

Sputtering에 의한 CdTe박막제조 및 CdTe/CdS태양전지에의 응용

정해원^{*}, 이천,
김신, 신성호, 박광자

인하대학교 전기공학과,
국립기술품질원 무기화학과

Fabrication of CdTe thin films by sputtering and its application on CdTe/CdS solar cells

H.W. Jung^{*}, C. Lee,
S. Kim, S.H. Shin and K. J. Park

In-Ha Univ. Dept. of Electrical Eng.
National Institute of Technology and Quality

<ABSTRACT>

Polycrystalline CdTe thin films have been studied for photovoltaic application because of their high absorption coefficient and optimal band gap energy (1.54 eV) for solar energy conversion. In this study, we prepared CdTe films using RF-magnetron sputtering method and investigated structural, optical and electrical properties with spectrophotometer, XRD, EDX, and resistivity meter. CdTe films at 200 °C showed a mixture of zinc blend (cubic) and wurtzite (hexagonal) phase. On the other hand, the films at 400 °C showed highly oriented structure having hexagonal structure. The resistivity of CdTe films deposited on SiO₂ substrates was about 10⁷ Ωcm. The value of resistivity decreased with the increase of the substrate temperature. CdTe were sputtered on CdS thin films prepared by chemical bath deposition for the formation of the heterojunction. I-V characteristics of these cells were measured at a light density of 100mW/cm², AM. 1.0. The present thin film solar cells showed a conversion efficiency of about 5%.

1. 서론

다결정 II-VI족 화합물 반도체인 CdTe는 band gap 에너지가 1.54 eV정도이며 1 μm 두께에서 가시광을 99%이상 흡수하는 좋은 광흡수 계수를 가지고 있으므로 태양전지의 광흡수층으로 널리 이용되고 있다.¹⁾ CdTe의 박막제조 방법에는 evaporation법, 전착법(electrodeposition), 근접증화법(close-spaced-sublimation), screen-printing법, sputtering법 등 여러 가지가 있다. 이중 RF magnetron sputtering 법은 비등점이 낮은 물질의 박막제조가 용이하며 성분제어가 용이하다는 특징을 갖고 있으나²⁾, CdTe박막 제조에 응용된 연구가 국내에서는 부족한 실정이다. 이에 이번 연구에서는 sputtering법에 의해 제작된 CdTe의 구조적, 광학적, 전기적, 특성을 평가하고 이를 CdTe/CdS태양전지에 이용하고자 하였다.

2. 실험 방법

기판으로는 ITO(SnO₂:In)가 sputtering법으로 1500 Å 정도 코팅된 투명전도성 유리(면적당 20 Ω/□, 가시광영역에서 90%이상의 광투과도)를 사용하였다.

CERAC사의 sputtering target(순도99.999%)을 이용하였고, RF power를 40 W~80 W로 Ar 가스압은 1 mTorr~5 mTorr로 변화를 주면서 바막의 성장속도를 측정하였다. 성장한 CdTe 막의 결정의 구조적 특성을 알기 위하여 기판온도를 200 °C~400 °C로 변화시키면서 성장시킨 CdTe와 이를 400°C N₂분위기에서 30분 열처리한 시료의 결정구조를 XRD를 이용하여 분석하였다. CdTe박막의 광학적 특성을 알기 위해 두께를 0.5 μm에서 2.0 μm로 변화를 주면서 광장에 대한 투과도를 spectrophotometer를 사용하여 측정하였다. CdTe박막의 전기적 특성을 측정하기 위해 기판을 습식산화 공정에 의해 3000 Å의 SiO₂를 성장시킨 Si wafer를 기판으로 사용하였으며, 기판온도에 따른 박막의 비저항을 직류 2단자법으로 측정하였다.

다음으로 용액성장법(Chemical bath deposition)으로 만든 태양전지의 창문용 재료인 CdS층을 성장시킨 후 CdTe층을 성장시켜 p-n접합을 형성시켰으며, 이를 N₂ 분위기에서 400 °C 온도로 30분간 열처리 한 후 Cu/Au전극을 electron-beam법으로 증착시켰다. 이와 같이 제조된 CdTe박막을 이용한 CdTe/CdS태양전지의 특성, 단락전류(I_{sc}), 개방전압(V_{oc}), Fill factor(ff), Efficiency(η)를 광원의 세기가 100 mW/cm², AM 1.0인 Solar simulator를 이용하여 구하였다.

