적 성질을 관찰하고자 하였고 또, 첨가한 InCl₃ 가 CdS 의 소결에 미치는 효과를 알아보고자 하였다.

II. 실험 방법

평균 입자크기가 0.5-1.0μm인 5N 순도의 CdS 분말에 11w/o 의 CdCl₂ 분말과 필요량의 InCl₃ 를 첨가하고 여기에 유기결합제로 propylene glycol(P.G.) 을 65 vol.% 첨가하여 mortar 와 pestle 로 혼합하여 printing 하기 적당한 반죽(slurry)을 만들었다. 혼합된 반죽을 초음파 세척한 borosilicate glass(Corning 7059)위에 165 mesh stainless steel screen을 사용하여 도포하였다. 도포된 CdS 막의 P.G.를 제거하기 위하여 120 °C 에서 2시간 건조하였다. 건조한 막을 직경 1mm² 의 구멍이 4개 뚫린 석염병에 넣어 600 °C, 650 °C 에서 1시간 소결하였다. 소결중 시편의 산화불 방지하기 위해서 질소를 250cc/min.의 유속으로 취입하였다. 소결막의 재열처리는 소결막을 뚜껑이 없는 석염 tray에 담아 600 °C에서 20분간 행하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 소결막의 전기적 성질

그림 1.은 $CdCl_2$ 를 11w/o 첨가하고 600 °C, 650 °C 에서 1시간 소결한 막의 비저항을 $InCl_3$ 첨가량에 따라 나타낸 것이다. 600 °C 에서 소결한 막(●-●)은 $InCl_3$ 첨가량이 증가함에 따라 비저항이 급격히 증가하였고 650 °C 에서 소결한 막(▲-▲)은 3w/o 첨가될 때까지 비저항의 변화가 없다가 7w/o 첨가되면 역시 급격히 증가하였다. 이러한 비저항의 증가원인을 살펴보기 위해 소결막을 제일처리 하였다. 제일처리한 소결막의 비저항은 그림 1.의 (Δ-Δ), (0-0)이다. 제일처리 결과, 저항이 낮았던 소결막은 저항의 변화가 나타나지 않았고 저항이 높았던 소결막은 저항의 감소가 있었다. 제일처리는 소결막의 임계예전유하는 역상성질을 증발시켜 제거하는 과정이므로 제일처리 과정에 의한 저항의 감소는 전유예상이 제거된 때문이라고 생각된다.

그림 1.에서 제일처리한 소결막의 비저항은 소결온도에 따른 막간의 변화가 있었고 $InCl_3$ 첨가량에 따른 변화는 거의 없었다. 반도체의 저항은 전하농도와 전하운동도의 함수인데 intrinsic Cds에서 majority carrier는 전자이고 그 농도는 대략 $10^{14} \sim 10^{15} / cm^3$ 라고 알려져 있다[1]. 전하농도와 전하운동도를 알아내기 위하여 제일처리한 소결막을 Van der Pauw 방법으로 Hall measurement 하였고 그림 2.에 그 결과를 나타내었다. 측정된 전하농도는 intrinsic Cds의 전하농도보다 1000배 정도 높게 나타났는데 이는 소결중 Chlorine 이 Cds 내로 용해되어 donor impurity 로 작용하였기 때문이라고 생각된다[2]. 600 °C 에서 소결한 경우 전하농도와 전하운동도는 $InCl_3$ 첨가에 따른 변화를 나타내지 않았다. 650 °C 에서 소결한 경우에는 전하농도는 $InCl_3$ 첨가에 대해 변화가 없었고 전하운동도가 감소하였다. Cds 에서 Chlorine 의 용해도는 본 실험의 소결온도인 600 °C, 650 °C 에서 $5.69 \times 10^{18} / cm^3$, $7.16 \times 10^{18} / cm^3$ 이다. 그리고 Indium 의 용해도는 $1.04 \times 10^{20} / cm^3$, $1.47 \times 10^{20} / cm^3$ 이다. 만약 용해된 Chlorine 과 Indium 이 모두 electrically active donor 로 작용한다면 $CdCl_2$ 를 첨가하여 소결한 막의 전하농도는 대략 $10^{18} / cm^3$ 가 될 것이고 $InCl_3$ 를 첨가한다면 $10^{20} / cm^3$ 이 될 것이다. $CdCl_2$ 만 첨가한 경우는 측정된 값과 이론값이 크게 다르지 않지만 $InCl_3$ 를 첨가한 경우는 두 값이 큰 차이를 보였다. 이는 용해된 Indium 이 모두 donor 로 작용된다는 위의 가정과는 달리 대부분의 Indium 이 Cds 내에서 electrically inactive donor 로 작용하였기 때문이라고 생각된다. Partain[3] 등은 단결정 Cds 에 Indium 을 doping 하여 전기적 성질을 알아보았는데 전하농도는 doping 양의 3% 정도였다고 보고하였다. Joshi[4] 등은 화학적인 방법으로 Indium 을 doping 하여 전하농도의 증가를 관찰하였는데 Indium 의 doping 이 전하농도의 증가를 가져오지만 1a/o 이상의 Indium 이 첨가되면 더 이상의 전하농도의 증가는 없이 일정한 값의 전하농도를 나타낸다고 보고하였다. 이상의 보고들은 doping 된 Indium 이 electrically inactive donor 로 작용하는 현상을 나타내는데 이에 대한 이론적 고찰이

