보론 도핑에 따른 CdS 박막 및 CdS/CdTe 태양전지 특성

論 文
48C - 8 - 2

Effects of Boron Doping on Properties of CdS Films and Characteristics of CdS/CdTe Solar Cells

李 載 亨* · 李 虎 烈** · 朴 鏞 寬***
(Jae-Hyung Lee · Ho-Yeol Lee · Yong-Kwan Park)

Abstract - Boron doped CdS films were prepared by chemical bath deposition using boric acid(H_3BO_3) as donor dopant source, and their electrical, optical properties were investigated as a function of doping concentration. In addition, effects of boron doping of CdS films on characteristics of CdS/CdTe solar cells were investigated. Boron doping highly decreased the resistivity and slightly increased optical band gap of CdS films. The lowest value of resistivity was 2 Ω-cm at $H_3BO_3/Cd(Ac)_2$ molar ratio of 0.1. For the molar ratio more than 0.1, however, the resistivity increased because of decreasing carrier concentration and mobility and showed similar value for undoped films. The photovoltaic characteristics of CdS/CdTe solar cells with boron doped CdS film improved due to the decrease of the conduction band-Fermi level energy gap of CdS films and the series resistance of solar cell.

Key Words : Boron Doping, Cadmium Sulfide(CdS), Chemical Bath Deposition, CdS/CdTe Solar Cell, Window Layer

1. 서 론

CdS 박막은 밴드갭이 약 2.4 eV 정도로서 적절한 제조조건에서 높은 광투과율을 나타내기 때문에 CdTe, $CuInSe_2$ 이종접합 태양전지의 가장 적절한 창층 물질로 인식되고 있다.

높은 변환효율을 갖는 CdS/CdTe 태양전지에서 CdS 박막은 spray pyrolysis[1], 진공증착법[2,3], CBD(chemical bath deposition)법[4-6] 등에 의해 제조된다. Spray pyrolysis법은 박막 제조시 pin hole들이 생성되기 때문에 이를 없애기 위해서는 두께가 5 ㎛ 정도가 되어 광투과층으로 사용되는 박막 제조에는 부적합하다. 진공증착법의 경우 CdS를 증착시킬 때 해리도가 높아 막 전체에 걸쳐 균일한 특성을 갖는 박막을 재현성 있게 제조하기가 어렵다는 문제점이 있다. 즉 Cd와 S의 용융온도가 달라 증착조건에 따라 생성되는 CdS 박막의 Cd와 S의 성분비가 달라지며, 그 결과 박막의 성질이 크게 변화한다. 그러나 CBD법은 박막 제조가 용이할 뿐만 아니라 저렴한 가격으로 대면적의 지상전력용 태양전지를 제작할 수 있고, 재현성 또한 우수하여 최근 고효율 태양전지 제조에 있어 가장 좋은 방법으로 평가되고 있다.

한편, 태양전지의 변환 효율을 향상시키기 위해서 CdS 박막은 낮은 비저항과 가시광영역에서의 높은 광투과율을 가져야만 한다. 특히, 전지의 직렬저항을 낮추고, 작은 밴드갭을 갖는 물질로의 band bending을 제한하며, 전도대와 Fermi level과의 에너지 갭을 최소화하기 위해 낮은 비저항의 CdS 박막이 요구된다.[7] 비록 비저항과 광투과율과 같은 특성들은 제작조건에 크게 의존하지만, 일반적으로 CBD법에 의해 제조한 CdS 박막은 10^4 Ω-cm 이상의 높은 비저항을 나타내며, 그 결과 태양전지의 단락전류 및 충실도를 감소시켜 전지의 효율을 저하시킨다. CdS 박막의 비저항을 낮추기 위해 일반적으로 사용되는 방법은 인듐, 보론 등과 같은 의도적인 불순물을 CdS 내부로 도핑하는 것이다. CdS 박막 내에 인듐, 보론과 같은 불순물을 첨가하면 이들 불순물이 Cd 자리에 불순물들이 치환되거나, 격자간 불순물에 의해 도우너로 작용하게 된다. Pawur 등[8]은 인듐 도핑된 CdS 막을 CBD법으로 제조하여 비저항이 용액 내에 $InCl_3$의 농도에 따라 변화됨을 보고하였으나, 수용액 속에서 $In(OH)_3$의 용해도가 20℃에서 단지 2.2×10^{-9} mole/liter 밖에 되지 않으며, $Cd(OH)_2$와는 달리 암모니아에 용해되지 않기 때문에 CBD법에 의한 CdS의 인듐 도핑은 어렵다. 한편, Chu 등[9]은 CBD법에 의해 성장된 CdS 박막의 보론 도핑 농도에 따른 비저항에 대해 보고하였으나 이에 대한 자세한 고찰은 언급되지 않았다.

본 연구에서는 비저항을 낮추기 위한 방법으로 보론 도핑된 CdS 박막을 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.

