

CdCl₂를 첨가한 Cd_{1-x}Zn_xS소결막의 미세구조 변화
 Microstructural Change of Cd_{1-x}Zn_xS Films Sintered with CdCl₂

설 여 송*
 임 호 빈

한국과학기술원 박사과정
 한국과학기술원 교수

Yeo-Song Seol*
 Ho-Bin Im

KAIST
 KAIST

I. Abstract

Polycrystalline Cd_{1-x}Zn_xS films were prepared by coating a slurry which consisted of CdS, ZnS, CdCl₂ and propylene glycol on glass substrates and by sintering in a nitrogen atmosphere. Microstructures, optical transmittance and electrical resistance of the sintered films have been investigated.

Grain shape of Cd_{1-x}Zn_xS films sintered in a sealed boat was nearly spherical but the shape became irregular when sintered in evaporating condition due to occurrence of CIGM (Chemically Induced Grain-boundary Migration).

Controlling the rate of evaporation of CdCl₂, sintered Cd_{1-x}Zn_xS films with high optical transmittance and low electrical resistance could be obtained.

II. 서론

태양전지의 광부과층으로 사용되는 CdZnS 소결막은 광부과도가 높아야 하며 치밀하고 입자크기가 증가할수록 junction quality가 향상되므로 광부과층의 미세구조를 향상시키는 데 관한 연구는 매우 중요한 것으로 생각된다.

CdS와 ZnS는 에너지 금지대폭이 각각 2.4eV, 3.6eV로서 CdS에 ZnS를 첨가하면 CdS막에 비해 CdZnS막의 에너지 금지대폭이 증가하여 광부과 영역이 넓어지므로 태양광을 더 효율적으로 이용할 수 있다.

소결법으로 CdZnS막을 제조한 것은 Seol 등[1]에 의해 처음 시도되었는데, Zn농도 증가에 따라 기공이 많아지고 결정립이 작아지는 것을 관찰하였다. 그 후에 Park 등[2,3]은 ZnCl₂ 분위기를 이용하여 광부과도가 높은 CdZnS소결막을 제조하였으나 CdZnS/CdTe태양전지의 효율은 향상되지 않았다고 보고되었다.

그러므로 본 연구에서는 CdZnS/CdTe 태양전지에서 CdZnS소결막의 미세조직이 큰 영향을 미친다고 생각되어 CdCl₂ 증발속도에 따른 CdZnS소결막의 미세조직 변화를 관찰하고 이에 따른 광부과도와 전기저항을 살펴보았다.

III. 실험 방법

순도가 5N 인 CdS분말과 ZnS분말을 볼 비로 혼합하고 결합제로 propylene glycol 을 적당량 첨가하고 용제로 CdCl₂ 를 첨가하여 mortar 와 pestle로 혼합하였다. 혼합된 slurry 를 165 mesh stainless steel screen 을 사용하여 초음파 세척된 유리 기판위에 도포한 후에 120 °C에서 3 시간 건조시켜 석영병에 넣어 소결하여 CdZnS 소결막을 제조하였다. 소결시 시편의 산화를 방지하기 위하여 질소를 100cc/min 의 유속으로 불어 넣었다. 소결후에 시편의 냉각은 40 °C/min 로 하였다.

IV. 결과 및 고찰

금속이나 용액재료에서 입자성장이 일어난다는 속도는 $D^n - D_0^n = Kt$ 로 나타낼 수 있다고 하였다. 여기서 D 는 소결시간 t 에서의 평균입자 직경이고 D_0 는 $t=0$ 에서의 평균입자 직경이고 K 는 속도상수이다. CdCl₂ 액상량에 따른 CdS 소결막의 입자성장 변화를 관찰하기 위해 CdCl₂ 첨가량이 10, 15, 20 w/o일 때 600 °C에서 소결한 CdS막들의 평균 입자크기를 n 의 여러 값에 대하여 computer로 회색에 fitting하여 그림1에 나타내었다. CdCl₂ 첨가량이 10 w/o일 때는 소결 시간이 약 40분 까지, 15 w/o일 때는 약 60분, 20w/o일 때는 약 90분 까지 직선을 나타낸 것으로 보아 직선부분을 나타낸 부분은 성장속도지수 $n=3$ 으로 입자성장은 확산제어기구로 일어난다고 할 수 있다. 소결 후기에는 직선으로부터 벗어난 것을 관찰할 수 있는데, 이것은 일반적인 액상소결과는 달리 소결온도에서 CdCl₂의 증발성이 크므로 액상이 거의 증발하면 고상을 통한 물질이동은 의해 고상소결로 입자성장이 느리게 진행된다고 생각된다.

