

논문 21-7-7

태양전지용 CdS 박막의 제조 조건에 따른 전기적 광학적 특성에 관한 연구

A Study on the Electrical and Optical Properties of CdS Thin Films Deposited with Different Conditions for Solar Cell Applications

이재형^{1,a}
(Jae-Hyeong Lee^{1,a})

Abstract

Cadmium sulphide (CdS) thin film, which is used as a window layer of heterojunction solar cell, on the glass substrate was deposited by vacuum evaporation. Effects of deposition conditions such as the source and substrate temperature on electrical and optical properties of CdS films was investigated. As the source temperature was increased, the deposition rate of CdS films was increased. In addition, the optical transmittance and the electrical resistivity of CdS films were decreased as the source temperature was increased. This results were attributed to the increase of excess Cd amount in the film. The crystal structure of CdS films exhibited the hexagonal phase with preferential orientation of the (002) plane. As the substrate temperature was increased, the crystal structure of CdS films was improved and the resistivity of the films was increased due to the decrease of excess Cd in film.

Key Words : Cadmium sulphide (CdS), Vacuum evaporation, Source temperature, Substrate temperature, Solar cell

1. 서 론

현재 태양전지의 주류를 이루고 있는 단결정 및 다결정 실리콘 태양전지는 최고 24 %와 19.8 %의 변환 효율을 보이며 이미 상품화되어 있으나[1], 전지 면적이 제한되고 기본 재료인 실리콘 웨이퍼의 가격 한계성 때문에 상용 전원과 경쟁 가능한 발전 단가를 얻을 수 있는 태양전지 생산은 불가능하다. 따라서 최근에는 이러한 결정질 실리콘 태양전지의 문제점들을 해결할 수 있는 박막(thin film) 태양전지에 대한 관심이 많아지고 있다. 많은 전문가들은 제작비용이 저렴하고 효율이 비교적 높으며, 안정한 박막 태양전지를 미래의 가장 유망

한 태양전지로 보고 있다.

CdTe[2,3] 및 CuInSe₂[4]계 이종접합(heterojunction) 태양전지의 창층(window layer)으로 많이 사용되고 있는 CdS는 상온에서 에너지 밴드 갭이 2.43 eV인 직접 천이형 n-type 반도체로서 적절한 조건하에서 증착될 때 낮은 비저항과 가시광 영역에서 높은 광투과율을 나타낸다. CdTe와 더불어 이종접합을 형성할 경우 금지대폭의 차가 크고, 두 반도체의 격자정수 및 열팽창계수의 정합이 좋아 높은 변환 효율의 태양전지 제작이 가능하다[5]. 이러한 CdS 박막은 spray pyrolysis[6], 진공증착법(vacuum evaporation)[7], CBD(Chemical Bath Deposition)법[8] 등에 의해 제조된다. Spray pyrolysis 법은 박막 제조시 pin hole의 생성 때문에 이를 없애기 위해서는 두께가 5 μm정도가 되어 창층으로 사용되는 박막 제조에는 부적합하다. 또한 CBD법의 경우 저렴하면서도 높은 변환효율의 전지 제작이 가능하나 대면적의 박막 증착이 어려우며, 습식공정이므로 다른

1. 군산대학교 전자정보공학부
(전북 군산시 미룡동 산 68)

a. Corresponding Author : jhyi@kunsan.ac.kr

접수일자 : 2008. 5. 15

1차 심사 : 2008. 6. 9

심사완료 : 2008. 6. 23

공정과의 호환성 문제 등으로 인해 일반적으로 양산 공정에는 적합하지 못하다. 이에 반해 진공 증착법은 대면적의 박막 제작이 가능하고 다른 공정과의 호환성이 좋아 대량 생산에 적합한 방법이다.

따라서 본 논문에서는 진공 증착법을 이용하여 CdS 박막을 제조하고, 제조조건에 따른 박막 특성을 조사함으로써 태양전지의 창층으로 적합한 제조조건을 제시하고자 하였다.

2. 실험 방법

태양전지 창층(window layer)으로 사용되는 다결정 CdS 박막은 진공 증착(vacuum evaporation) 시스템을 이용하여 제작하였다. 시편 제작을 위해 본 실험에서는 증착원료로 CdS(Cerac Co., 99.99%) pellet을 사용하였다. 증착할 소스(source) 물질 가열을 위해 자체 제작한 몰리브덴 보트(molybdenum boat)를 사용하였으며, 보트 아래쪽에 thermocouple을 설치하여 증착 중의 소스 온도를 측정할 수 있게 하였다. CdS 박막을 증착할 기판은 Corning 7059 glass와 ITO(Indium Tin Oxide)가 200 nm 정도 입혀진 투명전도성 유리로서 acetone, ethylalcohol 순으로 20분간 초음파 세척 후 D. I. water로 rinse하고 질소 gun으로 물기를 제거한 후 사용하였다. 세척된 기판은 증착원료로부터 15 cm 떨어진 챔버(chamber) 내의 시편 지지대에 고정시켰다. 시편 제작은 먼저 chamber 안을 10^{-5} Torr 이하로 배기한 후 증착원료인 CdS pallet을 molybdenum boat로부터 증발시켜 약 1 μ m 정도 두께의 CdS 박막을 제작하였다. 증착 chamber 내의 진공은 5×10^{-5} Torr 이하로 유지시켰고, 증발속도는 보트에 흐르는 전류량을 조절하였으며, 실험의 재현성을 위해 기판 옆에 위치한 두께측정센서(thickness monitor)를 사용하여 증발속도를 측정하였다. 기판온도는 기판 지지대 위에 부착된 3개의 할로젠램프를 이용하여 100~250 $^{\circ}$ C 까지 50 $^{\circ}$ C씩 변화시켜 제작하였다.

제조된 CdS 박막의 두께는 surface profiler(α -step, 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 관찰하였고, 또한 박막 내부의 성분비 변화는 SEM에 부착된 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy)를 이용하여 조사하였다. 파장에 따

른 광투과율은 UV-Visible spectrophotometer (UNICAM, Philips, U.S.A.)를 이용하여 기판에 수직인 방향으로 광을 입사시켜 측정하였다. 이때의 파장범위는 300~900 nm로 하였다. 제조된 CdS 박막의 전기 비저항은 인듐(indium)의 진공증착을 통해 co-planar 형태의 전극을 형성하고 150 $^{\circ}$ C에서 5분간 열처리하여 저항성 접촉(ohmic contact)을 형성한 후 4-probe법을 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

진공 증착시 소스 온도를 조절함으로써 증발 속도를 변화시킬 수 있는데 이러한 증발 속도의 변화는 증착속도뿐만 아니라 증착된 박막의 특성을 변화시킬 수 있는 원인이 된다. 따라서 본 연구에서는 소스 온도를 650~750 $^{\circ}$ C로 변화시켜 CdS 박막을 제작하고 소스 온도에 따른 박막 특성을 조사하였다. 이때 기판은 가열하지 않았다. 그림 1은 소스 온도에 따른 CdS 박막의 증착률을 나타낸 것이다. 소스 온도가 증가함에 따라 증착률이 증가함을 볼 수 있는데, 이것은 소스 온도가 높을수록 소스로부터 증발되는 CdS의 양이 많아지기 때문이다. 또한 일정 소스 온도에서 증착 시간이 길어짐에 따라 증착률이 감소하며, 소스 온도가 높을수록 이러한 증착률의 감소는 더욱 커짐을 관찰할 수 있었다. 시간에 따라 증착률이 달라지는 이유는 두 가지로 생각할 수 있는데[9], 첫 번째로 CdS가 진공 증착시 congruent하게 증발되지 않고 소스 표