2. 실험 방법

CdS 박막을 증착시킬 기판으로는 Corning 7059 유리와 ITO(indium tin oxide)가 스퍼터링법으로 2000 Å정도 입혀

* 正 會 員 : 成均館大 電氣電子 및 컴퓨터工學部 講師 · 工博
** 正 會 員 : 成均館大 電氣電子 및 컴퓨터工學部 碩士課程
*** 正 會 員 : 成均館大 電氣電子 및 컴퓨터工學部 敎授 · 工博
接受日字 : 1998年 12月 3日
最終完了 : 1999年 6月 23日

진 투명전도성 유리를 세제액으로 세척한 후 질소 gun으로 건조하여 사용하였다. Cd과 S 이온 공급원으로 각각 cadmium acetate($Cd(CH_3COO)_2$, $Cd(Ac)_2$), thiourea ($(NH_2)_2CS$)를 사용하였고, complexing agent 및 pH 조절제로는 ammonia(NH_3)를 사용하였다. 또한 용액 내의 급격한 반응에 의한 많은 침전물 생성을 억제하기 위해 버퍼로 ammonium acetate($NH_4(CH_3COO)$, $NH_4(Ac)$)를 사용하였고, 보론 도핑 소스로는 boric acid(H_3BO_3)를 사용하였다. 이때 $Cd(Ac_2)$/thiourea의 비와 $NH_4(Ac)$의 농도는 각각 0.025/0.025 M, 0.1 M으로 고정시키고, pH 11인 일정조건에서 $H_3BO_3/Cd(Ac_2)$의 몰 비를 10^{-3}에서 10^{-1}까지 변화시켰다. 반응용기 내의 온도는 내부에 설치된 heater를 이용하여 75 ℃로 조절하였고, 50분간 반응시켜 약 3000 Å 두께의 보론 도핑된 CdS 박막을 제조하였다.

CdS/CdTe 태양전지를 제작하기 위해 먼저 광흡수층인 CdTe 박막을 증착하기 전에 결정립 성장과 전도도의 향상을 위해 보론 도핑된 CdS 박막을 400 ℃의 온도로 20분간 수소분위기의 furnace에서 열처리하였다. 열처리 과정까지 끝난 ITO/CdS 기판은 hydrazine hydrate로 표면의 산화막을 제거한 뒤, CdTe를 300 ℃의 기판온도에서 약 4~5 μm정도의 두께로 진공증착하였다. 이때 CdTe 박막 증착을 위해 본 연구에서는 저항성 가열 진공 증착기를 사용하였다. CdTe 증착 후의 시편은 CdCl2를 메탄올에 포화시킨 용액에 dipping한 뒤 건조시켜 질소분위기에서 450 ℃로 30분간 열처리하였다. 또한 표면의 산화막 등의 불순물 제거와 표면 성분비를 Te 과잉으로 변화시키기 위하여 전극 증착 전 황산에 10 %로 희석된 중크롬산칼륨 용액으로 10초간 식각하였다. 태양전지의 전면전극으로는 ITO glass의 투명전극을 사용하였고, 후면전극은 상온에서 Cu와 Au를 각각 100 Å, 400 Å으로 진공증착하였다. 전극증착 후 전극의 밀착력 향상과 ohmic contact가 형성되도록 200 ℃의 온도에서 약 5분간 열처리를 하였다.

제조한 CdS 박막의 두께는 surface profiler(Tencor 500)를 이용하여 측정하였으며, 결정구조를 조사하기 위해 X-선 회절검사(Rigaku Co., Rotaflex Ru-200, Japan)를 하였다. 박막의 미세구조와 결정립 크기는 SEM(scanning electron microscope, Stereoscan 440, Leica Cambridge Ltd., England)으로 관찰하였다. 파장에 따른 광투과율은 UV-Visible spectrophotometer(UNICAM, Philips, U.S.A.)를 이용하여 기판에 수직한 방향으로 광을 입사시켜 측정하였다. 이때의 파장범위는 300~900 nm로 하였다. CdS 박막의 비저항은 인듐을 약 1000 Å 정도 진공증착하고, 150 ℃에서 5분간 열처리하여 ohmic contact를 형성시킨 후 4-point probe법을 이용하여 측정하였다. 또한 박막 내부의 캐리어 농도와 이동도는 Hall 측정장치를 이용하여 측정하였다.

제작한 태양전지의 광전류-전압특성은 solar simulator를 사용하여 측정하였다. 태양전지에 빛을 조사하는 광원으로는 태양광의 스펙트럼과 가장 유사한 Xenon lamp (Mcpherson, 1000 W)를 사용하였으며, AM(Air Mass) 1 필터를 통해 태양전지에 조사하였다. 이때의 빛의 세기는 photometer(Newport power meter, 1815-C)를 이용하여 100 mW/cm^2로 조정하였다. 또한 태양전지의 분광반응 특성은 monochromator(Jobin Yvon, H- 20)와 electrometer(Keithley 617)를 사용하여 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

보론 도핑에 따른 CdS 박막의 결정구조를 알아보기 위하여 X-선 회절검사를 하여 그 결과를 그림 1에 나타내었다. 도핑 농도에 관계없이 모든 CdS 박막은 hexagonal phase의 (002), (110), (112)면과 cubic phase의 (111), (220), (311)면으로부터의 반사에 해당하는 peak을 관찰할 수 있으며, hexagonal의 (002)면 방향으로 우선방위를 가지고 성장했음을 알 수 있다. 그러나 보론 또는 보론에 관련된 다른 화합물에 해당하는 peak는 관찰되지 않았으며, boric acid 첨가량에 따른 결정구조의 변화는 나타나지 않았다.

