

---

# CdZnS/CdTe 이종접합의 전기적 특성에 관한 연구

이재형\*

A study on the electrical characteristics of CdZnS/CdTe heterojunction

Jae-Hyeong Lee\*

---

이 논문은 2010년도 교육과학기술부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임

---

## 요 약

CdTe 및 Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> 박막 태양전지의 창층으로 널리 이용되는 CdS에서 Cd의 일부를 Zn으로 치환하면 두 물질 사이의 전자 친화력의 정합이 향상되고 에너지 밴드 갭이 증가하여 개방전압 및 광전류를 증가시킬 수 있다. 본 연구에서는 태양전지와 같은 광전소자에 적용되는 CdZnS와 CdTe로 구성되는 이종접합 소자를 제작하고 접합에서의 전류 전도기구를 조사하기 위해 온도에 따른 전류-전압 특성을 분석하였다. CdS/CdTe 접합의 전류 흐름은 계면 재결합과 터널링의 조합에 의해 조절되지만 CdZnS/CdTe 접합의 경우 상온 이상의 온도에서는 공핍층에서의 생성/재결합, 상온 이하의 온도에서는 누설 전류나 터널링에 의해 전류 흐름이 제한됨을 알 수 있었다.

## ABSTRACT

A CdS film has been used as a window layer in CdTe and Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films solar cell. Partial substitution of Zn for Cd increases the photocurrent and the open-circuit voltage by providing a match in the electron affinities of the two materials and the higher band gap. In this paper, CdZnS/CdTe and CdS/CdTe heterojunctions were fabricated and the electrical characteristics were investigated. Current - voltage - temperature measurements showed that the current transport for CdS/CdTe heterojunction was controlled by both tunneling and interface recombination. However, CdZnS/CdTe heterojunction displayed different current transport mechanism with the operating temperature. For above room temperature, the current transport of device was generation/recombination in the depletion region and was the leakage current and/or tunneling in the range below room temperature.

## 키워드

황화 카드뮴 아연(CdZnS), 카드뮴 텔루라이드 (CdTe), 이종접합, 태양전지, 전기적 특성

## Key word

Cadmium zinc sulfide(CdZnS), cadmium telluride(CdTe), heterojunction, solar cell, electrical characteristic

---

\* 군산대학교(교신저자, jhyi@kunsan.ac.kr)

접수일자 : 2010. 03. 09

심사완료일자 : 2010. 06. 08

## I. 서 론

CdS(cadmium sulfide) 박막은 상온에서 에너지 밴드 갭이 2.43 eV인 직접 천이형 n-type 반도체로서 적절한 제조조건에서 증착될 때 낮은 비저항과 가시광 영역에서 높은 광투과율을 가지므로 CdTe[1], CdS/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>[2] 이종접합 태양전지 등의 창층(window layer)으로 많이 사용되고 있다. CdS/CdTe 이종접합은 전도대역 내에 에너지 spike는 없지만 CdS의 원자간 거리와 열팽창계수가 CdTe보다 작으므로 이로 인해 계면 상태가 생성되고, 접합을 가로지르는 전류 전도 및 태양전지 효율에 영향을 미친다. CdS에서 부분적으로 cadmium 대신 zinc로 치환시킨 Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S(0 ≤ x ≤ 1)은 박막 내 zinc 성분비인 x값을 조절함으로써 광흡수층으로 사용되는 CdTe와 Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>와의 격자부경합 및 전자친화력의 차이를 줄일 수 있고, 창층의 밴드 갭을 증가시킬 수 있어 태양전지의 개방전압 및 단락전류를 향상시킬 수 있다[3,4]. Bube등은 Zn<sub>0.35</sub>Cd<sub>0.65</sub>S/CdTe 이종접합 태양전지의 경우 이론적으로 0.93V의 개방전압과 22.6%의 변환효율을 얻을 수 있을 것으로 보고하였다[5]. 한편, 온도에 따른 전류-전압 특성은 접합에서의 전류 전도 기구와 계면상태 등 접합면에 관한 정보를 포함하고 있다. 따라서 본 연구에서는 CdZnS/CdTe 및 CdS/CdTe 이종접합을 제작하고 온도에 따른 전류-전압 특성을 조사하였다.