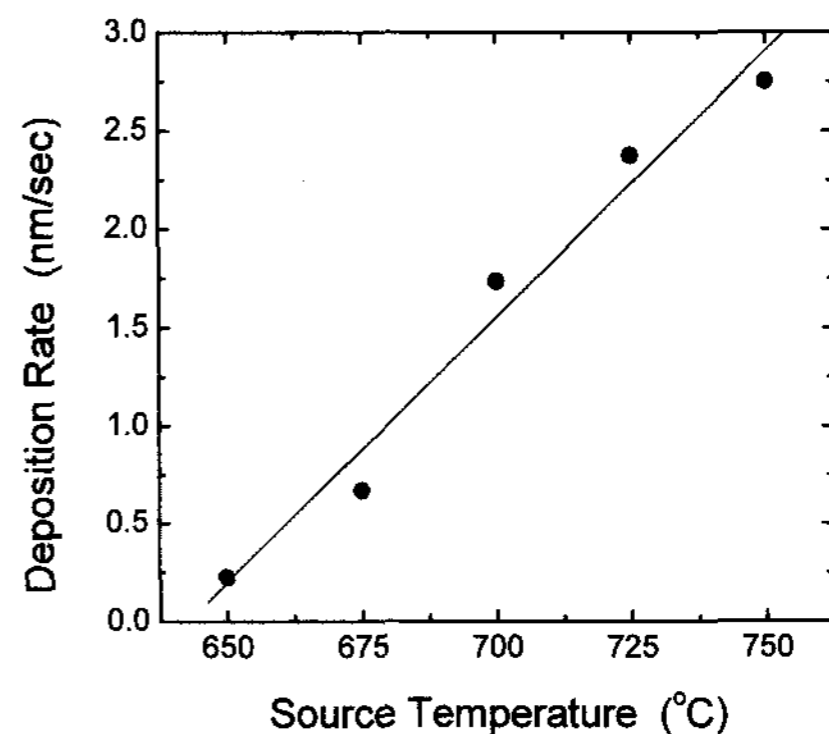


그림 1. 소스 온도에 따른 CdS 박막의 증착속도.
Fig. 1. Deposition rates of CdS films as a function of source temperature.

면에서 해리(dissociation)가 먼저 일어나기 때문에 소스 표면 조성이 증착 시간에 따라 변화되며, 이에 따라 증발률이 변할 수 있다[10,11]. 다른 하나는 증착이 진행되면서 소스의 증발로 인해 양이 점차 줄어들게 되는데, 이 때문에 전체적인 증발량이 줄어들어 증착속도가 감소할 수 있다. 소스 온도가 높을수록 증착률의 감소가 커지는 것은 이러한 이유 때문으로 생각된다.

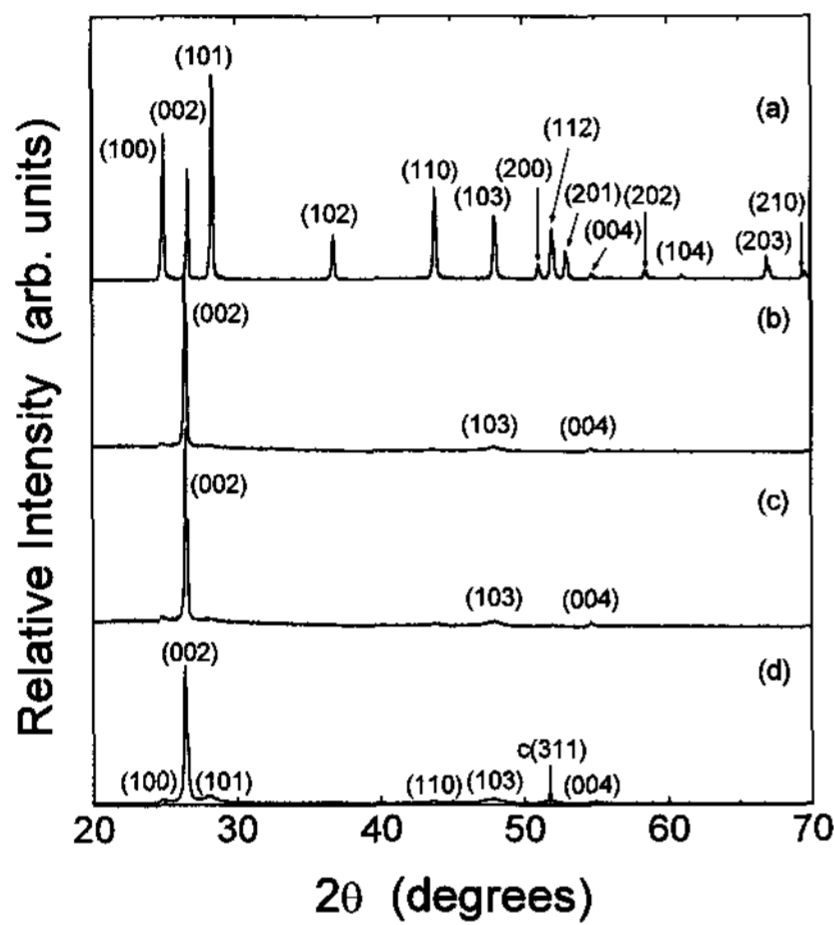


그림 2. 소스 온도에 따른 CdS 박막의 X-ray 회절 pattern: (a) CdS powder, (b) 650 °C, (c) 675 °C, (d) 750 °C.

Fig. 2. XRD patterns of CdS films deposited at different source temperatures: (a) CdS powder, (b) 650 °C, (c) 675 °C, (d) 750 °C.

그림 2는 진공 증착된 CdS 박막의 소스 온도에 따른 XRD(X-Ray Diffraction) 결과를 나타낸 것이다. 그림 2의 (a)는 CdS 박막을 성장시키기 위하여 사용한 CdS pallet의 X-ray 회절 패턴이고, (b)~(d)는 이러한 pallet을 사용하여 제작한 각 소스온도에서의 CdS 박막의 회절 pattern이다. CdS는 hexagonal(wurtzite) 및 cubic(zincblende) 결정 구조를 가질 수 있는데, 25~900 °C의 온도 범위에서 hexagonal 형태가 더욱 안정하다고 알려져 있으며[12], hexagonal 형태의 결정 구조를 갖는 박막의 경우 CdS/CdTe 이종접합의 창층으로서 사용될 수 있다[13]. 먼저 CdS pellet의 경우 hexagonal phase의 여러 면에 대응하는 peak을 관찰할 수 있

으며, cubic phase에 해당하는 peak은 관찰되지 않았다. 소스 온도가 650 °C인 경우 $2\theta = 26.44^\circ, 47.98^\circ, 54.64^\circ$ 에서의 회절 peak을 관찰할 수 있는데 이들은 각각 hexagonal phase의 (002), (103), (004)면에 대응하는 peak이다. 소스 온도가 증가할수록 결정구조의 변화 없이 (002)면으로부터의 반사에 해당하는 회절 peak의 세기가 증가하는데, 이것으로부터 소스 온도가 증가함에 따라 (002)면으로의 우선방위가 증가함을 알 수 있다. 그 이유는 소스 온도가 높을수록 소스로부터 증발된 원자들의 운동 에너지가 증가하여 기판에서 에너지적으로 안정한 c축 방향으로의 확산이 충분히 이루어지기 때문으로 생각된다. 따라서 진공 증착된 CdS 박막은 c축 방향으로의 우선방위를 갖는 hexagonal(wurtzite) 구조로 성장되며, 소스 온도가 증가할수록 이러한 우선방위가 증가함을 알 수 있다. 그러나 725 °C이상의 소스 온도에서는 오히려 (002) peak 세기가 감소하며, 그 이하의 온도에서는 관측되지 않았던 hexagonal phase의 (101), (110), (112)면에 대응하는 회절 peak이 관찰되는데, 너무 높은 소스온도에서는 증착속도가 빨라져 c축 방향으로의 확산이 충분히 일어나지 못하여 여러 면 방향으로 성장하기 때문으로 생각된다. 특히 소스 온도가 750 °C인 경우 cubic phase의 (311)면에 대응하는 peak이 관찰되는데 이러한 결과로부터 너무 높은 소스온도에서는 pure hexagonal 구조에서 hexagonal과 cubic phase가 혼재되어 있는 결정구조로 변화됨을 알 수 있다.