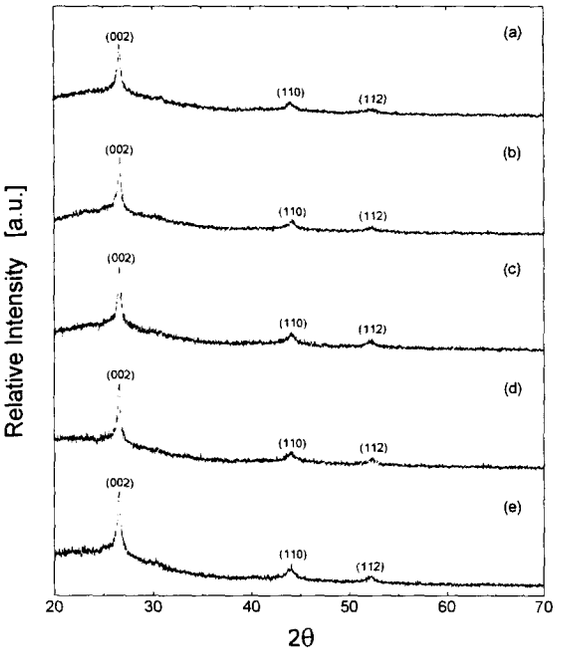

그림 1 $H_3BO_3/CdAc_2$ 몰 비에 따른 CdS 박막의 X-선 회절 pattern : (a)$H_3BO_3/CdAc_2$=0, (b)$H_3BO_3/CdAc_2=10^{-3}$, (c) $H_3BO_3/CdAc_2=5\times10^{-3}$, (d)$H_3BO_3/CdAc_2=10^{-2}$, (e)$H_3BO_3/CdAc_2=10^{-1}$

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of CdS films with $H_3BO_3/CdAc_2$ molar ratio in solution : (a)$H_3BO_3/CdAc_2$=0, (b) $H_3BO_3/CdAc_2=10^{-3}$, (c)$H_3BO_3/CdAc_2=5\times10^{-3}$, (d)$H_3BO_3/CdAc_2=10^{-2}$, (e)$H_3BO_3/CdAc_2=10^{-1}$

그림 1의 X-선 회절 pattern으로부터 보론 도핑된 CdS 박막의 격자상수를 Bragg 조건식과 Nelson-Riley 보정식을 이용하여 최소자승법에 의한 외삽법으로 구하였고[10], 그 결과를 그림 2에 나타내었다. 보론을 도핑하지 않은 CdS 막의 격자상수는 각각 a=4.26 Å, c=6.97 Å이었으나 $H_3BO_3/CdAc_2$의 몰 비가 10^{-3}인 경우 a=4.01 Å, c=6.51 Å으로 감소하였고, $H_3BO_3/CdAc_2$의 비가 증가할수록 이러한 격자상수는 더욱 작아짐을 알 수 있다. 보론 도핑에 따른 격자상수의 감소 원인은 Cd와 보론의 원자 반경이 각각 1.48 Å과 0.88 Å로서 Cd 자리로 도핑되는 보론 원자의 크기가 Cd 보다 작기 때문이다.

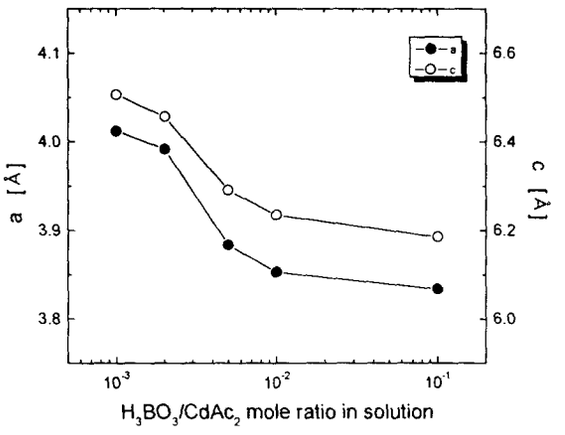

그림 2 $H_3BO_3/CdAc_2$ 몰 비에 따른 CdS 박막의 격자상수

Fig. 2 Dependence of lattice constants of CdS films on $H_3BO_3/CdAc_2$ molar ratio in solution

그림 3은 SEM에 의해 관찰된 보론 도핑된 CdS 박막 표면의 미세구조를 나타낸 것이다. CdS 박막의 표면 구조는 보론 도핑에 의해 크게 변화되지 않았으나 박막 내 입자 크기가 약간 작아짐을 볼 수 있다. 즉, 도핑되지 않은 CdS 막의 입자 크기는 약 0.2~0.25 μm이었으나 $H_3BO_3/CdAc_3$의 몰 비가 0.01일 때는 약 0.1~0.15 μm으로 감소하였다. 한편, 보론 도핑에 관계없이 CdS 막 표면에서 일부 큰 입자들을 관찰할 수 있는데, 이들은 그림 1의 XRD 결과에서 어떠한 불순물에 관련된 peak도 관찰되지 않았기 때문에 CdS phase에 속하는 것임을 알 수 있다. 이 입자들은 용액 내에서 homogeneous한 반응에 의해 생성되어 CdS 박막 성장 중 표면에 흡착된 CdS 미립자들로 생각된다. 일반적으로 CBD법에 의한 CdS 박막의 제조는 알카리 수용액 내에서 Cd^{2+}와 S^{2-} 이온들 사이의 반응에 기초한다. 이때 CdS의 생성은 기판 표면에서는 heterogeneous하게 일어나 그 결과 부착력이 좋은 박막이 성장되고, 용액 내에서는 homogeneous하게 발생하여 침전물을 생성시킨다. Homogeneous한 반응은 기판 표면에 미립자들을 흡착시켜 분말상의 부착력이 나쁜 막을 생성시키므로 바람직하지 못하다. 본 연구에서 선택한 제조조건의 경우 CdS 막 성장이 기판에서의 heterogeneous한 반응에 의해 ion-by-ion 형태로 이루어질 것으로 예상하였으나 SEM 결과로부터 용액 내에서의 homogeneous한 반응이 여전히 존재함을 알 수 있다.

