

CdS 박막의 boron doping에 따른 CdS/CdTe 태양전지 특성

이호열¹, 이재형¹, 김정호¹, 박용관¹, 신재혁¹, 신성호², 박광자¹
¹성균관 대학교 전기전자컴퓨터공학부, ²국립기술품질원 무기화학과

The Effect of Boron Doped CdS Film on CdS/CdTe Solar Cell

H. Y. Lee¹, J. H. Lee¹, J. H. Kim¹, Y. K. Park¹, J. H. Shin¹, S. H. Shin², K. J. Park²

¹ School of electrical and computer engineering, Sungkyunkwan University

² Inorganic chemistry division, National Institute of Technology and Quality

Abstract - Boron doped CdS films were prepared by CBD(Chemical Bath Deposition) method using boric acid(B₃H₃O₃) as donor dopant source, and their properties were investigated. As-grown CdS films were highly adherent and specularly reflective. Boron doped CdS film which was fabricated under the condition of 0.01 B₃H₃O₃/Cd(Ac)₂ mole ratio, exhibited the lowest resistivity of 2Ωcm and the highest optical bandgap of 2.41eV. Also, CdS/CdTe solar cells were fabricated with various doping concentration of CdS films. Using optimized CdS film as the window layer of CdS/CdTe solar cell, the characteristics of the cell were improved. (V_{oc}=610mV, J_{sc}=37.5mA/cm, FF=0.4, η=9.1%)

투명전도성 유리를 사용하였다. 두 종류의 기판은 세제액, 끓는 물, DI water의 순서로 초음파 세척한 후 질소 gun으로 건조하여 사용하였다. CdS 박막을 얻기 위해 용액의 온도 75°C에서 Cd(Ac)₂ 0.025M, NH₄OH (pH11), NH₄Ac 0.1M, Thiourea 0.05M을 반응시켰으며, 이 때 불순물의 원료로 사용된 boric acid는 Cd(Ac)₂와의 비율을 0~1×10⁻¹로 변화시켰다. 균일한 반응을 위해 교반기로 계속 쳐어주었으며, thiourea를 넣는 순간부터를 반응 시간으로 정하고 50분 정도 반응시켜 보론 도핑된 4000Å 정도의 CdS 박막을 증착하였다. 증착된 CdS 박막은 400°C로 20분간 수소분위기에서 열처리되었다. 또한, 제작된 ITO/CdS 기판 위에 CdTe 박막을 진공증착법을 이용하여 2μm 정도로 증착한 후, 결정립의 성장과 박막내의 결함들을 제거하기 위해 CdCl₂를 메탄올(CH₃OH)에 포화시킨 용액에 1시간 정도 dipping한 뒤 건조시켜 질소분위기에서 450°C로 30분간 furnace에서 열처리하였다. 제작된 CdS/CdTe 태양전지의 전면전극으로는 ITO박막을 사용하였고, 후면전극은 Cu(100Å)/Au(400Å)를 증착한 후, CdTe 박막과의 저 저항 접촉을 위해 200°C로 5분간 열처리 후 사용하였다.

1. 서 론

CdS 박막은 밴드갭이 2.42eV 정도로서 적절한 제작 조건 하에서 높은 광투과도를 보이기 때문에 태양전지용 광투과층으로 CdTe 등과의 이중접합을 위하여 가장 널리 사용되고 있다. CdS 박막의 제조 방법으로는 진공증착법(vacuum evaporation)⁽¹⁾, 스퍼터링법(sputtering)⁽²⁾, 전착법(electrodeposition)⁽³⁾, CBD법(Chemical Bath Deposition)⁽⁴⁾ 등이 있으며, 이 중 CBD법의 경우에는 저가로서 박막의 대면적화가 용이한 장점을 갖고 있다.

제작된 CdS박막의 결정 구조를 조사하기 위해 X선 회절 검사를 하였고, SEM을 통하여 박막 미세구조의 변화를 관찰하였다. 비저항은 glass/CdS 기판 위에 In을 증착시켜 Ohmic contact를 이룬 후, three terminal method로 측정하였고, 파장에 따른 광투과도는 spectrophotometer를 이용하여 측정하였다. 또한, 제작된 태양전지의 특성은 제작된 태양전지의 광전류-전압특성은 solar simulator를 사용하여 측정하였다. 태양전지에 빛을 조사하는 광원으로는 Xenon lamp를 사용하였으며, AM(air mass) 1.0 필터를 통해 100mW/cm²의 빛을 태양전지에 조사하였다.

