
CdZnS/CdTe 이종접합의 커패시턴스-전압 특성에 관한 연구

이재형*

A study on the capacitance-voltage characteristics of the CdZnS/CdTe heterojunction

Jae-Hyeong Lee*

이 논문은 2008년도 군산대학교 교수장기해외연수경비를 지원받았음

요약

본 연구에서는 CdZnS와 CdTe로 구성되는 이종접합 소자를 제작하고 커패시턴스-전압 특성을 조사하였다. CdS/CdTe 접합의 경우, 역방향 바이어스가 증가함에 따라 공핍층의 폭이 커져 커패시턴스 값이 약간 감소하였으나 CdZnS/CdTe 접합에서는 CdTe 박막 내에서의 공핍층 폭이 바이어스에 크게 영향을 받지 않아 커패시턴스 값이 역방향 바이어스에 따라 거의 변화가 없었다. 바이어스 전압을 인가하지 않은 상태에서의 공핍층 폭은 높은 CdZnS 박막의 비저항 및 낮은 캐리어 농도로 인해 CdS/CdTe 접합보다 CdZnS/CdTe 접합에서 보다 큰 값을 나타내었다. CdZnS/CdTe 태양전지의 개방전압은 Zn의 비율이 커짐에 따라 CdZnS 박막과 CdTe 박막의 전자 친화력 차이의 감소로 인하여 크게 증가하였으나, Zn 비율이 0.35 이상인 경우 오히려 감소함을 알 수 있었다. 또한 CdZnS 박막의 높은 비저항이 태양전지의 직렬저항을 상승시켜 전지의 변환 효율은 오히려 감소함을 알 수 있었다.

ABSTRACT

In this work, we fabricated the CdZnS/CdTe heterojunction and investigated the C-V characteristics to determine the depletion width and the charge density distribution. A parallel experiment on CdS/CdTe heterojunction was also carried out for comparison. The depletion region width, for CdZnS/CdTe heterojunction, was nearly constant, regardless of bias voltage. However, the depletion region was wider than that of CdS/CdTe heterojunction due to high resistivity of CdZnS film. The interface charge density of CdZnS/CdTe heterojunction was increased linearly with the bias voltage and showed lower values than those for CdS/CdTe junction. The open circuit voltage of CdZnS/CdTe heterojunction solar cells increased with zinc mole ratio due to reducing of the electron affinity difference between CdZnS and CdTe films. However, the increase of series resistance due to the high resistivity of Cd_{1-x}Zn_xS films results in reducing conversion efficiency.

키워드

황화 아연 카드뮴(CdZnS), 카드뮴 텔루라이드(CdTe), 이종접합, 태양전지, 커패시턴스-전압 특성

Key word

Cadmium zinc sulfide(CdZnS), cadmium telluride(CdTe), heterojunction, C-V characteristic, solar cell

* 종신회원 : 군산대학교(jhyi@kunsan.ac.kr)

접수일자 : 2011. 05. 11
심사완료일자 : 2011. 05. 16

I. 서 론

CdTe는 에너지 밴드 갭(band gap)이 1.45 eV로서 태양광 에너지를 효과적으로 이용할 수 있는 최적 이론값에 해당하는 금지대 폭을 가지고 있으며, 밴드 갭 이상의 광장영역에서의 광흡수계수가 104cm⁻¹ 이상으로 매우 크기 때문에 얇은 두께에서도 태양광 에너지의 대부분을 흡수하여 박막 형태로 태양전지를 제작이 가능하다[1,2]. CdTe를 이용하여 태양전지를 제작할 경우, 광흡수 거리가 짧고 표면 재결합속도가 크기 때문에 동종접합(homojunction)보다는 이종접합(heterojunction) 형태로 제조된다[3]. 이종접합 태양전지의 구조는 n-window/p-absorber의 구조를 갖는데, 창층(window layer)으로 사용되는 물질은 큰 밴드 갭과 전기 전도도 외에 광흡수층과의 전자친화력, 격자상수, 열팽창계수가 유사해야 한다. 창층과 흡수층 사이의 격자상수 및 열팽창 계수의 차이는 재결합 중심으로 작용할 수 있는 계면 상태를 야기한다. 또한 전자 친화력의 차이는 가장 중요한 파라미터 중의 하나로서 창층은 흡수층 보다 큰 전자친화력을 가져야 하는데, 흡수층으로부터 창층으로의 소수 캐리어의 전달을 방해하는 이종접합 구조의 전도대역 내에 어떠한 에너지 spike도 없게 되기 때문이다. 현재 CdTe[4] 및 Cu(In,Ga)Se₂계[5] 이종접합 태양전지 등의 창층으로 많이 사용되고 있는 CdS는 상대적으로 밴드 갭이 작기 때문에 약 0.1μm의 두께만으로도 밴드 갭 이상의 에너지를 갖는 빛의 36%를 흡수한다[6]. CdS의 밴드 갭은 Cd의 일부분을 Zn으로 치환함으로써 증가시킬 수 있다. 또한 Cd_{1-x}ZnxS(0≤x≤1) 박막은 CdTe와 Cu(In,Ga)Se₂와의 격자부정합 및 전자친화력의 차이를 줄일 수 있어 광생성 전류를 증가시킬 수 있다[7,8].