CdCl₂ 증발속도를 조절하기 위해 석영병의 직경 1mm 정도의 구멍수를 변화시켜 CdZnS막을 소결하였다. 그림2에는 CdS에 ZnS 15 m/o, CdCl₂ 15 w/o를 첨가하여 석영병의 구멍수를 (a) 4개, (b) 1개 그리고 (c) 밀폐시켜 600 °C에서 90분 소결한 CdZnS막들의 표면조직을 나타내었다. (a), (b)는 소결 중에 CdCl₂를 증발시킨 것으로 입자형태가 불규칙하였으나 CdCl₂ 증발을 억제시킨 (c)의 경우는 구형입자를 나타내었고, Seol 등[1]은 CdZnS 소결막에서 Zn농도가 증가함에 따라 평균입자크기가 작아지고 기공이 많아진다고 하였으나 그림2에서처럼 CdCl₂를 15w/o 첨가하여 평균입자가 크고 치밀한 미세조직을 얻을 수 있었다. 이와 같이 CdCl₂가 증발할 경우에는 불규칙한 입자형태를 나타내고 CdCl₂ 증발이 억제된 경우에 구형입자를 나타내는 이유는 다음과 같이 설명할 수 있다. Seol 등[1]에 의하면, CdS에 ZnS를 첨가하여 소결할 경우에 용제로 첨가한 CdCl₂가 ZnS와 반응하여 CdCl₂보다 증기압이 훨씬 더 큰 ZnCl₂가 생성 및 증발하면서 Zn가 손실되는 소결양상을 나타낸다고 하였다. 즉 소결이 진행됨에 따라 석영병의 구멍을 통해 ZnCl₂가 증발하면서 고상입자내의 Zn가 손실되어 고상입자의 조성이 변하여 coherency strain energy가 발생되어 입계가 이동을 하며 이동한 자리에는 새로운 조성의 고상을 형성하는 이른바 CIGM (Chemically Induced Grain boundary Migration) 현상이 일어나기 때문에, 밀폐한 경우에는 CIGM 현상이 일어나지 않아 구형입자를 나타내었고 밀폐하지 않은 경우는 CIGM 현상이 일어나 입자형태가 불규칙해진 것으로 설명할 수 있다. 이와 같은 CIGM 현상은 합금원소 첨가했을 때 발견되었고 [4], 용액재료에서도 발견되었다 [5].

그림3에는 그림2의 시편들에 대한 광부과도를 소결시간에 따라 나타내었다. 광부과도는 소결막의 두께와 산란인자들에 의해 결정되는 데, 두께는 30분이상에서는 변화가 없다고 보면 입계와 기공같은 산란인자들에 의해 결정된다. 소결시간이 증가하면 입자크기 증가에 따른 입계면적의 감소와 2차상 감소 등의 산란인자

의해 광부과도가 증가하다가 과소결로 인해 약간씩 감소하게 된다. CdCl₂ 증발속도가 빠른 경우에 60분, 느린 경우에 150분 소결했을 때 높은 광부과도를 얻을 수 있었다.

그림4에는 그림2의 시편들에 대한 전기저항의 변화를 소결시간에 따라 나타내었다. 소결시간 증가에 따라 입계면적의 감소와 CdCl₂ 잔류량의 감소로 인해 전기저항이 급격히 감소하였고 CdCl₂ 증발속도가 빠른 경우에 120분, 느린 경우에 150분 소결했을 때 낮은 전기저항을 나타내었다.

V. 결론

1. CdS 소결막의 입자성장은 CdCl₂ 액상이 어느 정도 존재할 때 액상량에 따라 성장기구가 변하지 않고 확산제어 용해재석출에 의해 진행되고 액상이 거의 증발하면 고상소결에 의해 입자성장이 진행되는 것으로 사료된다.
2. CdZnS 소결막의 입자형태는 CdCl₂ 증발 속도에 따라 달라졌고 CdCl₂가 증발하는 상황에서는 CdCl₂+ZnS-CdS+ZnCl₂에 의해 Zn가 손실되어 CIGM 현상이 일어나기 때문에 불규칙한 입자형태를 나타내었다.
3. CdCl₂ 증발속도를 조절하여 광부과도가 높고 전기저항이 낮은 CdZnS 소결막을 얻을 수 있었다.