## II. 실험 방법

CdZnS/CdTe 및 CdS/CdTe 이종접합은 참고문헌 [6]에 기술한 방법으로 제조하였다. 소자 제작을 위한 기판으로 indium tin oxide(ITO)가 스퍼터링법으로 200 nm의 두께로 코팅된 투명 전도성 유리를 사용하였다. 이종접합 제작을 위해 기판 세척 후 먼저 광투과층인 CdZnS 박막을 co-evaporation법으로 증착하였다[6]. 이때 기판온도는 150°C, 증착속도는 1.1~1.7 nm/sec로 유지시켜 약 1 μm 두께의 CdZnS 막을 증착하였다. CdZnS 박막 내의 Cd와 Zn의 성분비는 CdS와 ZnS의 상대적인 증착속도의 비로 구하였는데, CdS와 ZnS의 밀도는 각각 4.82와 3.98로 계산하였을 때 약 Cd:Zn = 0.8:0.2이었으며, EDS(Energy

Dispersive Spectrometer)로 분석한 결과 유사한 값을 갖는 것으로 확인되었다. 또한 비교를 위해 Zn이 첨가되지 않은 CdS 박막도 증착하였다. 한편, CdTe 박막은 300 °C의 기판온도에서 약 4~5 μm의 두께로 진공증착하였고, CdCl<sub>2</sub> 처리를 거친 후 질소 분위기에서 30분간 열처리하였다. 제작한 CdZnS/CdTe 이종접합의 전면 전극으로는 ITO glass의 투명전극을 사용하였고, 후면 전극은 상온에서 Cu와 Au를 각각 10 nm 및 40 nm의 두께로 진공증착하였다. 전극증착 후 밀착력 향상과 저항성 접촉이 형성되도록 200 °C의 온도의 질소 분위기에서 약 5분간 열처리를 하였다. 그림 1은 이러한 과정을 통해 제작된 CdS/CdTe 및 CdZnS/CdTe 이종접합의 구조를 나타낸 것이다.

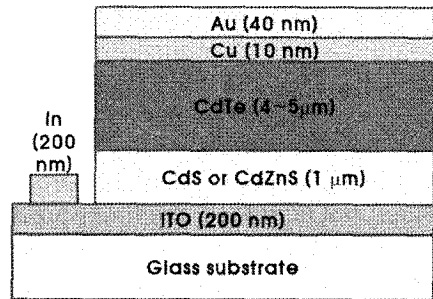


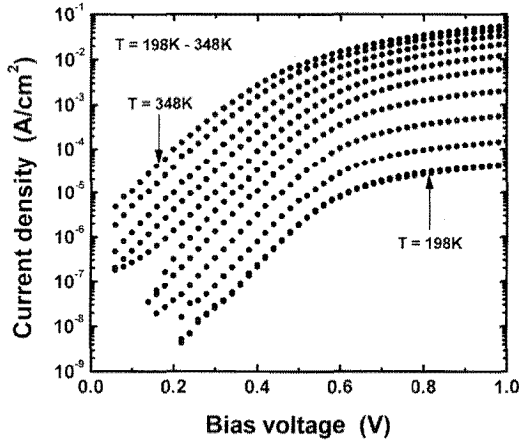
그림 1. CdS/CdTe 및 CdZnS/CdTe 이종접합의 구조.  
Fig. 1. Structure of CdS/CdTe and CdZnS/CdTe heterojunction.

CdZnS/CdTe 이종접합의 전류-전압특성은 전압원으로 calibrator(Fluke, 5100B)를 이용하여 태양전지에 바이어스 전압을 인가하고, 이때 흐르는 전류를 electrometer를 사용하여 측정하였으며, GPIB 카드로 연결되어 있는 컴퓨터를 통해 데이터를 수집하였다. 또한 이종접합 내부의 전류 전도기구를 조사하기 위해 온도에 따른 전류-전압 특성을 액체 CO<sub>2</sub>를 이용하여 측정하였다.