한편, 커패시턴스-전압 특성 측정은 이종접합에서 접합 특성과 계면상태를 연구하는데 유용한 도구로 인식되고 있다[9,10]. 또한 이러한 정보들을 분석함으로써 광전 변환 소설 원인을 파악할 수 있고 이종접합 태양전지의 효율을 향상시킬 수 있다. 따라서 본 연구에서는 CdZnS와 CdTe로 구성되는 이종접합을 제작하고 인가전압에 따른 커패시턴스 특성을 조사하였다.

II. 실험 방법

CdZnS/CdTe 이종접합을 제작하기 위한 기판으로 ITO(Indium-Tin-Oxide)가 스퍼터링법으로 2000Å 정도 입혀진 투명 전도성 유리를 사용하였다. 소자 제작을 위해 기판 세척 후 창층인 CdZnS 박막을 co-evaporation에 의해 제작하였다. 이때 기판온도는 150°C, 증착속도는 1.1~1.7 nm/sec로 유지시켜 약 1 μm 두께의 CdZnS 박막을 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. 성장된 CdZnS 박막은 결정립 성장과 전도도의 향상을 위해 400°C의 온도로 20분간 수소분위기의 furnace에서 열처리하였다. 한편, 광흡수층인 CdTe 박막을 증착하기 전에 열처리 과정까지 끝난 ITO/CdZnS 기판을 hydrazine hydrate 용액으로 표면의 산화막을 제거한 뒤, CdTe를 300°C의 기판온도에서 약 4~5μm 정도의 두께로 진공 증착하였다. CdTe 증착후의 시편은 결정립의 성장과 박막내의 결함들을 제거하기 위해 CdCl₂를 메탄올에 포화시킨 용액에 dipping한 뒤 건조시켜, 질소분위기에서 450°C로 30분간 furnace에서 열처리하였다. 열처리 과정을 거친 CdTe 박막은 표면의 산화막 등의 불순물 제거와 표면성분비를 Te-rich로 변화시키기 위하여 전극증착 전에 10 %로 희석된 중크롬산칼륨 용액에 10초간 식각하고 hydrazine hydrate 용액에 1분간 담근 뒤, 다시 탈이온수로 세척한 후 건조시켰다. 제작된 CdZnS/CdTe 이종접합의 전면전극으로는 ITO 투명전극을 사용하였고, 후면전극을 위해 상온에서 Cu와 Au를 각각 100Å, 400Å으로 진공증착하였다. 전극증착 후 전극의 밀착력 향상과 오믹 접촉이 형성되도록 200°C의 온도에서 약 5분간 열처리를 하였다. 그럼 1은 이러한 과정을 통해 제작된 CdS/CdTe 및 CdZnS/CdTe 이종접합의 구조를 나타낸 것이다. 한편, CdZnS/CdTe 이종접합의 접합 특성을 조사하기 위해 capacitance-voltage(C-V) 측정을 하였다. 이때 측정 주파수는 1 MHz, 바이어스 전압은 -5V~1V로 변화시켜 측정하였다.

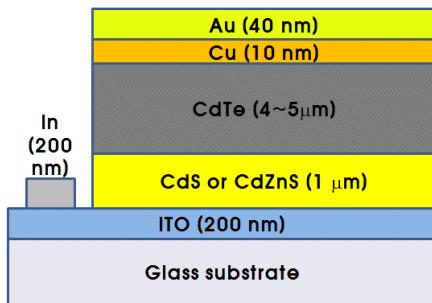


그림 1. CdS/CdTe 및 CdZnS/CdTe 이종접합의 구조.
Fig. 1. Structure of CdS/CdTe and CdZnS/CdTe heterojunction.