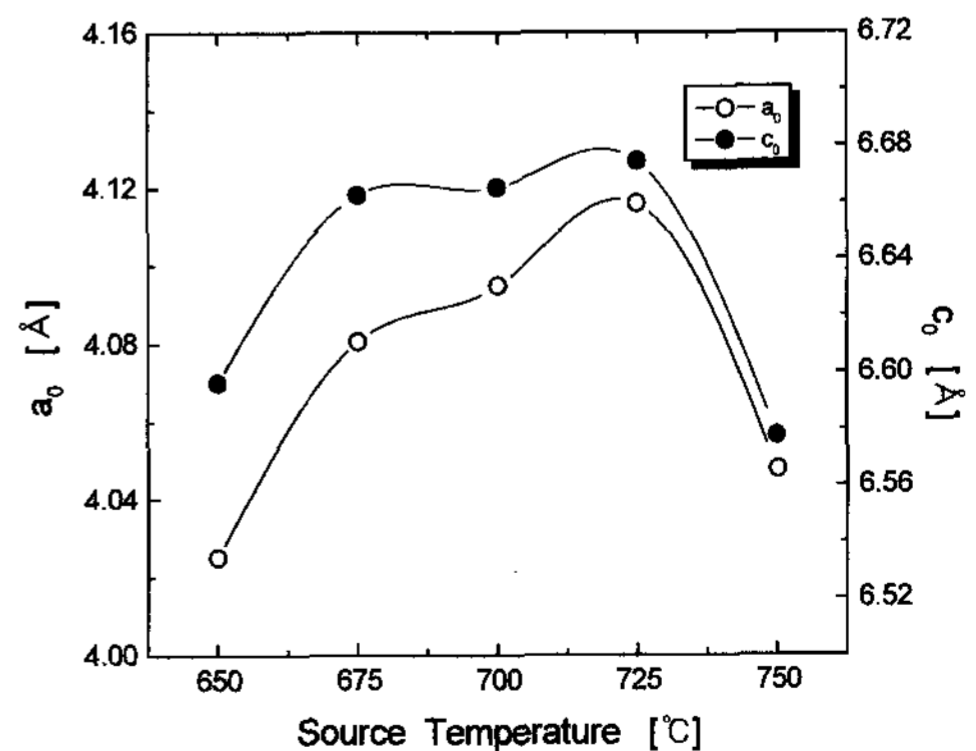


그림 3. 소스 온도에 따른 CdS 박막의 격자상수.
Fig. 3. Lattice constant of CdS films as a function of source temperature.

그림 3은 그림 2의 XRD pattern으로부터 구한 소스 온도에 따른 격자상수 값을 나타낸 것이다. 소스 온도가 높아짐에 따라 진공 증착된 CdS 박막의 격자상수는 커져 단결정 CdS의 격자상수 값 ($a_0=4.136 \text{ \AA}$, $c_0=6.713 \text{ \AA}$)에 가까워진다. 이러한 결과로부터 소스 온도가 증가함에 따라 제작된 CdS 박막의 결정성이 향상됨을 알 수 있다. 그러나 소스온도가 750 °C인 경우 오히려 격자상수 값이 작아짐을 관찰할 수 있는데, 소스 온도가 지나치게 높은 경우 에너지적으로 안정한 c축 방향으로의 결정성장이 어려워 CdS 박막의 결정성이 나빠짐을 알 수 있다.

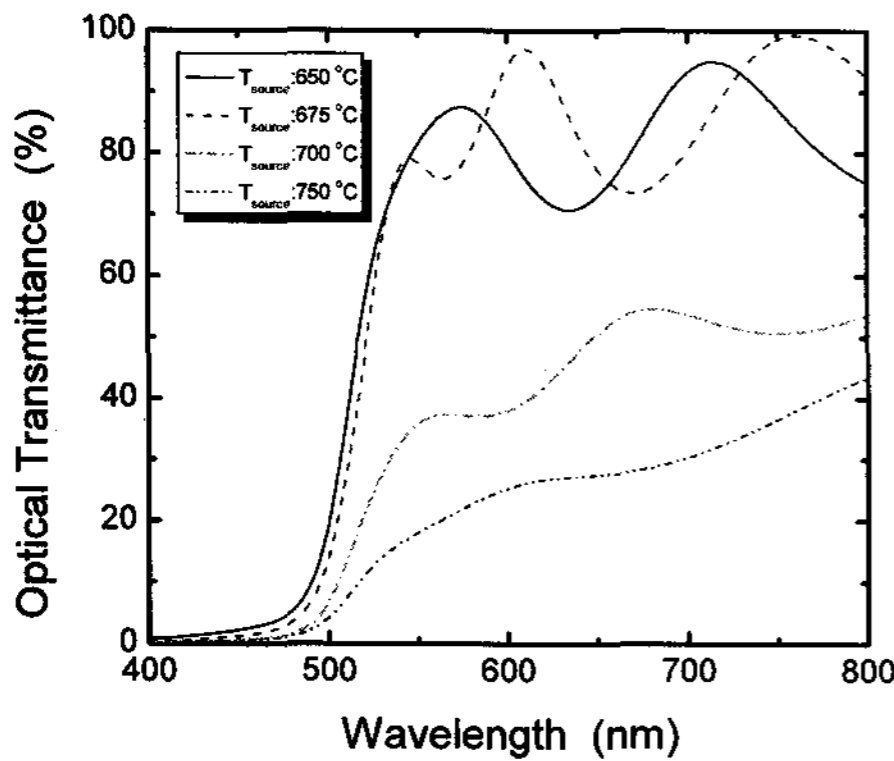


그림 4. 소스 온도에 따른 CdS 박막의 광투과율.
 Fig. 4. Optical transmittance of CdS films deposited at different source temperatures.