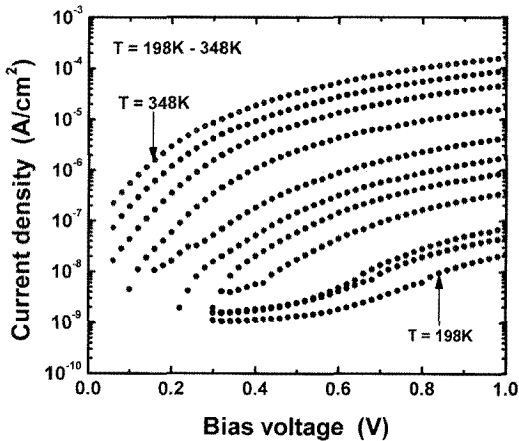
## III. 결과 및 고찰

본 연구에서 제작한 CdZnS/CdTe 및 CdS/CdTe 이종접합의 전류-전압 특성을 198~348 K의 온도범위에서 측정하여 그림 2에 나타내었다. CdS/CdTe 접합의 경우,

온도에 따라 거의 유사한 곡선 형태를 나타내지만 온도가 감소함에 따라 동일 인가전압에서 접합을 흐르는 전류 값이 작아짐을 볼 수 있다.



(a)



(b)

그림 2. CdS/CdTe (a) 및 CdZnS/CdTe (b) 이종접합의 온도에 따른 순방향 전류-전압 특성  
Fig. 2. Forward current-voltage characteristics measured at different temperatures for CdS/CdTe (a) and CdZnS/CdTe (b) heterojunction.

또한 온도에 관계없이 인가전압에 따라 두 개의 기울기가 존재하는데, 높은 인가전압의 경우 고준위 주입에 의해 주도되는 부분으로 높은 전압 인가시 후면 전극의 non-ohmic 특성으로 인한 직렬저항 효과가 현

저해져 J-V 곡선이 비선형적인 특성을 나타내는 것으로 생각된다. CdZnS/CdTe 접합의 온도에 따른 전류-전압 특성은 상온 이상의 경우, CdS/CdTe 접합과 유사하나 J-V 곡선의 기울기가 달라지는 전압이 CdS/CdTe 접합보다 낮아진다. 또한 저온에서는 다른 온도 범위에서와는 달리 새로운 형태의 곡선이 관찰되는데, 이러한 전류-전압 특성은 누설전류(leakage current)에 의한 것으로 생각된다. Kim[7]의 분석에 따르면 이 누설 전류는 다이오드 특성을 갖는 이종접합의 순방향 전류 흐름과 병렬 path를 가지며, 따라서 두 경우 중 더 빠른 쪽이 전체 전류 흐름을 제한한다. 측정온도가 고온일 경우, 인가전압에 대해 접합에 형성된 에너지 장벽을 넘을 확률이 커서 접합면을 통해 흐르는 전체 전류는 다이오드 특성에 의해 제한된다. 낮은 온도에서는 인가된 전압에 대해 에너지 장벽을 넘기 힘들어 접합을 통해 흐르는 전류는 매우 작게 된다. 이러한 경우 다이오드 전류보다 누설 전류가 더 우세하게 되어 전체 접합 전류는 누설 전류에 의해 제한된다. 그러나 높은 인가전압에서는 이 전압에 의해 에너지 장벽을 넘을 확률이 증가하여 다시 다이오드 특성이 우세해진다. 따라서 그림 1에서 관찰되는 것처럼 주어진 전압에 대해 전류의 양이 다시 증가한다.

이러한 온도에 따른 J-V 곡선으로부터 접합과 관련된 여러 parameter들을 구하기 위해 다음과 같이 표현되는 이상적인 diode 방정식을 이용하였다.

$$J = J_0 \left[ \exp\left(\frac{qV}{AkT}\right) - 1 \right] \quad (1)$$

여기서  $q/AkT$ 는 voltage factor(C),  $k$ 는 Boltzmann 상수,  $A$ 는 diode quality factor이고,  $J_0$ 는 역포화 전류밀도(reverse saturation current density)로서 다음과 같이 나타낼 수 있다[8].

$$J_0 = J_{00} \exp\left[-E_a/kT\right] \quad (2)$$

여기서  $J_{00}$ 는 온도에 무관한 값이며,  $E_a$ 는 활성화 에너지(activation energy)이다. 따라서 log J-V곡선의 선형 부분에서 전류 축( $V=0$ )으로의 외삽을 통해 각 온도에서의 포화 전류  $J_0$  값을 구할 수 있고, ideality factor  $A$ 와 voltage factor  $C(=q/AkT)$ 는 log J-V plot의 기울기로부터

