

CdS/CdTe 태양전지 특성에 미치는 CdTe 박막의 기판온도 영향에 관한 연구



Effects of CdTe Substrate Temperature on Characteristics of CdS/CdTe Solar Cells

이재형*, 송우창*, 남준현*, 박용관*, 신성호**, 박광자**

(Jae-Hyung Lee*, Woo-Chang Song*, Jun-Hyun Nam*, Yong-Kwan Park*, Sung-Ho Shin**, Kwang-Ja Park**)

Abstract

In this paper, properties of CdTe thin films prepared by thermal vacuum evaporation which is a simple and convenient method for large area and low cost deposition were studied. Also, effects of CdTe substrate temperature on photovoltaic properties of thin film CdS(chemical bath deposited)/CdTe(thermal vacuum deposited) solar cells were investigated.

The crystal structure of CdTe films was zinblende type with preferential orientation of the (111) plane parallel to the substrate. As increasing substrate temperature, crystal structures of CdTe films did not change, but the preferential orientation of CdTe films increased and the crystallinity of CdTe films improved. The grain size of CdTe films increased with increasing substrate temperature.

As increasing substrate temperature, the conversion efficiency of CdS/CdTe solar cells increased due to increasing grain size and improving crystallinity of CdTe films. The efficiency of cells prepared at the substrate temperature of higher than 280°C, however, decreased by increasing reverse saturation current density and series resistance. Outputs of the CdS/CdTe solar cell prepared at the substrate temperature of 280°C were $V_{oc}=632\text{mV}$, $J_{sc}=38.22\text{mA}/\text{cm}^2$, $FF=0.5$, $\eta=12.08\%$.

Key Words(중요용어) : Cadmium telluride(CdTe), Vacuum evaporation(진공증착), CdS/CdTe solar cell(CdS/CdTe 태양전지), Substrate temperature(기판온도)

1. 서 론

II-VI족 화합물반도체인 CdTe는 태양광을 전기로 변화하는데 있어서 이상적인 1.45eV의 직접전이형 에너지 band gap을 가지고 있으며, 1 μm 내외의 두께로도 가시광의 99%이상을 흡수하는 높은 광흡수계수를 가지므로 얇은 두께로도 태양전지 제작이 가능하다.^{1,2)} 따라서 CdTe 박막은 비정질 실리콘(a-Si) 및 CuInSe₂ 박막과 함께 저가격·고효율의 태양전지를 제작할 수

있는 가장 가능성 있는 재료로 알려져 있는데, 현재 CdTe를 이용한 태양전지는 최고 15.8%의 변환효율을 보이고 있으며, 대면적의 module에서는 10% 이상의 효율을 나타내고 있다.^{3,4)}

CdTe 박막의 제작 방법으로는 스크린 프린팅법(screen printing)⁵⁾, 스퍼터링법(sputtering)⁶⁾, 전착법(electrodeposition)⁷⁾, 근접증착법(CSS:close space sublimation)⁸⁾, 진공증착법(vacuum evaporation)⁹⁻¹¹⁾ 등 여러 가지가 있는데, 이 중 진공증착법의 경우 저가격이면서 대면적의 박막을 용이하게 제작할 수 있는 장점이 있다. 그러나 진공증착법에 의해 제작된 CdTe 박막은 일반적으로 결정립의 크기가 작고, 많은 수의 결정립계와 낮은 전기전도도로 인해 태양전지 제작후 전기특성을 저하시킨다. 따라서 CdS/CdTe 태양전

* : 성균관대학교 전기공학과
** : 국립기술품질원 무기화학과
접수일자 : 1996년 12월 20일
심사완료 : 1997년 3월 5일

지의 효율을 높이기 위해 CdTe 박막의 기판온도를 증가시키거나 CdTe 박막제조 후 열처리과정을 거치게 된다. 진공증착된 CdTe 박막의 제작조건에 따른 박막물성에 관한 연구는 많이 보고되고 있으나^{9~11)} CdTe 박막의 제작조건에 따른 태양전지 특성에 대해서는 거의 보고되고 있지 않다.

따라서, 본 논문에서는 진공증착법으로 CdTe 박막을 제작하여 기판온도에 따른 CdTe 박막의 물성 변화를 조사하였다. 이러한 결과를 토대로 CdS 박막을 용액성장법(Chemical Bath Deposition, CBD)으로 성장시킨 기판 위에 CdTe 박막을 증착시켜 CdS/CdTe 이중접합 태양전지를 제작하고 그 특성을 조사하여 CdTe 박막의 기판온도가 태양전지 특성에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1. CdTe 박막의 제작 및 특성 측정

CdTe 박막을 증착할 기판으로는 ITO (Indium-Tin-Oxide)가 스퍼터링법으로 2000Å 정도 입혀진 투명 전도성 유리를 사용하였다. 준비된 ITO glass는 trichloroethylene, acetone, ethylalcohol 순으로 20분간 초음파 세척하고 D.I.water로 rinse하여 건조기에서 물기를 제거한 후 사용하였다.