III. 결과 및 고찰

그림 2는 CdZnS/CdTe와 CdS/CdTe 이종접합의 커패시턴스-전압(C-V) 특성을 나타낸 것이다. CdS/CdTe 접합의 경우, 역방향 바이어스가 증가함에 따라 공핍층의 폭이 커져 커패시턴스 값이 약간 감소하는 경향을 나타내었고, 순방향 바이어스 인가시 급격히 증가함을 볼 수 있다.

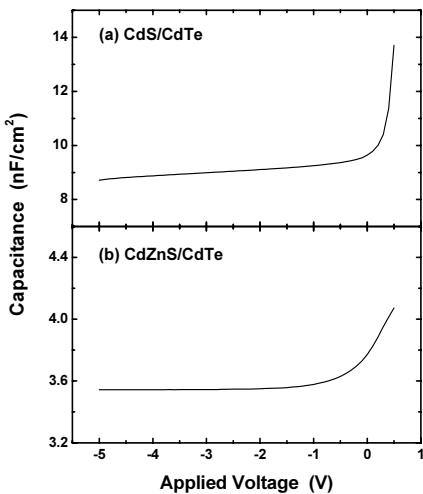


그림 2. CdS/CdTe 및 CdZnS/CdTe 이종접합의 커패시턴스-전압 특성.
Fig. 2. Capacitance-voltage characteristics of the CdS/CdTe and the CdZnS/CdTe heterojunction.

CdZnS/CdTe 접합에서는 커패시턴스 값이 역방향 바이어스에 따라 거의 변화가 없음을 알 수 있는데, 이것은 lightly doped된 CdTe 안의 공핍층 폭이 바이어스에 크게 영향을 받지 않음을 의미하고, 이러한 현상은 접합 내에 존재하는 계면 상태 때문으로 생각된다. 순방향 바이어스 상태에서는 CdS/CdTe 이종접합에서보다 덜 급격하게 커패시턴스가 증가한다.

그림 3은 그림 2의 C-V 곡선으로부터 계산된 $(1/C^2)$ -V plot을 나타낸 것이고, 그림 4는 lightly doped된 CdTe 내에서의 전하 분포에 따른 $1/C^2$ 의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 CdS/CdTe 이종접합의 $(1/C^2)$ -V 곡선은 그림 4(a)와 같이 CdTe 내의 전하 분포가 일정한 일반적인 급격한 한쪽 접합(abrupt one-side junction)의 경우와 다름을 알 수 있다. 한쪽 접합에서 저농도로 도핑된 반도체의 전하분포가 변화하는 경우 그림 4의 (b), (c)에서와 같이 바이어스에 대한 $1/C^2$ 의 값이 변화된다고 보고되고 있다[11]. 그림 3(a)의 실험 결과는 그림 4의 (b)와 유사하므로 CdTe 내의 전하분포가 일정하지 않음을 알 수 있다. 일반적으로 CdTe의 높은 일함수(work function)로 인해 CdTe 내로의 전자 흐름에 대한 장벽이 존재하여 안정하면서 낮은 저항의 전극을 형성하기가 어렵다.

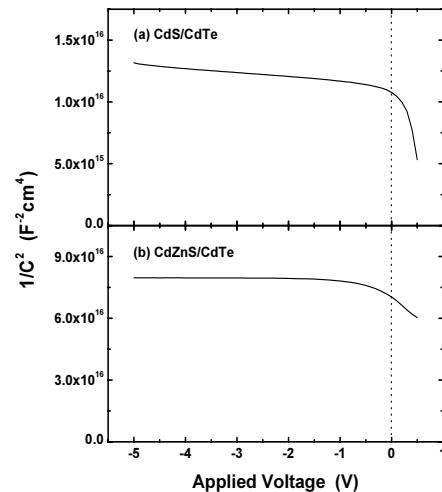


그림 3. CdS/CdTe 및 CdZnS/CdTe 이종접합의 $1/C^2$ vs. V 곡선.
Fig. 3. $1/C^2$ vs. voltage plots of the CdS/CdTe and the CdZnS/CdTe heterojunction.