그림 4는 $H_3BO_3/CdAc_2$의 몰 비에 따른 CdS 박막의 비저항 변화를 나타낸 것이다. 보론 도핑되지 않은 CdS 막의 비저항은 약 10^3~10^4 Ω-cm이었으나 $H_3BO_3/CdAc_2$의 비가 10^{-3}인 경우 비저항은 40 Ω-cm로서 보론 도핑에 의해 비저항이 상당히 감소하였음을 알 수 있다. Boric acid의 첨가량이 증가함에 따라 비저항은 점점 감소하여 $H_3BO_3/CdAc_2$의 몰 비가 0.01일 때 약 2 Ω-cm로서 최소 값을 가진다. 그러나 boric acid의 첨가량을 더욱 증가시키면 비저항은 급격히 커져 도핑되지 않은 CdS 막과 유사한 값을 갖는다. 이러한 보

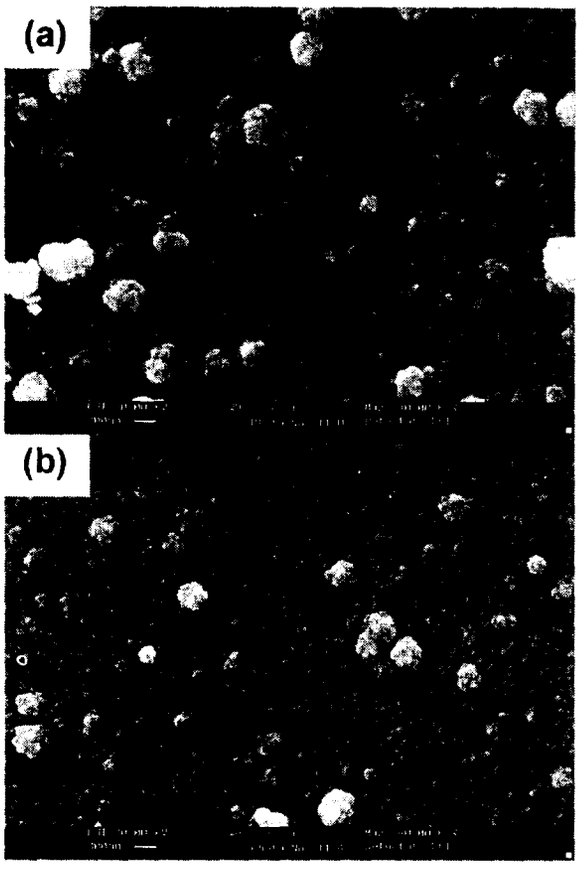

그림 3 보론 도핑에 따른 CdS 박막의 표면 미세구조

: (a)undoped, (b)$H_3BO_3/CdAc_2=10^{-2}$

Fig. 3 Surface micrographs of boron doped CdS films

: (a)undoped, (b)$H_3BO_3/CdAc_2=10^{-2}$

론 도핑에 따른 비저항의 변화 원인을 조사하기 위해 Hall effect 측정을 하여 그 결과를 그림 5에 나타내었다. Boric acid 첨가량에 관계없이 모든 박막은 n-type 특성을 나타내었다. 캐리어 농도와 Hall 이동도는 도핑되지 않은 경우 각각 5×10^{15} cm^{-3}과 1.2 $cm^2V^{-1}sec^{-1}$이지만 $H_3BO_3/CdAc_2$의 몰 비가 증가함에 따라 커져 몰 비가 0.01에서 최대인 8.3×10^{17} cm^{-3}과 5 $cm^2V^{-1}sec^{-1}$의 값을 갖는다. 따라서 그림 4에서의 비저항 감소는 이동도와 캐리어 농도의 증가 때문임을 알 수 있다. 보론 도핑에 따라 캐리어 농도가 증가하는 것은 보론이 CdS 박막 내에서 Cd 자리를 차지하고 도우너로서 제공되기 때문이다. 또한 캐리어 농도의 증가에 따른 이동도의 증가는 grain boundary trapping 모델[11-13]로 설명될 수 있다. 이 모델에 의하면 다결정에서 입계는 캐리어를 포획하는 trap으로 작용하며, 캐리어들이 이동하는데 전위장벽 역할을 한다. 즉, 입계에는 불완전한 원자들간의 결합으로 인해 많은 수의 결함이 존재하며, trapping states를 형성한다. 이러한 states들은 캐리어를 포획하여 전기적으로 charge되며, 캐리어의 흐름을 방해하는 전위장벽을 형성한다. 그러나 도핑 등에 의해 박막 내 캐리어 농도가 증가하면 이러한 전위장벽이 감소하고, 그 결과 이동도가 증가한다. Waxman 등[14]의 보고에 의하면 인듐 도핑된 다결정 CdS 박막 내의 장벽 높이(ϕ)는 다음과 같이 주어진다.