3. 결과 및 고찰

1) 박막제조 및 결정구조의 관찰

상온에서는 RF-sputtering 법에 의한 CdTe 박막 제조가 불가능하였으며 200°C 이상에서는 박막제조가 가능하여 RF-power가 증가됨에 따라 선형적으로 박막의 두께도 증가하는 결과를 얻었다. Ar 가스압 증가의 경우는 1.0~2.0 mTorr의 낮은 Ar 가스압에서는 성장속도가 증가하였으나 그 이상의 Ar 가스압에서는 가스압의 증가에 따라 성장속도가 완화 되었다. 이 결과를 바탕으로 Ar 가스압을 1 mTorr, RF-power를 50 W로 하여 두께 2.0 μm의 CdTe를 제조하였다. <그림

1>에는 기관온도 200 °C-400 °C로 변화를 준 박막의 XRD분석결과를 나타내었다. sputtering법에 의해 제조된 CdTe박막은 기관온도가 200 °C에서는 cubic구조와 hexagonal구조가 혼재되어 있지만 기관온도가 400 °C인 경우에는 cubic구조의 (220), (311)면에 대한 피크가 사라지고 hexagonal (103)면의 피크가 관찰되었다.

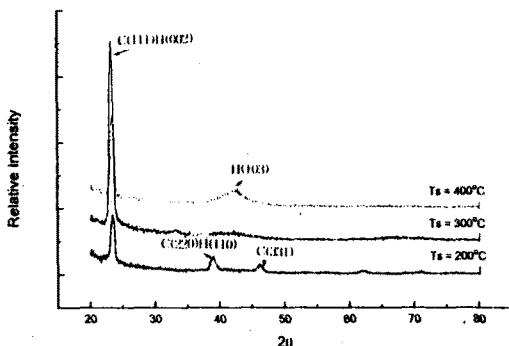


그림1. 기관온도에 따른 X-ray Diffraction Patterns
(Ar pressure: 1mTorr, Distance : 5cm)

이와 같은 결과는 열처리 전 후 및 기관의 종류(ITO,CdS/ITO)에 관계없이 같은 결과를 얻을 수 있었다.

2) 성분변화 관찰

박막의 성분비는 EDX를 이용하여 구하였으며 그 결과를 <표 1>에 나타내었다.

sputtering법에 의해 제조된 CdTe박막은 target의 성분비를 그대로 유지하며 성장하기 때문에 target이 가지고 있는 Cd:Te의 성분비 1:1을 유지하는 CdTe박막을 얻을 수 있었다.

화학양론적(stoichiometry)박막형성은 중요한 제조조건의 하나로 Cd:Te의 비가 박막의 전기적 성질 및 반도체의 type에 큰 영향을 준다.

표 1. 기관온도에 따른 성분비의 변화

(Ar pressure: 1mTorr RF power: 50W
distance 5cm)

Sample #	Substrate	Substrate Temp.	Annealing Temp.	EDX Cd(%)	Te(%)
S-1	ITO	200	x	49.83	50.16
S-2		400 °C, 30 min	x	49.98	50.02
S-3		300	x	50.11	49.88
S-4		400 °C, 30 min	x	50.32	49.68
S-5		400	x	50.46	49.54
S-6		400 °C, 30 min	x	50.33	49.67
S-7	CdS	200	x	49.49	51.51
S-8		400 °C, 30 min	x	49.69	50.31
S-9		300	x	50.24	49.76
S-10		400 °C, 30 min	x	50.45	49.55
S-11		400	x	49.01	50.99
S-12		400 °C, 30 min	x	49.70	50.30

3) 광학적 특성 관찰

대부분의 직접천이형 다결정 반도체에서 광흡수는 벤드갭 이상에서 이루어지게며 이 때의 electron-hole

pair형성은 재료의 미세구조, 결합성분 등에 관련되어 있다.³ 태양전지에 있어서도 CdTe는 창문용 재료인 CdS(energy gap 2.4 eV)를 투과한 광을 충분히 흡수하여 다수의 electron-hole pair를 형성하여야 하므로 충분한 광흡수계수를 가지고 있어야 한다.⁴

두께변화에 대한 광흡수율을 측정하기 위하여 두께 0.5 μm-2.0 μm의 서로에 400nm - 900nm대의 광을 투과한 결과를 <그림 2>에 나타내었다. 두께가 1.0 μm 이상이 되어야 충분한 광흡수가 일어나며 더 이상의 두께증가는 저항의 증가를 가져오므로 전기적 성질의 저하를 유발한다고 사료된다.