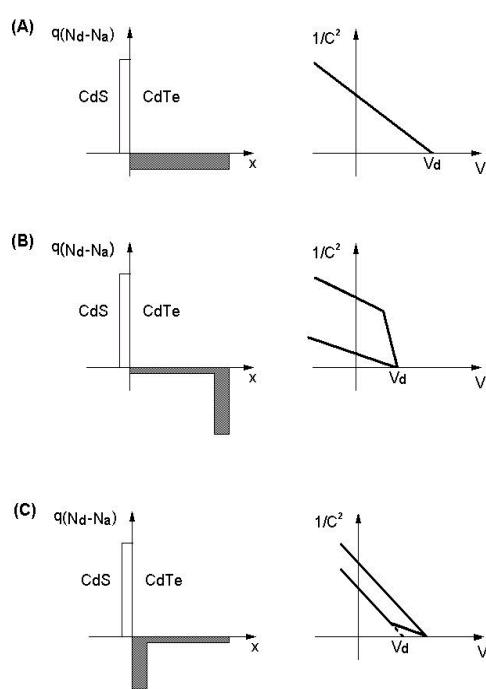


그림 4. $CdS/CdTe$ 이종접합의 여러 공간전하 분포와 대응되는 C^{-2} vs. V 특성.

Fig. 4. Various possible space-charge profiles and corresponding C^{-2} vs. V characteristics of the $CdS/CdTe$ heterojunction.

이를 해결하기 위해 일반적으로 $CdTe$ 보다 높은 전자 친화력(electron affinity)을 갖는 $HgTe$ 나 $ZnTe$ 같은 중간 접촉(interlayer contact)을 사용하거나 터널링(tunneling)을 촉진하기 위해 전극과 인접한 $CdTe$ 표면을 Br 과 같은 산화제로 식각하거나 도핀트(dopant)를 이용하여 고농도로 도핑한 얇은 영역을 형성한다. 본 연구에서는 저항성 접촉 형성을 위해 얇은 Cu 층을 증착하고 열처리에 의한 확산을 통해 표면을 고농도로 도핑하는 방법을 적용하였기 때문에 $CdTe$ 표면의 전하분포가 그림 4(b)에서와 같이 $CdTe$ 표면 부근에서 높게 나타나는 것으로 생각된다. 한편, $CdZnS/CdTe$ 접합의 경우 $CdZnS$ 층의 높은 비저항으로 인해 one-side 접합으로 보기 어려우나 인가전압에 따른 $1/C^2$ 변화 경향이 $CdS/CdTe$ 접합의 경우와 유사하게 나타남을 볼 수 있다.

접합 양쪽이 abrupt하다고 가정할 때 바이어스가 인가된 경우 공핍층 폭은 다음과 같이 나타내어진다[11].

$$W_D = \left[(V_d \pm V) \left(\frac{2\epsilon_s}{q} \right) \left(\frac{N_A + N_D}{N_A N_D} \right) \right]^{1/2} \quad (1)$$

여기서 V_d 는 확산전위(diffusion potential) 또는 내부전위(built-in potential)이고, ϵ_s 는 반도체의 유전율, N_A 와 N_D 는 공핍층 내의 양쪽 쌍극자 전하 농도이다. 접합 커패시턴스는

$$C = \left| \frac{dQ}{d(V_d \pm V)} \right| = \frac{A}{2} \left[\frac{2\epsilon_s}{(V_d \pm V)} \frac{N_A N_D}{N_A + N_D} \right]^{1/2} \quad (2)$$

이고, 평행평판 커패시터 모델로부터 C 와 W_D 에 대한 다음과 같은 관계를 얻을 수 있다.

$$C = \epsilon_s A \left[\frac{q}{2\epsilon_s (V_d \pm V)} \frac{N_A N_D}{N_A + N_D} \right]^{1/2} = \frac{\epsilon_s A}{W_D} \quad (3)$$