$$\Phi = kTlog\left(\frac{n_1}{n_2}\right) \quad (1)$$

여기서 n_1과 n_2는 각각 결정립 내부와 입계 영역에서의 캐리어 농도이다. 만일 인듐 도핑으로 인해 두 영역에서 거의 똑같이 캐리어 수가 증가하면 식 (1)에서 알 수 있듯이 도핑 농도 증가에 따라 전위장벽은 계속 감소할 것이다. 따라서 그림 5에서 관찰되는 보론 도핑에 따른 이동도의 증가는 입계에 형성된 전위장벽이 감소하기 때문으로 생각된다.

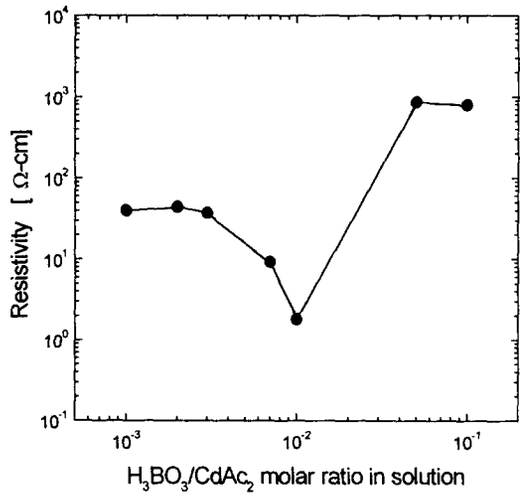

그림 4 $H_3BO_3/CdAc_2$ 몰 비에 따른 CdS 박막의 비저항

Fig. 4 Electrical resistivity of CdS films as a function of $H_3BO_3/CdAc_2$ molar ratio

한편, $H_3BO_3/CdAc_2$의 몰 비가 0.01 이상인 경우 캐리어 농도와 이동도가 오히려 감소하는데, 그림 4에서의 비저항의 급격한 증가는 이동도의 감소보다는 캐리어 농도의 급격한 감소 때문임을 알 수 있다. N. G. Dhere 등[15]은 hot wall evaporation으로 제작한 인듐 도핑된 CdS 박막에서 과잉으로 인듐을 도핑한 경우 입계에 $CdIn_2S_4$ 화합물이 형성된다고 보고하였다. 증착시 인듐은 에너지 적으로 안정한 화합물이 되어 CdS 입자 내부로 도핑되는 것이 억제되어 전하 농도가 감소할 것이라고 보고하였다. 또한 Kim[16]은 인듐과 CdS의 coevaporation으로 인듐 도핑된 CdS 박막을 제조하여 그 특성을 조사한 결과 인듐을 과잉 도핑시켰을 경우 캐리어 농도와 이동도가 감소함을 관찰하고, 이러한 감소 원인이 과잉 도핑된 인듐에 의해 입계에 생성된 이차상의 증가 때문으로 설명하였다. 그러나 본 연구에서는 XRD 결과로부터 보론에 관련된 화합물이나 어떠한 이차상도 관찰할 수 없었다. 따라서 $H_3BO_3/CdAc_2$의 몰 비에 따른 캐리어 농도의 감소의 원인은 정확히 알 수 없지만 지나치게 보론을 도핑할 경우 캐리어 농도 및 이동도가 감소하여 CdS 박막의 비저항이 오히려 증가함을 알 수 있다.

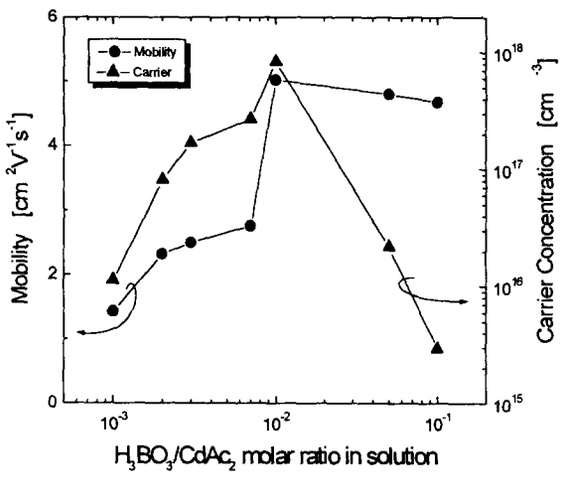

그림 5 $H_3BO_3/CdAc_2$ 몰 비에 따른 CdS 박막의 이동도와 캐리어 농도

Fig. 5 Carrier concentration and Hall mobility of CdS films as a function of $H_3BO_3/CdAc_2$ molar ratio