CBD법으로 제작된 CdS 박막은 제작 조건의 변화만으로도 광투과도가 높은 박막의 제조는 가능하지만, 일반적으로 비교적 높은 비저항을 보인다. 이러한 광투과층의 높은 비저항은 태양전지의 단락전류(short circuit current) 및 충실도(fill factor)를 감소시켜 전지의 효율을 저하시킨다. CdS박막의 비저항을 줄이고, 태양전지의 효율 증대를 위한 방법 중 하나는 도너 불순물로서 인듐(In), 보론(B) 등을 CdS박막에 첨가하는 것이다.⁽⁵⁾ 박막 내로 침투한 도너 불순물은 박막의 캐리어 농도를 증가시켜 비저항을 감소시키게 된다.

3. 실험 결과 및 고찰

본 연구에서는 보론 도핑된 CdS박막을 CBD법으로 제조하고 보론 농도에 따른 박막 물성을 조사하였다. 또한, 보론 도핑된 CdS 박막 위에 CdTe 박막을 진공증착시켜, CdS/CdTe 태양전지를 제작하고, CdS 박막의 보론 도핑이 태양전지에 미치는 영향을 고찰하였다.

3.1 보론 도핑에 따른 CdS 박막의 구조적 특성

보론 도핑에 따른 CdS 박막의 결정구조를 알아보기 위하여 X-선 회절검사를 한 결과, 도핑 농도에 관계없이 모든 CdS 박막은 hexagonal의 (002) 또는 cubic의 (111)면 방향으로 우선방위를 가지고 성장했음을 알 수 있다. 그러나, 보론 도핑에 따른 CdS 박막의 결정구조와 우선방위의 변화는 관찰할 수 없었다. XRD pattern으로부터 계산된 보론 도핑된 CdS 박막의 격자상수는 보론을 도핑하지 않은 경우 a=4.255Å, c=6.971Å에서 boric acid를 0.1mol% 첨가한 경우 a=4.012Å, c=6.506Å까지 H₃BO₃/CdAc₂의 비가 증가할수록 감소하였다. 보론 도핑에 따른 격자상수의 감소 원인은 Cd와 B의 원자 반경이 각각 1.48Å과 0.88Å로서 cadmium 자리로 도핑되는 보론

2. 실험 방법

CdS 박막을 증착시킬 기판으로는 박막의 전기적인 특성 평가를 위한 Corning glass와 태양전지의 제작을 위한 ITO(Indium Tin Oxide)가 2000Å 정도 입혀진

atom의 크기가 cadmium 보다 작기 때문이다.

그림 1은 SEM에 의해 관찰된 보론 도핑농도에 따른 CdS 박막 표면의 미세구조를 나타낸 것이다. 도핑에 따라 박막 내의 입자크기가 점차 감소하였으며, 이것은 박막 내에 증가된 보론이 결정입계에 편석 (segregation)되어 입자성장을 억제시켰기 때문으로 생각된다.



Fig.1 Surface micrograph of B-doped CdS films : (a)undoped, (b)1mol%

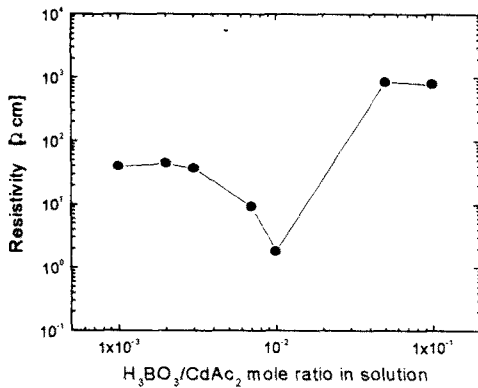


Fig.2 Electrical resistivity of CdS films as a function of $H_3BO_3/CdAc_2$ mole ratio

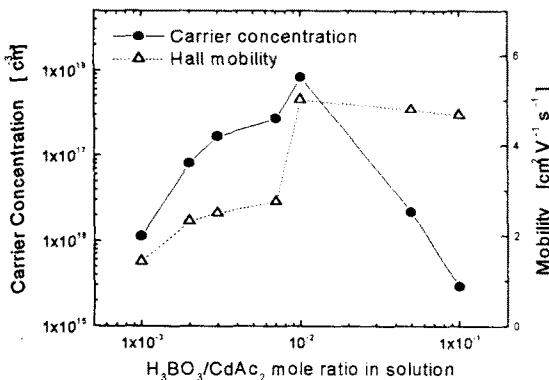


Fig.3 Carrier concentration and Hall mobility of CdS films as a function of $H_3BO_3/Cd(Ac)_2$ mole ratio