알 수 있다. 그림 3은 그림 1의  $\log J-V$  곡선의 선형부분에서 전류 축으로의 외삽을 통해 구한 역포화 전류밀도를 온도에 따라 나타낸 것이다. 이종접합의 종류에 관계없이 측정 온도가 낮아짐에 따라  $J_0$ 값이 감소함을 관찰할 수 있다. 만일 접합을 통한 전류 흐름이 tunneling에 의해 크게 좌우되면  $J_0$ 는 온도에 관계없이 일정해야 하며, 열적으로 활성화된 공정(thermally activated process)에 의해 좌우되면  $J_0$ 는 온도에 크게 의존하게 된다. 따라서 두 종류의 접합에서 전류 흐름은 대부분의 온도 영역에서 tunneling에 의해 크게 좌우되지 않음을 알 수 있다. 그러나 저온 영역에서의  $J_0$ 값은 접합의 종류에 관계없이 온도에 따라 크게 변화되지 않으며, 이것은 낮은 온도 영역에서의 전류 전도가 tunneling에 의해 제한됨을 나타낸다. 또한 그림 2에서 온도에 따라  $\log J_0-V$  plot의 기울기가 달라짐을 볼 수 있는데, CdS/CdTe 접합에서는 273K, CdZnS/CdTe 접합의 경우 303K를 경계로 두 개의 기울기가 존재한다. 만일 전류 흐름이 주로 계면 재결합에 의해 조절된다면  $\log J_0$  vs.  $1/T$  plot으로부터 계산된 활성화 에너지는 CdS/CdTe 접합의 built-in voltage인 1.2 eV와 같아야 한다[9]. 본 연구에서 제작된 두 종류의 접합에 대해  $\log J_0-V$  plot의 기울기로부터 식 (2)를 이용하여 계산된 활성화 에너지는 CdS/CdTe 접합의 경우 273K 이상의 온도 범위에서는 0.65 eV, 273K 이하에서는 0.42 eV의 값을 가지며, CdZnS/CdTe 접합은 상온을 경계로 각각 0.76 eV, 0.29 eV의 값을 가져 접합 종류에 관계없이 주된 전류 전도가 계면 재결합이 되기 위해 필요한 값보다 훨씬 작은 활성화 에너지를 갖는다. 또한 CdS/CdTe 접합에서 계면 재결합이 주된 전류 전도 기구라면 식 (3)으로 주어지는 diode ideality factor는 A는 CdS의 캐리어 농도가 CdTe보다 훨씬 크므로 거의 1이어야 한다.

$$A = 1 + (N_A \epsilon_{CdTe}) / (N_D \epsilon_{CdS}) \quad (3)$$

여기서  $N_A$ 와  $N_D$ 는 각각 CdTe와 CdS의 캐리어 농도이다. 그림 4는 그림 2의  $\log J-V$  곡선의 기울기로부터 계산된 A값을 온도에 따라 나타낸 것이다. 온도에 관계없이 두 종류의 접합 모두 1보다 큰 A값을 가지며, 특히 CdZnS/CdTe 접합의 경우 A값은 온도에 따라 348K에서 1.56으로부터 203K에서 8.67까지 크게 변화한다.

이러한 ideality factor의 큰 변화와  $\log J_0$  vs.  $1/T$  plot으로부터 계산된 낮은 활성화 에너지로 인해 두 종류의 전지에서 주된 전류 전도 기구가 계면 재결합이 아님을 알 수 있다.

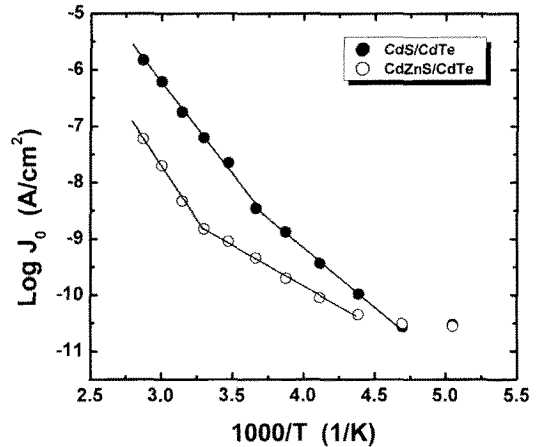


그림 3. CdS/CdTe 및 CdZnS/CdTe 이종접합의 온도에 따른 역포화 전류밀도.  
Fig. 3. Log  $J_0$  vs.  $1000/T$  plot of the CdS/CdTe and CdZnS/CdTe heterojunction.