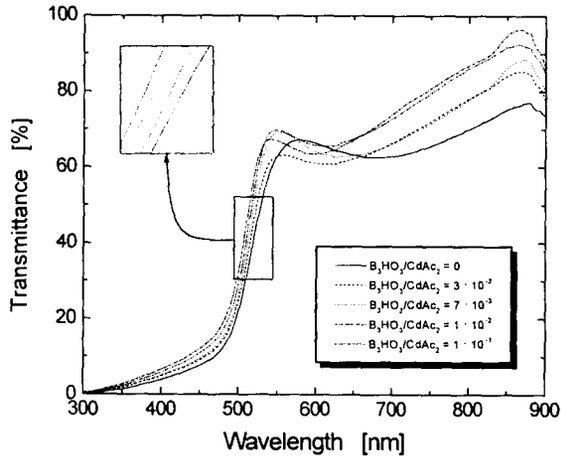

그림 6 $H_3BO_3/CdAc_2$ 몰 비에 따른 CdS 박막의 광투과율

Fig. 6 Optical transmittance of CdS films with various $H_3BO_3/CdAc_2$ molar ratio

그림 6은 보론 도핑된 CdS 박막의 광투과율을 나타낸 것이다. $H_3BO_3/CdAc_2$ 몰 비에 관계없이 측정된 모든 시편은 500 nm 부근에서 가파른 흡수단을 보이며, 흡수단 이상의 파장영역에서는 60 % 이상의 투과율을 나타내었다. 또한 보론 첨가량이 많아짐에 따라 장파장 영역에서의 투과율은 증가하며, 흡수단이 단파장 쪽으로 이동함을 관찰할 수 있었는데, 이러한 흡수단의 이동은 밴드갭의 변화를 의미한다. 그러나 $H_3BO_3/CdAc_2$ 몰 비가 0.01 이상인 경우 흡수단이 오히려 장파장 쪽으로 이동함을 알 수 있었다. 광투과율 곡선으로부터 광학적 밴드갭을 실험적으로 구할 수 있는데[17], 그림 7은 광투과도 곡선으로부터 계산한 CdS 박막의 $(\alpha \cdot h\nu)^2$-$h\nu$

plot이며, 그림 8은 그림 7로부터 구한 광학적 밴드갭을 나타낸 것이다. 도핑하지 않은 CdS 막의 밴드갭은 2.38 eV이었으나 보론 도핑에 의해 증가하여 $H_3BO_3/CdAc_2$ 몰 비가 0.01인 경우 2.41 eV로 커졌다. 그러나 몰 비가 0.01이상인 경우 밴드갭은 오히려 감소하는 경향을 나타내었다.

표 1은 CdS 박막의 보론 도핑에 따른 CdS/CdTe 태양전지의 특성을 나타낸 것이다. 표에서 볼 수 있듯이 $H_3BO_3/CdAc_2$의 몰 비가 0.01인 경우 개방전압과 단락전류밀도가 증가하여 전지의 효율이 향상됨을 알 수 있다. 보론 도핑에 의해 태양전지의 개방전압이 증가하는 이유는 도핑이

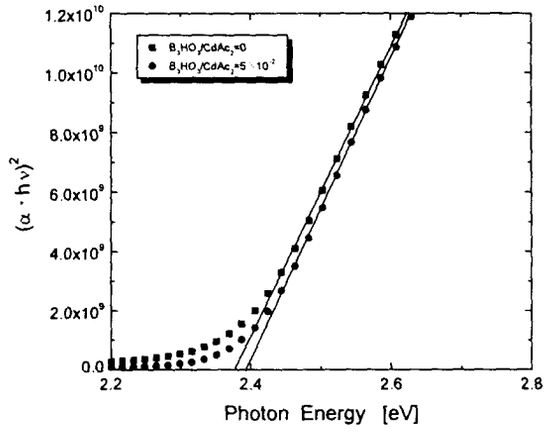

그림 7 광투과율 곡선으로부터 계산된 보론 도핑된 CdS 박막의 $(\alpha \cdot h\nu)^2$-$h\nu$ plot

Fig. 7 $(\alpha \cdot h\nu)^2$-$h\nu$ plot of boron doped CdS films calculated from the transmittance curve

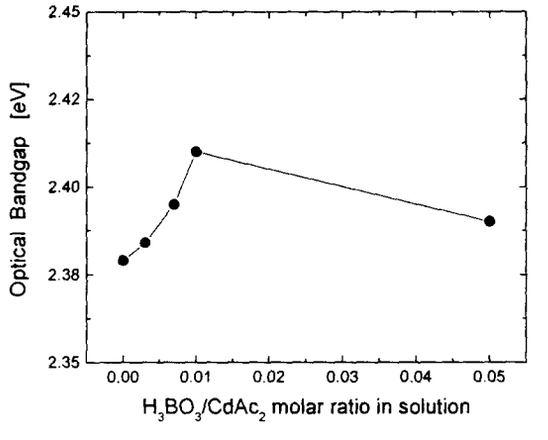

그림 8 $H_3BO_3/CdAc_2$ 몰 비에 따른 CdS 박막의 광학적 밴드갭

Fig. 8 Optical band gap of CdS films as a function of $H_3BO_3/CdAc_2$ molar ratio

이루어진 CdS의 Fermi level과 전도대 사이의 차이가 줄어들어 접합 면에 형성된 내부전위가 증가하기 때문으로 생각된다. 한편, 태양전지에서 단락전류밀도(J_{sc})는 식 (2)으로 주어진다.[17]

$$J_{sc} = \frac{R_{sh}\left[J_{ph} - J_0\left\{\exp\left(\frac{qJ_{sc}R_s}{AkT}\right) - 1\right\}\right]}{(R_{sh} + R_s)} \qquad (2)$$