3.2 보론 도핑에 따른 CdS 박막의 전기적 특성

그림 2는 $H_3BO_3/Cd(Ac)_2$ 의 몰비에 따른 CdS 박막의 비저항 변화를 나타낸 것이다. 보론 도핑되지 않은 CdS 박막의 비저항은 약 $10^3 \sim 10^4 \Omega \cdot cm$ 이었으나, boric acid의 첨가량이 증가함에 따라 비저항은 점점

감소하여 $H_3BO_3/Cd(Ac)_2$ 의 몰비가 0.01일 때, 약 $2 \Omega \cdot cm$ 로서 최소값을 가진다. 그러나 boric acid의 첨가량을 더욱 증가시키면 비저항이 오히려 커져 도핑되지 않은 CdS 막과 유사한 값을 갖는다. 이러한 비저항의 변화 원인을 알기 위한 Hall effect 측정 결과를 그림 3에 나타내었다. 캐리어 농도와 이동도는 도핑되지 않은 경우 $5 \times 10^{15} cm^{-3}$ 과 $1.2 cm^2 V^{-1} sec^{-1}$ 이었고, $H_3BO_3/Cd(Ac)_2$ 의 몰비가 0.01에서 최대인 $8.3 \times 10^{17} cm^{-3}$ 과 $5 cm^2 V^{-1} sec^{-1}$ 의 값을 갖는다. 보론 도핑에 따라 캐리어 농도가 증가하는 것은 보론이 CdS 박막 내에서 cadmium 자리를 차지하고 도너로서 제공되기 때문이며, 이러한 캐리어 농도 및 이동도의 증가로 인하여 그림 2와 같이 비저항은 감소한다.

한편, $H_3BO_3/Cd(Ac)_2$ 의 몰비가 0.01 이상인 경우 캐리어 농도와 이동도가 오히려 감소하는데, 그림 3에서의 비저항의 급격한 증가는 이동도의 감소보다는 캐리어 농도의 급격한 감소 때문임을 알 수 있다. 이러한 이동도와 캐리어 농도의 감소 원인은 지나치게 boric acid를 첨가할 경우, CdS 막 내에서 전기적으로 활성화된 불순물로 작용하는 보론이 포화되어 비활성 보론 원자들이 증가되고, 이들 원자들과 캐리어들과의 산란(scattering) 때문인 것으로 생각된다. 또한, 다결정 박막에서 도핑에 따른 캐리어 농도와 이동도의 감소는 grain boundary trapping model^[6,7]로도 설명이 가능하다. 이 model에 의하면 캐리어 농도 및 이동도의 감소는 전기적으로 비활성화된 보론 원자와 캐리어 산란의 증가, 입자 크기의 감소에 따른 입계수의 증가로 인해 trapping state의 수가 많아지고 전위장벽이 높아짐에 기인한다.

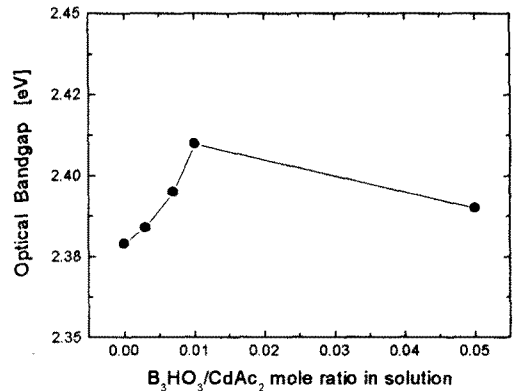


Fig.4 Optical band gap of boron doped CdS films as a function of $H_3BO_3/CdAc_2$ mole ratio

3.3 보론 도핑에 따른 CdS 박막의 광학적 특성

보론을 도핑시켜 제작된 CdS 박막의 광투과율은 $H_3BO_3/Cd(Ac)_2$ 몰비에 관계없이 측정된 모든 시편은 500nm 부근에서 가파른 흡수단을 보이며, 흡수단 이상의 파장영역에서는 60% 이상의 투과율을 나타내었다. 또한 보론의 첨가량이 증가함에 따라 장파장 영역에서의 투과율은 증가하며 흡수단이 단파장 쪽으로 이동함을 관찰할 수 있는데 이러한 흡수단의 이동은 광학적 밴드갭의 변화를 의미한다. 그러나 $H_3BO_3/Cd(Ac)_2$ 몰비가 0.01 이상인 경우 흡수단이 오히려 장파장 쪽으로 이동함을 알 수 있다.