진공 증착된 CdS 박막의 광학적 특성을 알아보기 위해 400~800 nm의 파장영역에서 광투과율을 측정하여 그림 4에 나타내었다. 그림에서 보듯이 500 nm 부근에서 날카로운 흡수단(absorption edge)을 관찰할 수 있으며, 500 nm 이상의 파장영역에서는 박막 두께에 의한 간섭현상으로 인해 파형의 거동을 보이고 있다. 소스 온도가 높아짐에 따라 시편의 색깔이 밝은 노란 색에서 짙은 갈색으로 변하여 광투과율이 감소하는데, 이것은 소스 온도가 증가함에 따라 과잉 Cd의 양이 증가하기 때문이다. 또한 그림 4로부터 소스 온도가 증가할수록 흡수단이 장파장 쪽으로 이동함을 관찰할 수 있는데, 이것은 광학적 밴드 갭(optical band gap)의 감소를 의미한다. 광투과율 곡선으로부터 밴드

갭을 실험적으로 구할 수 있는데, 박막 표면에서의 반사율을 무시한 경우 흡수계수와 투과율 사이에는 다음과 같은 관계가 성립한다.

$$\alpha = -\ln(1/T)/d \quad (1)$$

여기서, α 는 흡수계수(absorption coefficient), d 는 박막 두께, T 는 광투과율이다. 또한 만일 가전자대역(valance band)과 전도대역(conduction band)가 parabolic한 상태 밀도(Density Of State, DOS)를 갖는 직접 천이형 반도체인 경우 광자 에너지(photon energy)에 따른 흡수계수는 다음과 같이 표현될 수 있다[14].

$$\alpha = A(h\nu - E_g)^{1/2}/h\nu \quad (2)$$

여기서 A 는 constant, $h\nu$ 는 광자 에너지이고, E_g 는 광학적 밴드 갭이다. 따라서 식 (2)를 이용하여 $(\alpha \cdot h\nu)^2 - h\nu$ plot의 선형적인 부분에서 광자 에너지 축으로 외삽하여 그 절편으로부터 에너지 밴드 갭을 구할 수 있다. 그림 6은 이러한 $(\alpha \cdot h\nu)^2 - h\nu$ plot으로부터 구한 밴드 갭을 소스 온도에 따라 나타낸 것이다. 그림으로부터 소스 온도가 증가함에 따라 에너지 밴드 갭이 감소함을 알 수 있다. 일반적으로 결정 내 결함밀도가 증가할수록 energy gap이 줄어든다고 보고되고 있다[15,16]. 이와 같은 현상은 박막 내에 전자-전자 산란(electron-electron scattering)과 전자-불순물 산란(electron-impurity scattering)이 에너지 밴드 갭을 줄이는 역할을 하기 때문이며, 이때의 밴드 갭은 다음과 같이 표현될 수 있다[17].

$$\begin{aligned} E_{opt} &= E_{g_0} + \Delta E_g \quad (3) \\ &= E_{g_0} + \hbar \sum_c (k_F, \omega) - \hbar \sum_v (k_f, \omega) \end{aligned}$$

여기서 E_{g_0} 는 고유 에너지 밴드 갭(unperturbed band gap), ΔE_g 는 에너지 밴드 갭 변화의 변화, $\hbar \sum_c (k_F, \omega)$ 항은 전자-전자 산란에 의한 자체 에너지, 그리고 $\hbar \sum_v (k_f, \omega)$ 항은 전자-불순물간 산란이다. 따라서 소스 온도가 높아질수록 결함으로 작용하는 과잉 Cd와 같은 불순물이 많이 생기고 이들에 의한 산란으로 인해 에너지 갭의 감소가 발생하는 것으로 사료된다.

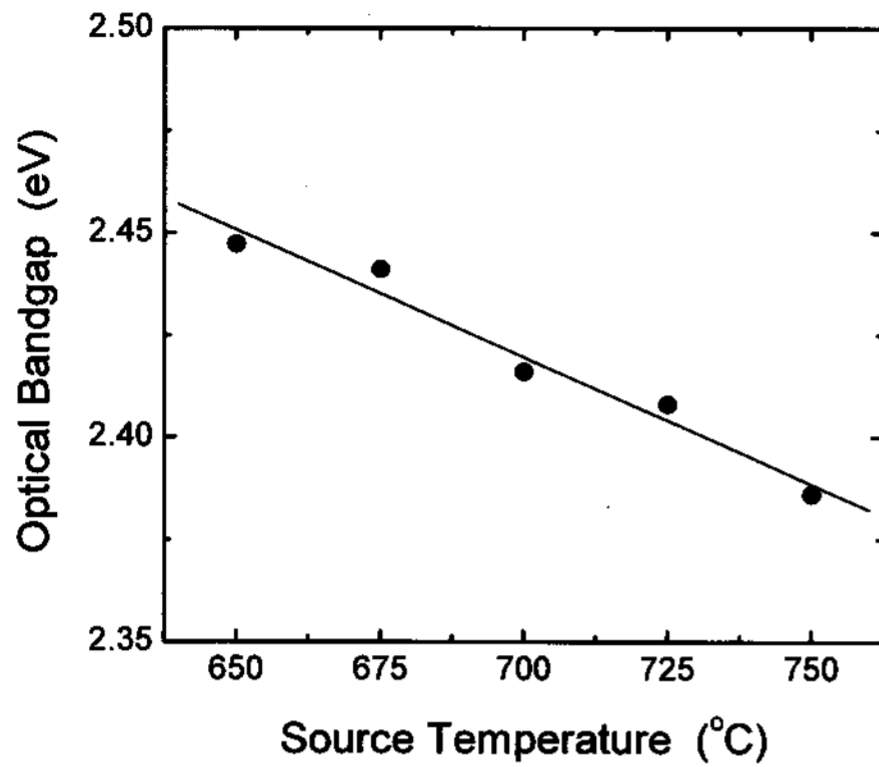


그림 5. 소스 온도에 따른 CdS 박막의 광학적 밴드 갭.

Fig. 5. Optical band gap of CdS films as a function of source temperature.

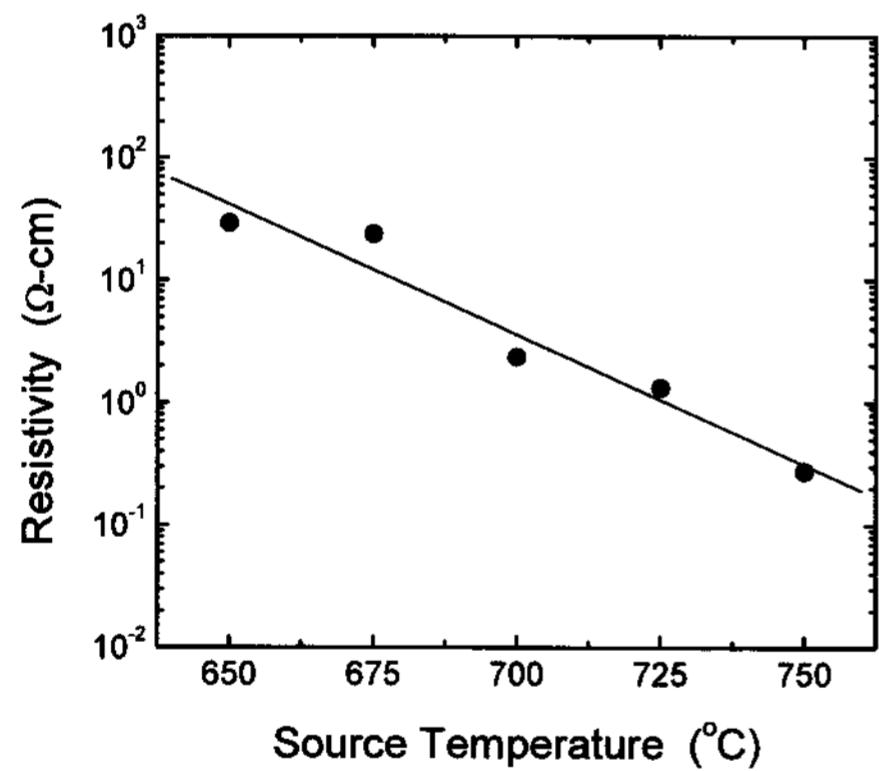


그림 6. 소스 온도에 따른 CdS 박막의 비저항.