여기서 R_{sh}와 R_s는 각각 태양전지의 병렬저항과 직렬저항이고, J_{ph}는 광조사에 의해 생성된 전류밀도, J_0은 역포화 전류밀도, A는 diode ideality factor, T는 절대온도, k는 Boltzmann 상수이다. 식 (2)에서 알 수 있듯이 J_{ph}가 클수록, R_s가 작을수록 단락전류는 커진다. 따라서 보론 도핑에 따른 단락전류밀도의 증가는 CdS 막의 밴드갭 증가에 따른 CdTe 막 내부에서 광조사에 의해 생성되는 전류밀도의 증가와 직렬저항의 감소 때문임을 알 수 있다. 전지의 직렬저항이 감소하는 이유는 그림 4에서도 알 수 있듯이 보론 도핑에 따라 CdS 막의 비저항이 감소하기 때문으로 사료된다. 한편, $H_3BO_3/CdAc_2$의 몰 비가 0.1인 경우 전지특성이 저하되어 효율이 감소하는데, 지나치게 보론을 도핑할 경우 오히려 CdS 막의 비저항이 커지고, 밴드갭이 감소하는 등의 CdS 박막 특성이 나빠져 전지특성이 저하되는 것으로 생각된다.

표 1 보론 도핑된 CdS/CdTe 태양전지의 전지특성

Table 1 Characteristics of CdS/CdTe solar cells doped with boron

$H_3BO_3/CdAc_2$ molar ratio	V_{oc} [mV]	J_{sc} [mA/㎠]	F.F.	EFF. [%]	J_0 [A/㎠]	R_s [Ω㎠]
0	510	20.5	0.5	5.2	5×10^{-7}	10.9
0.01	610	28.3	0.53	9.1	1.8×10^{-8}	7.9
0.1	570	27.3	0.5	7.7	1.6×10^{-6}	9.2

그림 9는 CdS/CdTe 태양전지의 보론 도핑에 따른 분광반응 특성을 나타낸 것이다. 보론 도핑에 관계없이 500 nm와 900 nm 부근의 파장에서 edge가 관찰되는데, 이러한 edge는 CdS와 CdTe의 밴드갭에 대응한다. 그러나 보론 도핑에 의해 장파장에서의 분광반응 특성은 큰 변화 없으나, 단파장 edge가 보다 짧은 파장 쪽으로 이동함을 관찰할 수 있다. 이것은 그림 8에서 볼 수 있듯이 광투과층인 CdS 박막의 밴드갭이 보론 도핑에 의해 커지기 때문이다. 또한 $H_3BO_3/CdAc_2$의 몰 비를 0.01로 도핑한 전지의 경우 500~900 nm 파장범위에서의 분광반응특성이 도핑하지 않은 전지보다 높게 나타나는데, 이러한 분광반응 특성이 높게 나타나는 이유는 CdTe의 제조조건을 일정하게 하였으므로 CdS 박막의 특성변화 때문으로 생각된다. 즉, 보론 도핑에 의해 CdS 막의 비저항이 감소하여 전지의 직렬저항이 작아지기 때문으로 사료된다. 따라서 표 1에서 볼 수 있는 보론 도핑에 따른 단락 전류의 증가는 500~900 nm 파장범위에서의 분광반응특성 향상과 단파장 edge가 짧은 파장 쪽으로 이동하여 보다 높은 에너지를 갖는 광자가 광흡수층에 도달하기 때문임을 알 수 있다.

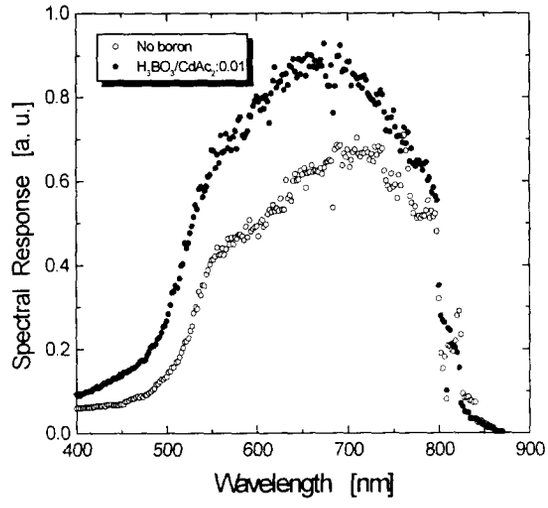

그림 9 보론 도핑된 CdS/CdTe 태양전지의 분광반응 특성

Fig. 9 Spectral response of the CdS/CdTe solar cells doped with boron

4. 결 론

CBD법으로 제조한 보론 도핑된 CdS 박막의 물성 및 CdS/CdTe 태양전지의 특성을 보론 도핑 농도에 따라 조사하였다.