여기서 A 는 접합 면적이다. 태양전지 응용을 위해 사용되는 진공 증착된 CdS 는 $10^{16} \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 정도의 전자 농도를 가지며, p-type $CdTe$ 는 약 10^{15} cm^{-3} 정도의 정공 농도를 가진다고 알려져 있으므로[11], $CdS/CdTe$ 이종접합의 경우, 공핍층이 $CdTe$ 쪽에서만 발생한다. 따라서 $CdS/CdTe$ 접합은 Schottky 접합의 형태를 가진다고 볼 수 있고, one-side 접합을 가정하면($ND \gg NA$) 공핍층은 거의 대부분 $CdTe$ 박막 내로 확장되고 폭(WD)를 식 (3)으로부터 구할 수 있다. 그러나 $CdZnS/CdTe$ 접합의 경우, $CdZnS$ 막의 높은 비저항으로 인해 $CdS/CdTe$ 접합에서와 같은 one-side 접합으로 볼 수 없기 때문에 공핍층은 $CdTe$ 박막뿐만 아니라 $CdZnS$ 박막 내로도 확장된다. 이 경우 다층유전체를 갖는 평행평판 커패시터 모델을 적용하면 접합 커패시턴스는

$$C = \frac{1}{(x_n/\epsilon_n A) + (x_p/\epsilon_p A)} \quad (4)$$

과 같이 표현된다. 여기서 x_n 과 x_p 는 접합 양쪽의 공핍층 폭($W_D = x_n + x_p$)이고, ϵ_n 과 ϵ_p 는 접합 양쪽의 반도체 유전율이다. $CdTe$ 박막을 동일한 조건으로 제조하였기 때문에 두 접합에서 x_p 를 거의 일정하다고 가정하면 $CdZnS/CdTe$ 접합의 공핍층 폭을 식 (4)로부터 계산할 수 있다. 그림 5에서 볼 수 있듯이 두 접합 모두 역방향 바이어스

가 증가함에 따라 공핍층의 폭이 약간 증가하는 경향을 나타내었다. 또한 zero bias에서의 공핍층 폭은 CdS/CdTe 접합의 경우, $0.94 \mu\text{m}$ 이었으나 CdZnS/CdTe 접합에서는 $1.71 \mu\text{m}$ 로 커진다. 두 접합을 제작할 때 CdTe의 제조조건을 일정하게 하였으므로 공핍층 폭이 커지는 것은 CdS/CdTe 접합과는 달리 CdZnS 박막의 높은 비저항 및 낮은 캐리어 농도로 인해 공핍층이 CdTe층뿐만 아니라 CdZnS층으로도 확장되었기 때문으로 생각된다.

그림 6은 CdZnS/CdTe 이종접합 태양전지의 개방전압(open-circuit voltage, V_{oc})을 ZnS 몰비에 따라 나타낸 것이다. 그림 6으로부터 ZnS 몰비가 커짐에 따라 전지의 개방전압은 증가함을 관찰할 수 있는데, 이것은 접합을 형성하는 CdZnS와 CdTe 사이의 전자친화력 및 열팽창 계수의 차이가 감소하여 전도대의 불일치가 최소화되기 때문이다[6]. 그러나 몰비가 0.35 이상인 경우 V_{oc} 는 급격히 감소하는데, 이것은 전도대 내에 에너지스파이크 없이 치환할 수 있는 이론적인 최대 zinc 조성이 0.35와 일치되는 결과이다. 그러나 단락전류밀도(short-circuit current density, J_{sc})와 곡선인자(fill factor, F.F.)는 급격히 감소하여, 결과적으로 태양전지의 변환효율이 저하된다. 따라서 CdZnS/CdTe 이종접합 태양전지의 변환효율을 증가시키기 위해서는 도핑 등에 의한 방법에 의해 CdZnS 박막의 비저항을 감소시킬 필요가 있다.

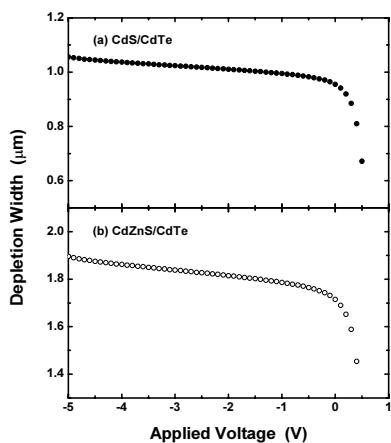


그림 5. 인가전압에 따른 CdS/CdTe와 CdZnS/CdTe 이종접합의 공핍층 폭 변화.

Fig. 5. Depletion region width as a function of applied voltate for the CdS/CdTe and the CdZnS/CdTe heterojunction.