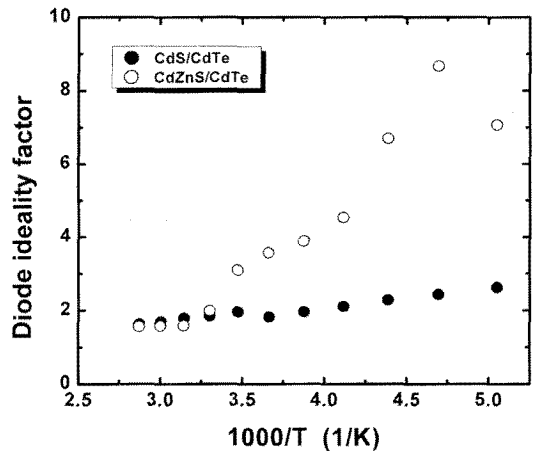


그림 4. CdS/CdTe 및 CdZnS/CdTe 이종접합의 온도에 따른 diode ideality factor.  
Fig. 4. Dependence of the diode ideality factor of the CdS/CdTe and CdZnS/CdTe heterojunctions on temperature.

한편, 공핍층에서의 재결합/생성(recombination / generation)이 접합에서의 주된 전류 전도 기구인지를 조사하기 위해  $\log(J_0 T^{-2.5})$  vs.  $1/T$  plot을 그림 5에 나타내었다.

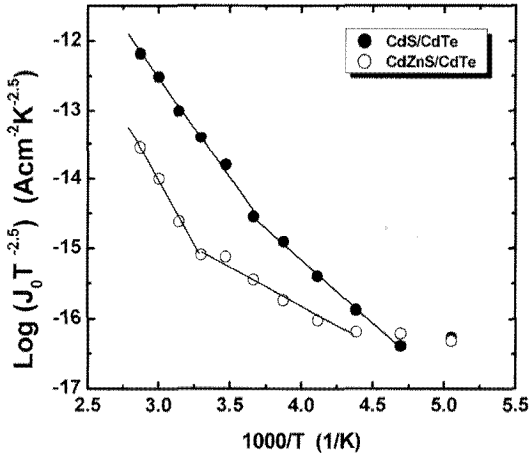


그림 5. CdS/CdTe 및 CdZnS/CdTe 태양전지의  $\log(J_0 T^{-2.5})$  vs.  $1000/T$  plot.  
Fig. 5.  $\log(J_0 T^{-2.5})$  vs.  $1000/T$  plot of the CdS/CdTe and CdZnS/CdTe heterojunctions.

만일 공핍층 내의 국재화된 상태(localized state)를 통한 재결합이 dominant할 경우  $\log(J_0 T^{-2.5})$  vs.  $1/T$  plot으로부터 계산된 활성화 에너지는 CdTe 밴드갭(1.45 eV at 300K)의 절반이어야 한다[10]. CdS/CdTe 접합의 경우, 이 plot의 기울기로부터 계산된 활성화 에너지는 273K 이상의 온도에서 0.58 eV이고, 273K 이하의 온도에서는 0.36 eV이며, CdZnS/CdTe 접합은 상온 이상의 온도에서는 0.73 eV, 그 이하의 온도에서는 0.22 eV의 활성화 에너지를 갖는다.

CdZnS/CdTe 접합의 경우 상온 이상의 온도에서 CdTe 밴드 갭의 절반에 가까운 활성화 에너지를 가지므로 이 온도 범위에서의 주된 전류 전도 기구가 공핍층에서의 재결합/생성에 의한 것임을 알 수 있다. 그러나 CdS/CdTe 접합의 활성화 에너지는 어떠한 온도 범위에서도 CdTe 밴드 갭의 절반보다 작으므로 전지의 주된 전류 흐름이 공핍층에서의 재결합/생성에 의한 것이 아님을 알 수 있다. CdS/CdTe 접합에서 계산된 활성화 에너지 값은 Das[8]에 의해 보고된 0.53 eV의 활성화 에너지

값과 유사하고, 직접 tunneling과 순수한 계면 재결합의 조합인 thermally assisted tunneling process 모델을 이용한 그의 분석에 따르면 CdS/CdTe 접합의 경우, 계면 재결합과 tunneling의 조합에 의한 전류 전도가 주된 기구임을 알 수 있다.