보론 도핑에 의해 결정 구조상 큰 변화 없이 CdS 박막의 입자 크기는 작아지나, 비저항은 캐리어 농도 및 이동도의 증가로 인하여 감소하며, $H_3BO_3/CdAc_2$의 몰 비가 0.01일 때 약 2 Ω-cm의 최소 값을 나타내었다. 또한 도핑량이 많아짐에 따라 장파장 영역에서의 투과율은 증가하였고, 광학적 밴드갭은 커졌다. 그러나 $H_3BO_3/CdAc_2$의 몰 비를 0.01 이상으로 증가시키면 오히려 비저항은 급격히 커져 도핑되지 않은 CdS 막과 유사한 값을 가지며, 밴드갭은 감소하였다. CdS 막의 보론 도핑은 CdS의 Fermi level과 전도대 사이의 에너지 갭과 태양전지의 직렬저항을 감소시켜 개방전압과 단락전류밀도가 증가하였고, 그 결과 CdS/CdTe 태양전지의 효율은 향상되었다. 그러나 보론을 과잉 도핑할 경우 오히려 CdS/CdTe 태양전지 특성이 저하되었다.

이러한 결과들로부터 태양전지의 창층으로 사용될 CdS 막에 가장 적절한 $CdAc_2$에 대한 H_3BO_3의 몰 비는 0.01임을 알 수 있다.

참 고 문 헌

[1] Kodigala Subba Ramaiah, V. Sundara Raja, Maheshwar Sharon, "Optical and Structural Investigations on Spray-Deposited CdS Films", J. Mater. Sci.: Materials in Electronics, Vol. 9, p.261-265, 1998

[2] A. Ashour, N. El-Kadry, S. A. Mahmoud, "On the Electrical and Optical Properties of CdS Films Thermally Deposited by a Modified Source", Thin Solid Films, Vol. 269, p.117-120, 1995

[3] H. Bayhan and C. Erçelebi, "Electrical Characterization of Vacuum-Deposited n-CdS/p-CdTe Heterojunction Devices", Semicond. Sci. Technol. Vol. 12, p.600-608, 1997

[4] M. E. Özsan, D. R. Johnson, M. Sadeghi, D. Sivapathasundaram, G. Goodlet, M. J. Furlong, L. M. Peter, and A. A. Shingleton., "Optical and Electrical Characterization of CdS Thin Films", J. Mater. Sci.: Materials in Electronics, Vol. 7, p.119-125, 1996,

[5] Paul O'Brien, Tahir Saeed, "Deposition and Characterization of Cadmium Sulfide Thin Films by Chemical Bath Deposition", J. Crystal Growth, Vol. 158, p.497-504, 1996

[6] C. Guillén, M. A. Martínez, J. Herrero, "Accurate Control of Thin Film CdS Growth Process by Adjusting the Chemical Bath Deposition Parameters", Thin Solid Films, Vol. 335, p.37-42 , 1998

[7] W. J. Danaher, L. E. Lyons, and G. C. Morris, "Some Properties of Thin Films of Chemically Deposited Cadmium Sulfide", Solar Energy Materials, Vol. 12, p.137-148, 1985

[8] S. H. Pawur, L. P. Deshmukh, and C. D. Lokhande, Indian J. Pure Appl. Phys., Vol. 22, p.315, 1984

[9] T. L. Chu, Shirley S. Chu, N. Schultz, C. Wang, and C. Q. Wu, "Solution-Grown Cadmium Sulfide Films for Photovoltaic Devices", J. Electrochem. Soc., Vol. 139, No. 9, p.2443-2446, 1992

[10] B. D. Cullity, *Elements of X-ray diffraction*, Addison-Wesley Pub. company Inc., Chapter 11, 1978

[11] John Y. W. Seto, "The Electrical Properties of Polycrystalline Silicon Films", J. Appl. Phys., Vol. 46, No. 12, p.5247-5254, 1975

[12] G. Baccarani, B. Ricco, and G. Spadini, "Transport Properties of Polycrystalline Silicon Films", J. Appl. Phys., Vol. 49, p.5565-5570, 1978

[13] J. W. Orton, B. J. Goldsmith, J. A. Chapman, and M. J. Powell, "The Mechanism of Photoconductivity in Polycrystalline Cadmium Sulphide Layers", J. Appl. Phys., Vol. 53, No. 3, p.1602-1614, 1982

[14] A. Waxman, V. E. Henrich, F. V. Shallcross, H. Borkan and P. K. Weimer, J. Appl. Phys., Vol. 36, No. 1, p.168, 1965

[15] N. G. Dhere, H. R. Moutinho, and R. G. Dhere, J. Vac. Sci. Technol. Vol. A5, No.4, p.1956, 1987

[16] S. Y. Kim, "Electrical and Optical Properties of CdS Thin Films Prepared by Electrodeposition and Vacuum Evaporation", Ph. D. thesis, KAIST, 1993

[17] A. L. Fahrenbruch, R. H. Bube, *Fundamentals of Solar Cells*, Academic Press, Chap. 3, 1983

저 자 소 개

이 재 형 (李 載 亨)

1970년 7월 5일생. 1992년 성균관대 전기공학과 졸업. 1994년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 현재 성균관대 대학원 전기공학과 졸업(공박).

Tel : 0331-290-7176

e-mail : jhyi@nature.skku.ac.kr

이 호 열 (李 虎 烈)

1974년 12월 19일생. 1997년 성균관대 전기공학과 졸업. 현재 동 대학원 전기·전자 및 컴퓨터공학과 석사과정.

Tel : 0331-290-7174

박 용 관 (朴 鏞 寬)

1935년 9월 16일생. 1958년 인하대 공대 전기공학과 졸업. 1977년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1987년 동 대학원 전기공학과 졸업(공박). 현재 성균관대 전기·전자 및 컴퓨터공학부 교수

Tel : 0331-290-7102