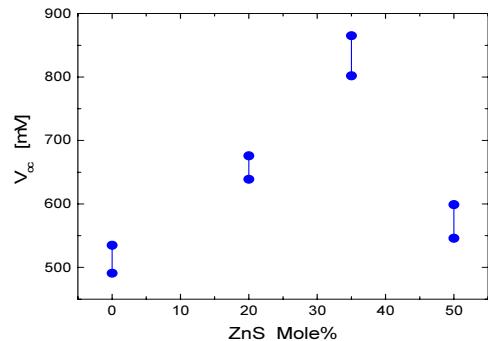


그림 6. ZnS 몰비에 따른 CdZnS/CdTe 이종접합의 개방전압.

Fig. 6. Effect of ZnS mole ratio on V_{oc} of the CdZnS/CdTe heterojunction solar cell.

V. 결 론

본 논문에서는 이종접합에서의 접합 특성과 계면상태를 연구하기 위해 CdZnS와 CdTe로 구성되는 이종접합 소자를 제작하고 커패시턴스-전압 특성을 조사하였다. CdS/CdTe 접합의 경우, 역방향 바이어스가 증가함에 따라 공핍층의 폭이 커져 커패시턴스 값이 약간 감소하였으나 CdZnS/CdTe 접합에서는 CdTe 박막 내에서의 공핍층 폭이 바이어스에 크게 영향을 받지 않아 커패시턴스 값이 역방향 바이어스에 따라 거의 변화가 없었다. 바이어스 전압을 인가하지 않은 상태에서의 공핍층 폭은 높은 CdZnS 박막의 비저항 및 낮은 캐리어 농도로 인해 CdS/CdTe 접합보다 CdZnS/CdTe 접합에서 보다 큰 값을 나타내었다. CdZnS 박막내의 zinc 조성이 많아짐에 따라 접합을 형성하는 CdZnS와 CdTe 사이의 전자친화력 차이가 감소하여 태양전지의 개방전압은 증가하지만 직렬저항의 증가로 인해 단락전류밀도와 곡선인자의 급격히 감소하여 전지의 변환효율이 저하됨을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 2008년도 군산대학교 교수장기해와 연수경비의 지원에 의하여 연구되었음.

참고문헌

- [1] Ting L. Chu and Shirley S. Chu, "Recent Progress in Thin-Film Cadmium Telluride Solar Cells", *Progress in photovoltaics research and application*, vol. 1, pp.31-42, 1993,
- [2] G. H. Bauer, "Thin Film Solar Cell Materials", *Applied Surface Science*, vol. 70/71, pp.650-659, 1993.
- [3] K. W. Mitchell, A. L. Fahrenbruch, and R. H. Bube, "Photovoltaic determination of optical absorption coefficient in CdTe", *J. Appl. Phys.*, vol. 48, pp.829-830, 1977.
- [4] Wu, X., Keane, J.C., Dhore, R.G., DeHart, C., Albin, D.S., Duda, A., Gessert, T.A., Asher, S., Levi, D.H., Sheldon P., "16.5%-Efficient CdS/CdTe polycrystalline thin-film solar cell", In: *Proceedings of the 17th European Photovoltaic Solar Energy Conf.*, Munich, Germany, vol. II, pp. 995, 2001.
- [5] 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.
- [6] Jae-Hyeong Lee, Woo-Chang Song, Jun-Sin Yi, Kea-Joon Yang, Wun-Dong Han, Joon Hwang, "Growth and properties of the Cd_{1-x}ZnxS thin films for solar cell applications", *Thin Solid Films*, vol. 431-432, pp.349-353, 2003.
- [7] 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, pp.605-608, 1974.
- [8] R. A. Mickelsen, W. S. Chen, Y. R. Hsiao, and V. E. Lowe, "Polycrystalline Thin-Film CuInSe₂/CdZnS Solar Cells", *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. ED-31, no. 5, pp.542-546, 1984.
- [9] A. R. Riben and. D. L. Feucht, "nGe-pGaAs heterojunctions,". *Solid State Electron.*, vol. 9, pp. 1055-1065, 1966
- [10] F.L. Castillo-Alvarado, J.A. Inoue-Chávez, O. Vigil-Galán, E. Sánchez-Meza, E. López-Chávez, G. Contreras-Puente, "C - V calculations in CdS/CdTe thin films solar cells", *Thin Solid Films*, vol. 518, pp.1796 - 1798, 2010.
- [11] K. L. Chopra and S. R. Das, *Thin Film Solar Cells*, Plenum Press, New York, Chap. 4, 1983.
- [12] H. D. Kim, "Preparation and photovoltaic properties of sintered CdS/CdTe solar cells with TCO films", Ph. D. thesis, KAIST, 1995.

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