광투과율로부터 보론 도핑에 따른 광학적 밴드갭을 계산하여 그림 4에 나타내었다. 도핑되지 않은 CdS 박막

의 밴드갭은 2.38eV이었으나, 보론 도핑에 의해 증가하여 $H_3BO_3/Cd(Ac)_2$ 몰비가 0.01인 경우, 밴드갭이 2.41eV이었다. 그러나, 몰비가 0.01이상인 경우 밴드갭은 오히려 감소함을 알 수 있다. 보론 도핑에 따른 밴드갭의 증가는 band filling 모델에 근거한 Burstein-Moss의 이론^(8,9)으로 설명되어진다.

3.4 CdS 박막의 보론도핑에 따른 CdS/CdTe 태양전지의 특성

CdS 박막의 보론 도핑에 따른 CdS/CdTe 태양전지의 특성을 표 1에 나타내었다. 표에서 볼 수 있듯이 CdS 막에 보론을 1mole% 도핑한 경우 개방전압과 단락전류밀도가 증가하여 전지의 효율이 향상됨을 알 수 있다. 보론 도핑에 의해 태양전지의 개방전압이 증가하는 이유는 도핑이 이루어진 쪽의 Fermi level과 전도대 사이의 차이가 줄어들어 접합면에 형성된 내부전위(built-in potential)가 증가하기 때문으로 생각된다. 또한, 태양전지에서 단락전류밀도(J_{sc})는 직렬저항(R_s)과 반비례하므로, 제작된 태양전지 단락전류 밀도의 증가는 직렬저항 감소 때문임을 알 수 있다.

Table 1. Cell parameters of CdS/CdTe solar cells doped with boron

Boron [mole%]	V_{oc} [mV]	J_{sc} [mA/cm ²]	F.F. [%]	EFF. [%]	J_0 [A/cm ²]	R_s [Ω]
0	510	23.8	0.43	5.2	5×10^{-7}	86.8
1	610	37.5	0.40	9.1	1.8×10^{-8}	63
10	570	36.9	0.37	7.7	1.6×10^{-6}	73.3

한편, 보론을 10mole%로 도핑한 경우 전지특성이 저하되어 효율이 감소하는데, 지나치게 보론을 도핑할 경우 오히려 CdS막의 비저항이 커지고 밴드갭은 감소하는 등의 CdS 박막 특성이 나빠져 전지특성이 저하되는 것으로 생각된다.

4. 결 론

CBD법에 의해 제작된 CdS 박막은 기판에 수직한 (002)면에 대응되는 방향으로 우선방위를 가지며 hexagonal 구조로 성장했음을 관찰할 수 있었고, 보론 도핑에 따라 입자의 크기가 점차 감소하는 것을 SEM을 통하여 볼 수 있었다. 보론 도핑된 CdS 박막의 비저항은 캐리어 농도 및 이동도의 증가로 인하여 점차 감소하였다. 광투과율 측정에 의해 박막 내에 보론의 첨가에 따라 흡수단이 단파장 쪽으로 이동하여 밴드갭이 증가함을 관찰할 수 있었다. 또한, CdS/CdTe 태양전지를 제작하고, 그 특성을 측정할 결과, CdS 박막 내의 보론 첨가에 따른 태양전지의 효율 향상을 볼 수 있었다. 그러나, 보론의 과잉 첨가 시에는 오히려 CdS/CdTe 태양전지 및 CdS 박막의 특성이 저하되었다.

위의 결과들을 토대로 태양전지의 광투과층으로서의 CdS 박막은 $H_3BO_3/Cd(Ac)_2$ 몰비를 0.01로 하여 제작하였을 때, 가장 적합한 것으로 결론지었다.

(참 고 문 헌)

[1] B. Gottlieb, R. Koropecski, Arce et al., Thin Solid Films, Vol. 199(13), 1991
 [2] S. K. Das and G. Morris, Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 28, pp.305, 1993

[3] J. Woodcock, A. Turner, et al., Proc. 22nd IEEE Photovoltaic Specialists Conf., pp.842, 1993
 [4] Neelcanth G. Dhere "Solution-grown CdS layers for polycrystalline thin film solar cells", 23rd Photovoltaic Specialists Conference, 1993
 [5] N. G. Dhere, H. R. Moutinho, and R. G. Dhere, J. Vac. Sci. Technol. Vol. A5(4), pp.1956, 1987
 [6] John Y. and W. Seto, J. Appl. Phys., Vol. 46, No. 12, p.5247-5254, 1975
 [7] G.Baccarani, B.Ricco, and G. Spadini, J. Appl. Phys., Vol. 49, p.5565-5570, 1978
 [8] E. Burstein, Phys. Rev., 93, p.632, 1954
 [9] T. S. Moss, Proc. Phys. Soc. London Ser., 67, p.775, 1964