필요된다.

2. 소결막의 광학적 성질

광부과층으로 사용되는 CdS 소결막은 광부과도가 높을 것이 요구되는데 그림 3.에는 소결막의 광부과도를 $InCl_3$ 첨가량에 따라 나타내었다. $InCl_3$ 가 첨가됨에 따라 광부과도는 감소하였고 7w/o 에서는 40% 내외로 매우 낮은 광부과도를 나타내었다. 광부과도는 소결막의 미세조직과 밀접한 관련이 있으므로 소결막의 미세구조를 SEM(scanning electron microscopy) 으로 관찰하였다. 그림 4.는 소결막의 표면사진인데 (a), (b), (c)의 $InCl_3$ 첨가량은 각각 0, 3, 7w/o이다. $InCl_3$ 첨가량이 3w/o 일때는 미세조직상의 변화가 없었으나 7w/o 일때는 작은 입자크기를 나타내었다. 입자크기가 작을때는 광의 산란원으로 작용하는 입계의 수가 증가하여 광부과도가 떨어지게 된다. 따라서 그림 3.의 $InCl_3$ 첨가량이 7w/o 일때 광부과도의 저하는 소결막의 미세구조의 변화에서 기인되었음을 알 수 있고, 이것은 첨가한 $InCl_3$ 가 $CdCl_2$ 의 소결촉진효과를 저해하고 있음을 의미하는 것이다. Cds 의 역상소결에서 입자성장은 용해-재석출 과정에 의한다고 알려져 있는데 용해-재석출 과정에 의한 입자성장의 식은 아래와 같이 주어진다.

$$R_f - R_i = 6DCM\sigma / (d^2 RT) \quad (1)$$

(1)식에서 R_f 는 소결후 입자크기, R_i 는 소결전 입자크기, D 는 액상에서 고상의 확산계수, C 는 고상의 액상에 대한 용해도(solid solubility in the liquid), M 은 고상의 분자량, σ 는 계면에너지, d 는 고상의 밀도, R 은 기체상수, T 는 소결온도이다. $InCl_3$ 가 첨가되어 입자가 크게 자라지 못했던 것은 (1)식에서 D , C , σ 가 변화한 이유 때문이라고 생각해 보았다. 본 실험과 같은 역상소결에서는 확산계수 D 가 $InCl_3$ 첨가에 대해 큰 변화를 나타내지 않을 것이라고 가정한다면 R_f 를 결정하는 인자는 C 와 σ 가 된다. $InCl_3$ 첨가에 따른 용해도의 변화는 알 수 없었으나 계면에너지의 변화는 다음과 같이 추측할 수 있다. 입계는 입자내부에 비하여 open structure 이므로 불순물로 doping 된 Indium 이 편석(segregation) 되어 있을 가능성이 높다. 입계에 불순물이 편석되면 대부분의 경우 계면에너지가 변화하는데 [5] 만약 Indium 이 Cds 입계에 편석되고 그 결과 계면에너지가 낮아진다면 $InCl_3$ 첨가에 따른 입자성장의 억제효과를 설명할 수 있게 된다.

IV. 결론

1. 소결막의 비저항은 $InCl_3$ 첨가에 따라 증가하였으나 제일처리된 하면 $InCl_3$ 첨가에 따른 변화를 나타내지 않았다. Hall measurement 한 결과, 전하농도의 변화는 없었다.

2. 7w/o 의 $InCl_3$ 첨가에서 입자성장이 잘 되지 않았음이 관찰되었고 이는 소결막의 광부과도를 저하시키는 원인이 되었다.