Fig. 6. Resistivity of CdS films as a function of source temperature.

그림 6은 소스 온도변화에 따른 CdS 박막의 전기비저항 값을 나타낸 것이다. 소스 온도가 높아질수록 CdS 박막의 비저항이 감소함을 관찰할 수 있다. CdS는 증발이 되면서 해리(dissociation) 되기 때문에 챔버 내부의 vapor는 Cd, S, S₂, S₃, S₄로 존재하는 것으로 알려져 있으며[11], 600 °C 이상에서는 S₂의 형태가 된다[18]. 이때 각 분자의 평형증기압은 온도에 따라 달라지며 온도가 증가함

에 따라 Cd의 기판에 대한 부착계수(sticking coefficient)가 sulfur의 부착계수보다 커 증착된 박막의 화학양론적 조성이 Cd 과잉 쪽으로 변화된다. 따라서 소스 온도에 따른 비저항의 감소는 과잉 Cd의 양의 증가로 인해 박막 내의 캐리어 농도가 증가하기 때문으로 사료된다.

진공 증착된 CdS박막의 기판 온도에 따른 결정 구조를 조사하기 위하여 X-선 회절 검사를 하였고 그 결과를 그림 7에 나타내었다. 이때 소스 온도는 700 °C로 고정하였다. 제조된 시편은 기판 온도에 관계없이 hexagonal구조를 가지며, C축 방향으로 방향성 있게 성장하였고 2θ가 26.4° 근처에서 최대 peak를 가짐을 관찰할 수 있었다. 이것은 CdS 박막이 다른 면들보다 대단히 우세하게 박막표면에 수직한 hexagonal phase의 (002)면에 대응되는 방향으로 우선방위를 가지며 성장했음을 나타낸다. 기판 온도가 100 °C인 경우 2θ = 26.44°, 28.18°, 43.72°, 47.8°, 54.54°, 75.44°에서의 peak이 관찰되는데, 이들은 각각 hexagonal phase의 (002), (101), (110), (103), (004), (105)면으로부터의 반사에 해당한다. 특히 기판 온도가 상온인 경우 주로 높은 소스 온도에서만 관측되었던 (101), (110) peak

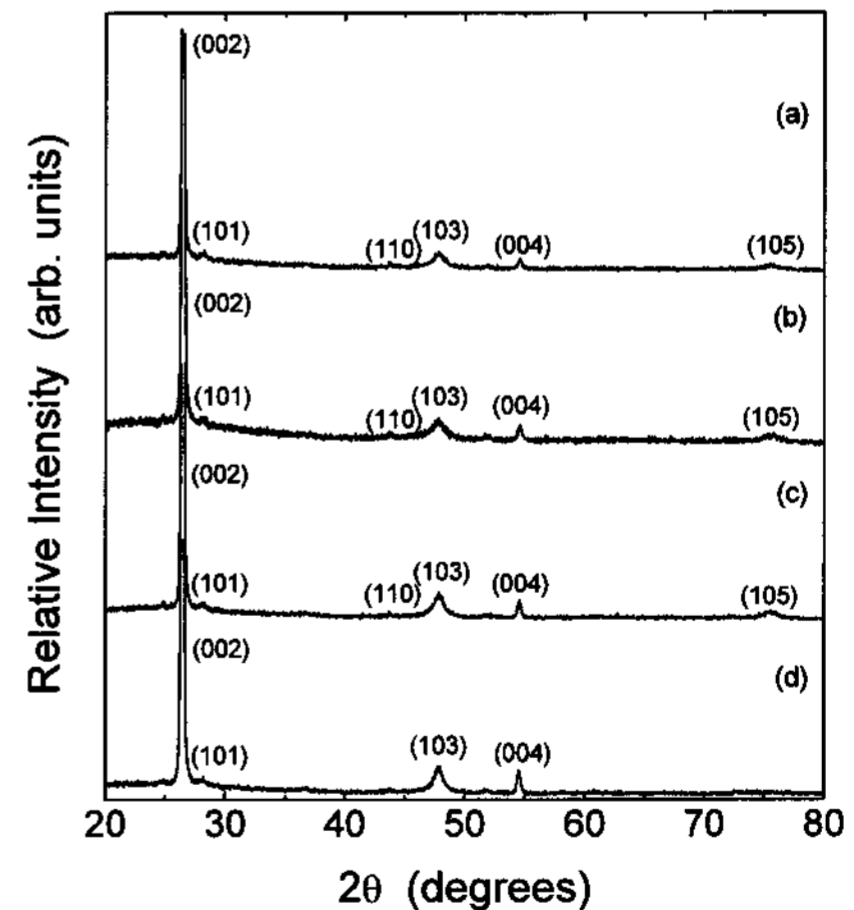


그림 7. 기판 온도에 따른 CdS 박막의 XRD pattern: (a) T_s: 100 °C, (b) T_s: 150 °C, (c) T_s: 200 °C, (d) T_s: 250 °C.

Fig. 7. X-ray diffraction pattern of CdS films deposited at different substrate temperatures: (a) T_s: 100 °C, (b) T_s: 150 °C, (c) T_s: 200 °C, (d) T_s: 250 °C.

등이 관찰되는데, 이러한 결과로부터 기판을 가열함에 따라 여러 면 방향으로의 결정성장이 이루어져 다결정 형태로 성장됨을 알 수 있다. 또한 기판 온도가 높아짐에 따라 결정구조에는 변화 없이 (002)면 방향의 peak의 세기가 점차 증가함을 관찰할 수 있는데, 이것으로부터 기판 온도가 증가함에 따라 C축 방향으로의 방향성이 증가함을 알 수 있다. 그 이유는 기판 온도가 증가하면서 원자들의 확산속도가 증가하여 에너지적으로 안정한 C축 방향으로의 성장이 쉽게 일어나기 때문으로 생각된다. 기판을 가열하지 않은 경우 격자 상수는 $a = 4.0806 \text{ \AA}$, $c = 6.6625 \text{ \AA}$ 의 값을 가졌으나, 기판을 100 °C로 가열한 경우 증가하여 단결정 CdS의 격자상수 값($a_0 = 4.136 \text{ \AA}$, $c_0 = 6.713 \text{ \AA}$)에 가까워져 박막의 결정성이 향상됨을 알 수 있다. 기판 온도를 더욱 높임에 따라 CdS 박막의 격자상수는 증가하다가 200 °C 이상에서는 다시 감소하였다.