## V. 결론

창층으로 CdS 및 CdZnS와 광흡수층인 CdTe로 구성되는 이종접합 소자를 제작하고 온도에 따른 전류-전압 특성을 조사한 결과 CdS/CdTe 접합의 전류 흐름은 계면 재결합과 터널링의 조합에 의해 조절되며, CdZnS/CdTe 접합의 경우 상온 이상의 온도에서는 공핍층에서의 생성/재결합, 상온 이하의 온도에서는 누설 전류나 tunneling에 의해 전류 흐름이 제한됨을 알 수 있었다.

## 감사의 글

이 논문은 2010년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2010-0015850)

## 참고문헌

- [1] I.M. Dharmadasa, "Latest developments in CdTe, CuInGaSe2 and GaAs/AlGaAs thin film PV solar cells", Current Applied Physics, vol. 9 pp.e2 - e6, 2009.
- [2] Repins, M.A. Contreras, B. Egaas, C. DeHart, J. Schart, C.L. Perkins, B. To and R. Noufi, "Accelerated Publication 19.9%-efficient ZnO/CdS/CuInGaSe2 solar cell with 81.2% fill factor", Prog. Photovoltaics, vol. 16, pp. 235-239, 2008.
- [3] M. Celalettin Baykul, Nilgun Orhan, "Band alignment of Cd(1-x)ZnX produced by spray pyrolysis

method", Thin Solid Films, vol. 518, pp.1925-1928, 2010.

- [4] S.D. Chavhan, S. Senthilarasu, Soo-Hyoung Lee, "Annealing effect on the structural and optical properties of a Cd1-xZnxS thin film for photovoltaic applications", Applied Surface Science, vol. 254 pp.4539 - 4545, 2008.
- [5] R. H. Bube, F. Buch, A. L. Fahrenbruch, Y. Y. Ma, and K. W. Mitchell, "Photovoltaic Energy Conversion with n-CdS-p-CdTe Heterojunctions and Other II-VI Junctions", IEEE Trans. Electron Devices, vol. ED-24, no. 4, pp.487-492, 1977.
- [6] Jae-Hyeong Lee, Woo-Chang Song, Jun-Sin Yi, Kea-Joon Yang, Wun-Dong Han, Joon Hwang, "Growth and properties of the Cd1-xZnxS thin films for solar cell applications", Thin Solid Films, vol. 431-432, pp.349-353, 2003.
- [7] H. D. Kim, "Preparation and Photovoltaic Properties of Sintered CdS/CdTe Solar Cells with TCO Films", Ph. D. thesis, KAIST, 1995.
- [8] S. K. Das, "Variation of Properties of Electrodeposited CdS/CdTe Solar Cells Deposited onto Different Transparent Conducting Oxide Substrates", Thin Solid Films, vol. 226, pp.259-264, 1993.
- [9] S. A. Ringel, A. W. Smith, M. H. MacDougal, and A. Rohatgi, J. Appl. Phys., vol. 70, no. 2, pp.881-889, 1991.
- [10] G. C. Morris and S. K. Das, "Influence of CdCl2 Treatment of CdS on the Properties of Electrodeposited CdS/CdTe Thin Film Solar Cells", Proc. 22nd IEEE Photovoltaic Specialists Conference, New York, pp.469-474, 1993.

## 저자소개

이재형(Jae-Hyeong Lee)



1998년 8월 성균관대학교 대학원  
전기공학과 졸업(공학박사)  
2003년 3월~2005년 3월 군산대학교  
전자정보공학부 전임강사

2005년 3월~2009년 3월 군산대학교 전자정보공학부  
조교수

2009년 4월~현재 군산대학교 전자정보공학부 부교수  
※관심분야: 반도체 및 통신소자, 광통신 및 광전소자,  
바이오나노 및 생물정보학