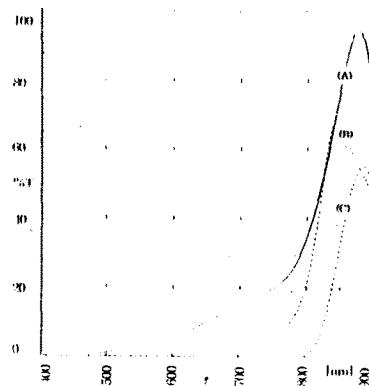


그림2. 악 두께 변화에 따른 광 투과도

(A)0.5 μm (B) 1.0 μm (C) 2.0 μm

(Ar pressure: 1mTorr subs. temp. 300°C
distance: 5cm)

4) 박막의 비저항 및 변환 효율 측정

본 실험에서 사용한 2 단자법은 CdTe박막의 저항을 측정할 때에 박막내부 저항뿐만 아니라 접촉저항의 값도 함께 측정된다. 측정된 저항은 식1)로 나타낼 수 있으며 식1)에서 거리(L)에 따른 저항(Rt)의 변화를 도식하여 기울기로부터 박막의 비저항을 구할 수 있다.⁴

$$R_t = R_c + \rho \frac{L}{A}$$

식1)

(L:접촉간의 거리, ρ:CdTe박막의 내부 비저항,

A:접촉면적, R_c: 전극과의 접촉 저항)

<그림 3>에 나타낸 실험 결과와 같이 기관온도의 증가 및 열처리 효과에 의해 CdTe의 비저항이 감소됨을 알 수 있었다.

위의 결과를 토대로 기관온도 300°C, N₂ 분위기 400 °C에서 30분간 열처리한 CdTe막을 CdTe/CdS 태양전지에 용용하여 효율을 측정하기 위해 100mW/cm²의 빛의 세기에서 Xenon 램프를 이용한 solar simulator로 I-V 특성을 측정한 결과를 <그림 4>에 나타내었다. 이 때 단락전류(I_{sc})는 0.27mA, 개방전압(V_{oc})는 380mV를 나타내었으며 Fill factor(FF)가 36.55%로 이 때 Au/Cu의 전극의 면적을 0.07cm²로 한 경우 식2)에 의해 구해진 태양전지의 변환 효율(η)가 5% 정도였다.

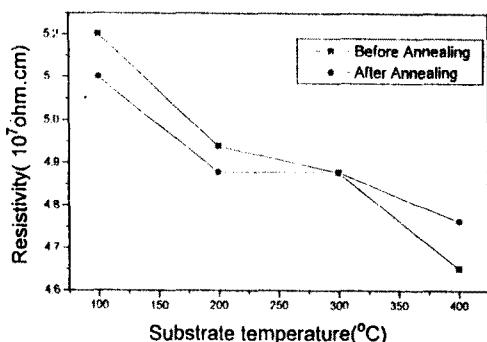


그림 3. CdTe박막의 비저항 변화
(Ar pressure : 1mTorr RF power 50W
distance 5cm)

$$\eta(\%) = \frac{ff \times V_{oc} \times I_{sc}}{\text{광원의 세기}(mW)} \times 100[\%] \quad \text{식2)}$$

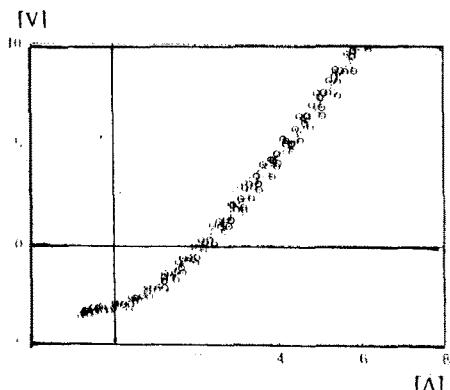


그림 4. CdTe/CdS 태양전지의 I-V 곡선
(Ar pressure: 1mTorr RF power: 50W
distance: 5cm)

4. 결 론

다결정 CdTe박막을 RF-magnetron sputtering법으로 제조하여 제조조건의 변화 및 열처리 전후의 박막의 결정구조, 성분비, 광학적 특성, 전기적 특성을 관찰하였다.

실험결과 CdTe박막은 기판온도의 증가에 따라 Hexagonal 구조를 가지며 EDX의 성분분석결과 제조조건의 변화에 따른 성분비의 큰 변화는 없었다.

UV-Spectrometer에 의한 광투과도 측정 결과 CdTe는 $2\mu m$ 정도에서도 충분한 광흡수가 이루어짐을 알 수 있었으며 기판온도의 증가로 인해 비저항의 상대적 감소를 확인 할 수 있었다.

기판온도 $300^\circ C$, Ar 가스압 1mTorr에서 sputtering하고 N_2 분위기에서 30분간 $400^\circ C$ 로 열처리한 조건에서 제조된 CdTe를 이용한 CdTe/CdS 태양전지에서 5% 정도의 변환효율을 얻을 수 있었다.

5. 참고문헌

- 1) H.J.Moller, Semiconductor for solar cells, Chap.2 Artech House (1993)
- 2) A.Compaan, M.Shao and A.Fisher MRS proceeding spring (1996)
- 3) T.L.Chu, Shirley S, Chu and S.T.Ang J.Appl.Phys 1233-1237 (1998)
- 4) X.Li, T.A.Gessert, R.J.Matson and T.F.Hall J.Vac.Sci.Technol 1608-1613 (1994)