그림 8은 진공 증착된 CdS 박막의 기판온도에 따른 표면 미세구조를 나타낸 것이다. 기판 온도가 높아짐에 따라 입자 크기가 약간 증가함을 관찰할 수 있는데, 기판 온도가 100 °C에서 250 °C로 증가함에 따라 입자 크기는 약 100 nm에서 150 nm로 커졌다. 또한 기판 온도 100 °C에서 증착된 CdS

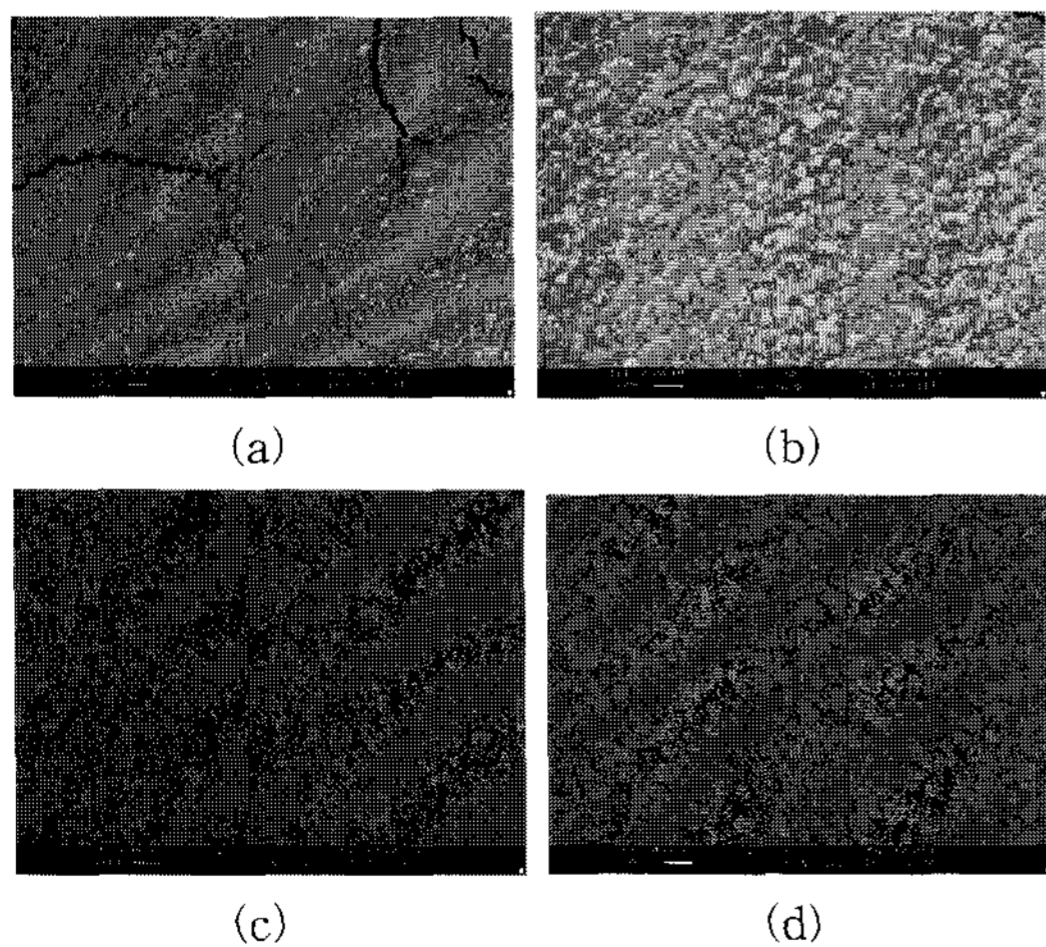
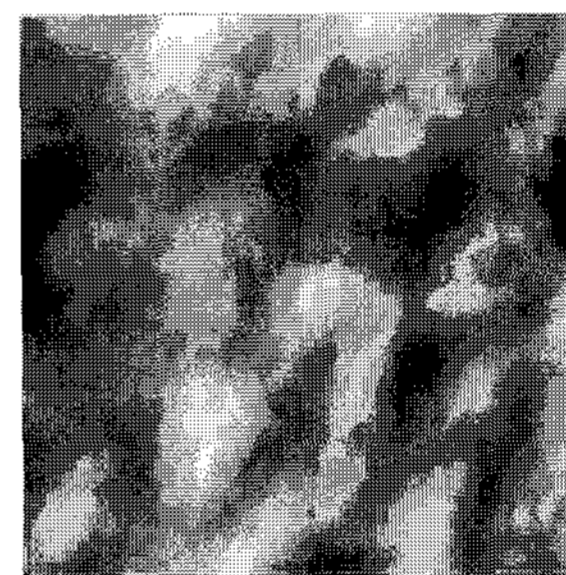


그림 8. 기판온도에 따른 CdS 박막의 미세구조: (a) T_s : 100 °C, (b) T_s : 150 °C, (c) T_s : 200 °C, (d) T_s : 250 °C.

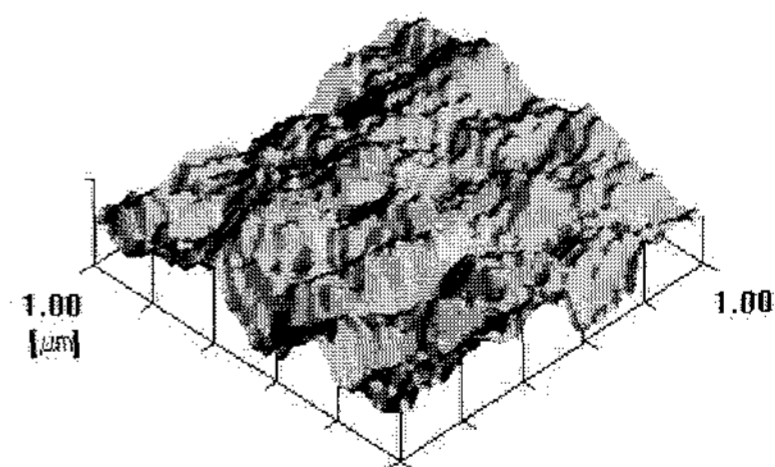
Fig. 8. SEM micrographs of CdS films deposited at different substrate temperatures: (a) T_s : 100 °C, (b) T_s : 150 °C, (c) T_s : 200 °C, (d) T_s : 250 °C.

박막 표면에는 미세한 crack이 존재함을 관찰할 수 있는데, 이는 기판으로 사용된 Corning glass와 CdS 박막과의 열팽창계수의 차이로 인한 stress 때문으로 생각되며, 기판온도를 증가시킴에 따라 이러한 crack이 없어짐을 알 수 있다.

그림 9와 10은 AFM을 이용하여 측정된 CdS 박막의 표면 형상과 표면 거칠기를 나타낸 것이다. 그림 9로부터 200 °C의 기판 온도에서 증착된 CdS 박막의 입자 크기는 0.15~0.2 μm 정도임을 알 수 있고 이것은 SEM 분석 결과와 유사하다. 또한 그림 10으로부터 기판 온도가 증가함에 따라 증착된 CdS 박막의 표면 거칠기가 감소함을 관찰할 수 있다. 그러나 기판 온도 250 °C인 경우 오히려 표면 거칠기가 증가하는데, 그림 8(d)의 SEM 분석 결과에서도 볼 수 있듯이 높은 기판 온도에서는 입계에서의 재증발(reevaporation)이 입자 표면에서보다 빨라져 입자의 경계가 분명하게 되며 따라서 전체적인 표면 거칠기가 증가하는 것으로 생각된다.



(a)



(b)

그림 9. 200 °C의 기판 온도에서 증착된 CdS 박막의 AFM에 의한 표면형상: (a) 2차원, (b) 3차원.

Fig. 9. AFM surface morphology of the CdS film deposited at T_s : 200 °C: (a) 2-dimension image, (b) 3-dimension image.