VI. 참고문헌

1. Y. S. Seol and H. B. Im, "Sintering Behaviour and Electrical Properties of Cd_{1-x}Zn_xS Films Containing CdCl₂", J. Mater. Sci., 22, 3633 (1987)
2. K. C. Park and H. B. Im, "Effect of Sintering Conditions on the Microstructure and Optical Properties of Cd_{1-x}Zn_xS Films", J. Electrochem. Soc., in press
3. K. C. Park, "Optical Properties of Sintered Cd_{1-x}Zn_xS Films and Photo-voltaic Properties of Sintered Cd_{1-x}Zn_xS/CdTe Solar Cells", Ph. D. Thesis, KAIST, Korea (1988)
4. B. W. Balluffi and J. W. Cahn, "Mechanism for Diffusion Induced Grain-boundary Migration", Acta Metall., 29, 493 (1981)
5. B. P. Butler and A. H. Heuer, "Grain-boundary Phase Transformations during Aging of a Partially Stabilized ZrO₂", J. Am. Ceram. Soc., 68, 197 (1985)

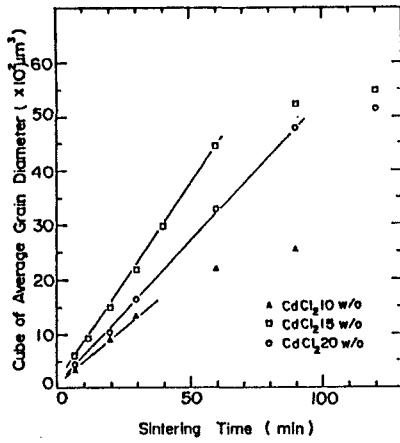


그림1. CdS소결막들의 평균입자크기 변화

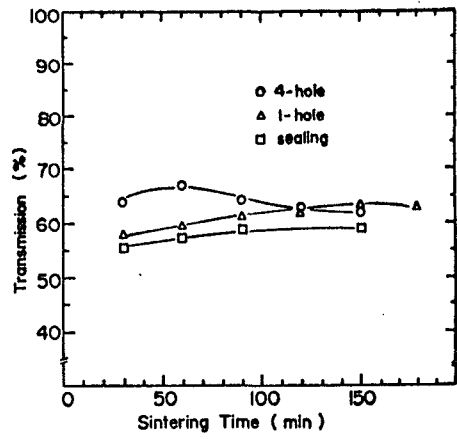


그림3. CdCl₂증발속도에 따른 CdZnS소결막들의 광투과도

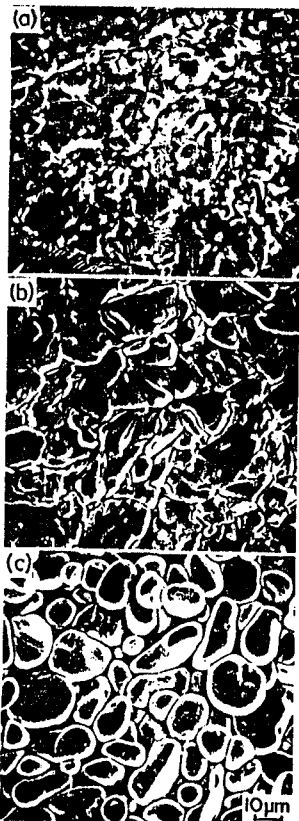


그림2. CdCl₂증발속도를 달리하여 600 °C에서 90분 소결한 CdZnS막들의 SEM사진

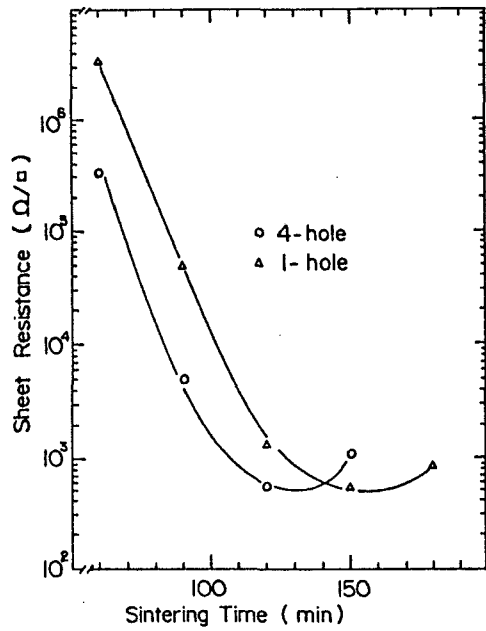


그림4. CdCl₂증발속도에 따른 CdZnS소결막들의 전기저항