V. 참고문헌

1. J. L. Boone and G. Cantwell, J. Appl. phys., 57(4) (1985) 117
2. H. G. Yang and H. B. Im, J. Electrochem. Soc., 133(3) (1986) 479
3. L. D. Partain and G. J. Sullivan, J. Appl. phys., 50(1979) 551
4. J. C. Joshi and B. K. Sachar, Thin Solid Film, 88(1982) 189
5. C. H. P. Lupis, Chemical Thermodynamics of Materials, North-Holland

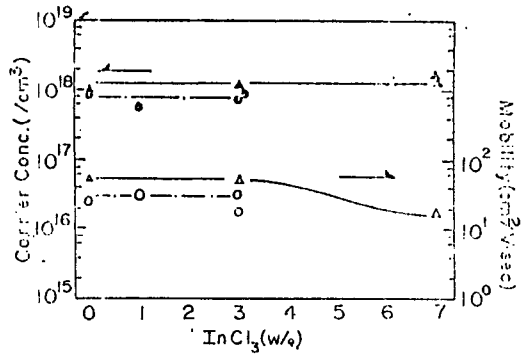


그림 2. InCl₃ 첨가량에 따른 전하농도와 전하유동도

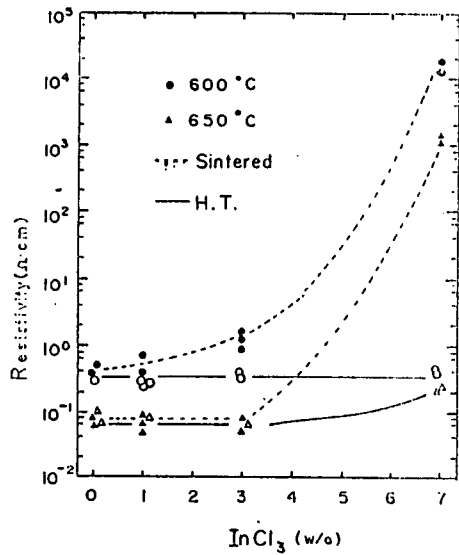


그림 1. InCl₃ 첨가량에 따른 소결막의 비저항
 ●-● 600 °C Sintered
 ○-○ Heat - treated
 ▲-▲ 650 °C Sintered
 △-△ Heat - Treated

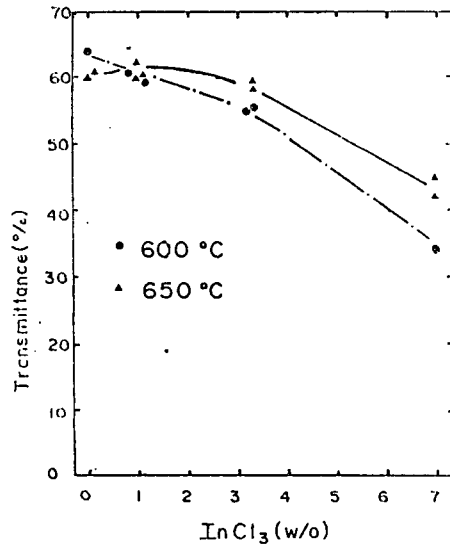


그림 3. 소결막의 광투과도

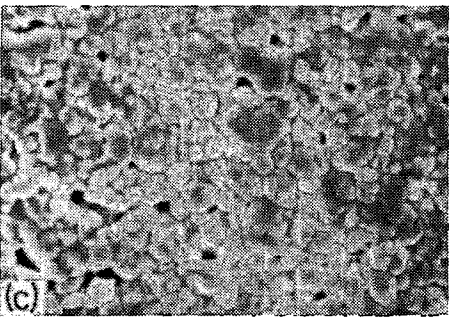
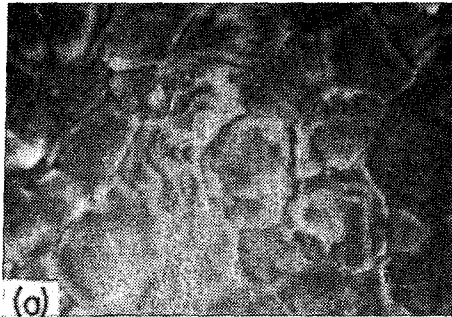


그림 4. 소결막의 표면 SEM 사진
(A) 0 w/o InCl_3
(B) 3 w/o InCl_3
(C) 7 w/o InCl_3