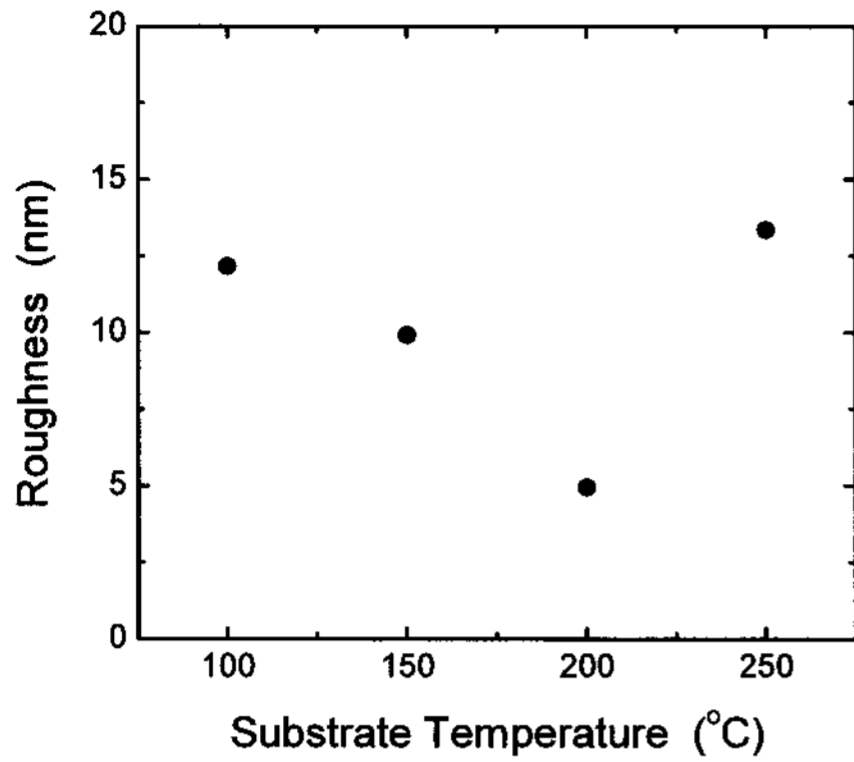


그림 10. 기판온도에 따른 CdS 박막의 표면 거칠기.
Fig. 10. Effect of substrate temperature on roughness of CdS films.

그림 11은 기판 온도에 따른 CdS 박막의 광투과율을 나타낸 것이다. 기판 온도에 관계없이 510 nm 부근에서 날카로운 흡수단을 보이는데, 이 파장은 CdS의 밴드 갭인 2.4 eV에 해당한다. 흡수단 이상의 파장영역에서는 평균 80 % 이상의 높은 광투과율을 나타내었으나 기판 온도가 증가함에 따라 투과율은 낮아지는 경향을 보였다. 이러한 기판 온도 증가에 따른 투과율의 감소를 막의 밀도 증가에 따른 반사율의 증가로 설명될 수 있다[9]. 즉, 기판 온도가 높아짐에 따라 입자 크기가 커져 막의 밀도가 증가한다. 이러한 밀도의 증가는 막의 굴절률이 증가시키고 이로 인해 반사율이 증가하여 광투과도가 감소한다. 또 다른 원인으로서는 그림 10의 AFM 분석 결과에서 볼 수 있듯이 높은 기판 온도에서의 증착된 박막의 경우 표면 거칠기의 증가로 박막 표면에서의 산란이 심해지고 이로 인해 광투과율이 감소하는 것으로 생각된다.

그림 12는 CdS 박막의 전기 비저항을 나타낸 것이다. 그림에서 기판 온도가 높아짐에 따라 비저항은 점점 커짐을 알 수 있다. CdS 박막의 전기 전도도는 박막의 결정성, 박막 내부의 입자 크기 및 화학양론적 조성에 영향을 받는다. XRD와 SEM 결과에서 알 수 있듯이 기판 온도 증가에 따른 결정구조의 변화는 관찰되지 않았고 박막 내부의 입자 크기는 오히려 증가한 것으로 보아 이러한 기판 온도에 따른 비저항의 증가가 박막의 결정성과 입자크기의 변화 때문은 아닌 것으로 판단된다. Ashour 등[19]은 기판 온도 증가에 따른 stoichiometry의 향상으

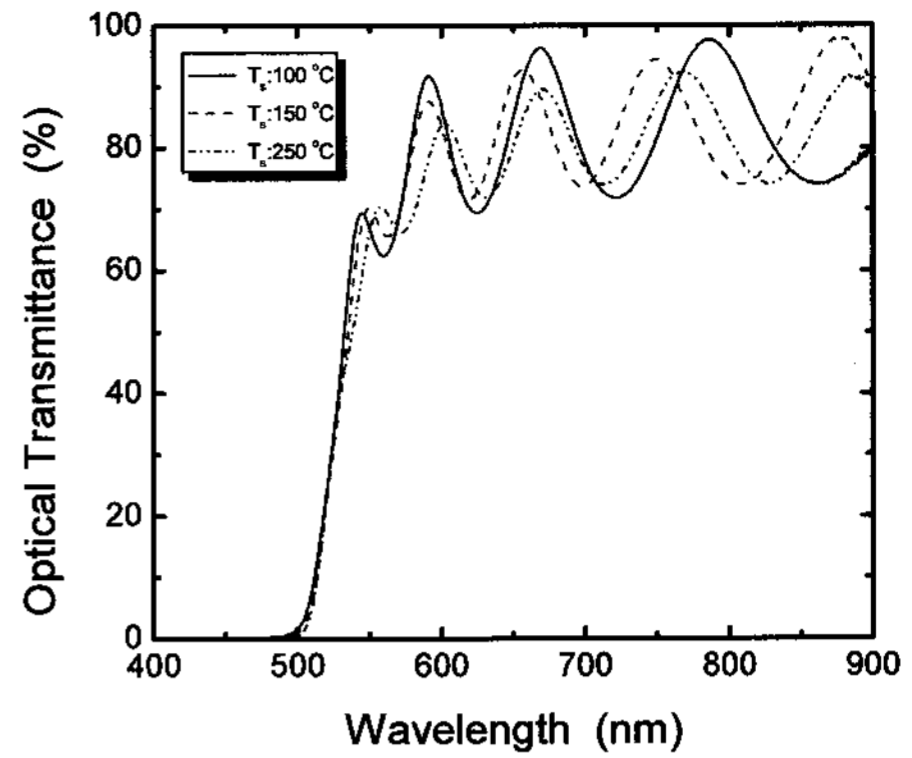


그림 11. 기판 온도에 따른 CdS 박막의 광투과율.
Fig. 11. Transmittance of CdS films deposited at different substrate temperatures.

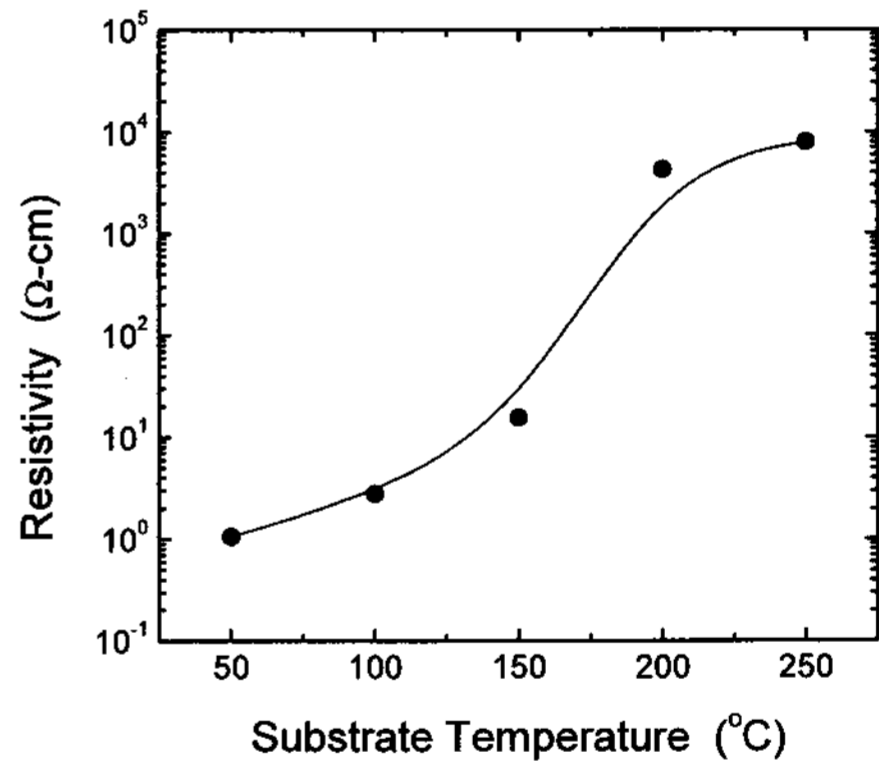


그림 12. 기판온도에 따른 CdS 박막의 비저항.
Fig. 12. Effect of the substrate temperature on resistivity of CdS films.

로 인해 CdS 박막의 비저항이 증가한다고 보고하였다. 또한 이들은 변형된 evaporation 소스를 사용하여 CdS 박막을 제조하고 그 특성을 조사한 결과 일반적인 evaporation 소스를 사용하여 제조한 CdS 박막보다 큰 결정립의 크기를 가지나 비저항은 오히려 증가함을 관찰하였고 이러한 결과를 화학양론적 조성의 향상으로 설명하였다. 따라서 그림 10의 결과도 기판 온도 증가에 따른 화학양론적 조성 변화로 설명될 수 있다. 즉, 기판 온도를 증가시킴에 따

라 Cd, S와 CdS의 부착 계수가 달라질 뿐만 아니라 Cd와 S의 합성이 촉진되어 CdS 박막의 조성이 변하는데, Cd의 경우 기판 온도 증가에 따라 부착계수가 감소하여 과잉 Cd의 양이 줄어들게 되며, 이로 인해 박막 내의 캐리어 농도가 감소되어 비저항이 증가한다. 이러한 결과는 진공 증착된 CdS 박막의 EDS 분석에서도 확인할 수 있는데, 표 1에는 기판 온도에 따른 CdS 박막내의 성분비의 결과를 나타내었다. 표에서 알 수 있듯이 기판 온도에 관계없이 과잉 Cd가 관찰되며, 기판 온도 증가에 따라 이러한 과잉 Cd의 양이 감소하여 보다 화학양론적 조성에 접근함을 알 수 있다.

표 1. EDS에 의해 측정된 CdS 박막의 기판 온도에 따른 조성변화.

Table 1. EDS analysis of CdS films as a function of substrate temperature.

Substrate Temperature (°C)	EDS [atom%]	
	Cd	S
room	62.04	37.96
150	60.46	39.54
250	58.23	41.77

4. 결론

이종접합 태양전지의 광투과층으로 사용되는 CdS 박막을 진공 증착법으로 제조하고, 각 제조조건에 따른 박막 특성을 조사하였다.

소스 온도가 증가함에 따라 CdS 박막의 증착 속도가 빨라지고 박막 내의 과잉 Cd의 양이 증가하여 CdS 막의 광투과율 및 전기 비저항이 감소하였다. 또한 기판 온도가 증가함에 따라 광투과율은 흡수단 이상의 파장영역에서 약간 감소하는 경향을 보였으며, 전기 비저항은 과잉 Cd의 감소로 인해 증가하는 경향을 나타내었다. 제조된 CdS 박막의 결정구조는 소스 온도 및 기판 온도가 증가함에 따라 (002)면의 우선방위의 정도가 커지며, 격자상수 값도 단결정 CdS 값에 가까워져 박막의 결정성이 향상되었다. 그러나 소스 온도의 경우 725 °C, 기판 온도의 경우 200 °C 이상의 온도에서는 오히려 우선방위가 감소하였고 결정성이 나빠졌다.

참고 문헌

- [1] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, and W. Warta, "Solar cell efficiency tables", Prog. Photovolt: Res. Appl., Vol. 16, p. 61, 2008.
- [2] 이재형, 송우창, 남준현, 박용관, 신성호, 박광자, "CdS/CdTe 태양전지 특성에 미치는 CdTe 박막의 기판온도 영향에 관한 연구", 전기전자재료학회논문지, 10권, 4호, p. 369, 1997.
- [3] 이재형, "CdS 박막의 제조 방법에 따른 물성 및 CdS/CdTe 이종접합의 전기적 특성 분석", 전기전자재료학회논문지, 18권, 3호, p. 199, 2005.
- [4] M. A. Contreras, K. Ramanathan, J. AbuShama, F. Hasoon, D. Young D. B. Egass, and R. Noufi, "Diode characteristics in state-of-the-art ZnO/CdS/CuIn(1-x)GaxSe2 solar cells", Prog. Photovolt: Res. Appl., Vol. 13, p. 209, 2005.
- [5] A. L. Fahrenbruch, V. Vasilchenko, F. Buch, K. Mitchell, and R. H. Bube, "II-VI photovoltaic heterojunctions for solar energy conversion", Appl. Phys. Lett., Vol. 25, No. 10, p. 605, 1974.
- [6] S. Albright, B. Ackerman, and J. F. Jordon, IEEE Trans. Electron Devices, Vol. ED-37, p. 434, 1990.
- [7] B. E. McCandless and S. S. Hegedus, "Influence of CdS window layers on thin film CdS/CdTe solar cell performance", Proc. 22th IEEE Photovoltaic Specialists Conferences, p. 967, 1991.
- [8] T. L. Chu, S. S. Chu, C. Ferekides, C. Q. Wu, J. Britt, and C. Wang, "High efficiency CdS/CdTe solar cells from solution-growth CdS films", Proc. 22th IEEE Photovoltaic Specialists Conferences, p. 952, 1991.
- [9] S. Y. Kim, "Electrical and Optical Properties of CdS Thin Films Prepared by Electrodeposition and Vacuum Evaporation", Ph. D. thesis, KAIST, 1993.
- [10] G. A. Somorjai and D. W. Jepson, J. Chem. Phy., Vo. 41, p. 1389, 1964.
- [11] R. W. Buckley and J. Woods, "Variations in resistivity of evaporated film of cadmium

- sulfide", J. Phy. D:Appl. Phys., Vol. 6, p. 1084, 1973.
- [12] T. L. Chu, S. 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, 1992.
- [13] Jayakrishnan, S. R. Kumar and R. K. Pandey, "Rapid thermal annealing of multiple dip-coated CdS films", Semicond. Sci. Technol., Vol. 9, p. 97, 1994.
- [14] A. L. Fahrenbruch and R. H. Bube, "Fundamentals of Solar Cells", Academic Press, Chap. 3, 1983.
- [15] R. W. Keys, Commun. Solid State Phys., Vol. 7, p. 149, 1977.
- [16] K. F. Berggren and B. E. Sermelius, Phys. Rev. B, Vol. 24, p. 1971, 1981.
- [17] H. D. Kim, "Preparation and Photovoltaic Properties of Sintered CdS/CdTe Solar Cells with TCO Films", Ph. D. thesis, KAIST, 1995.
- [18] J. I. B. Wilson and J. Woods, J. Phys. Chem. Solids, Vol. 34, p. 171, 1973.
- [19] A. Ashour, N. El-Kadry, and S. A. Mahmoud, "On the electrical and optical properties of CdS films thermally deposited by modified source", Thin Solid Films, Vol. 269, p. 117, 1995.