본 실험에서 CdTe 박막의 증착에 사용된 장치는 Leybold사의 다목적 증착장치(AG L-560 Universal coating system)내에 설치된 저항성 가열 증착기(thermal evaporator)로서, 시편제작을 위해 turbo pump를 사용하여 chamber내의 base pressure를 10^{-6} Torr 이하로 유지시킨 후 증착원료인 CdTe(Cerac Co., 99.999%) pellet을 tungsten boat로부터 증발시켜 박막을 제작하였다. 증착중 chamber 내의 진공은 5×10^{-5} Torr 이하로 유지시켰다. 증발속도는 boat에 흐르는 전류량을 조절하여 5000~7000Å/min으로 변화시켰으며, 실험의 재현성을 위해 기판 옆에 위치한 두께측정센서(thickness monitor)를 사용하여 증발속도를 측정하였다. 기판온도는 substrate holder 위에 부착된 graphite heater를 이용하여 150~300°C의 범위에서 50°C씩 변화시켜 가며 약 4~5µm 정도의 두께로 증착하였고, 최종 증착된 두께는 α -step(Tencor 500 surface profiler)을 이용하여 측정하였다.

제작된 CdTe 박막의 결정구조와 우선성장 방

위를 조사하기 위해 X-선 회절검사(Rigaku Co., Rotaflex Ru-200, Japan)를 하였으며, 박막의 미세구조와 결정립 크기는 SEM(Scanning Electron Microscope)으로 관찰하였다. 또한 SEM에 부착된 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy)를 사용하여 제작조건에 따른 CdTe 박막의 성분비 변화를 관찰하였다. 파장에 따른 박막의 광흡수도는 UV-spectrophotometer(Hitachi U-3100, Japan)를 이용하여 기판에 수직인 방향으로 광을 입사시켜 측정하였다. 이때의 파장범위는 500~2000nm로 하였다.

2.2. CdS/CdTe 태양전지의 제작 및 특성 측정

CdTe와 접합을 형성할 광투과층인 CdS박막은 CBD(Chemical Bath Deposition)법으로 ITO glass 위에 성장시켰다. Cd source로는 0.025M의 Cadmium acetate ($Cd(Ac)_2$)를, S source로는 0.025M의 thiourea($(NH_2)_2CS$)를 사용하였으며, 착화제로는 NH_4OH 를, 완충제로는 Ammonium acetate(NH_4Ac)를 사용하여 75°C의 온도에서 제작하였다. 성장된 CdS박막은 결정립 성장과 전도도의 향상을 위해 400°C의 온도에서 20분간 질소분위기의 Furnace에서 열처리하였다. 박막의 두께는 2000Å 정도가 되도록 실험조건을 조정하였으며, 최종 증착된 두께는 α -step을 사용하여 확인하였다.

한편, 태양전지의 광흡수층인 CdTe 박막을 증착하기 전에 열처리 과정까지 끝난 ITO/CdS 기판을 hydrazine hydrate로 표면의 oxide층을 제거한 뒤, CdTe를 150~300°C의 기판온도에서 진공증착하였다. CdTe 증착후의 시편은 결정립의 성장과 박막내의 결함들을 제거하기 위해 $CdCl_2$ 를 메탄올에 포화시킨 용액에 dipping한 뒤 건조하여, 질소분위기에서 450°C로 30분간 furnace에서 열처리하였다. 열처리 과정을 거친 CdTe 박막은 표면의 산화막 등의 불순물 제거와 표면 성분비를 Te-rich로 변화시키기 위하여 전극증착 전에 10%로 희석된 크로메이트 용액(77ml sat. $K_2Cr_2O_7$, 25ml H_2SO_4)에 10초간 etching하고 hydrazine hydrate용액에 1분간 담근 뒤, 다시 D. I. water로 세척한 후 건조시켰다.

제작된 CdS/CdTe 태양전지의 전면전극으로는 ITO glass의 투명전극을 사용하였고, 후면전극은 상온에서 Cu와 Au를 각각 100Å, 400Å으로 진공증착하였다. 전극증착후 전극의 밀착력 향상과 ohmic contact가 형성되도록 200°C의 온도에

서 약 5분간 열처리를 하였다. 그림 1은 이와 같은 과정을 거쳐 제작된 태양전지의 구조를 나타낸 것이다.

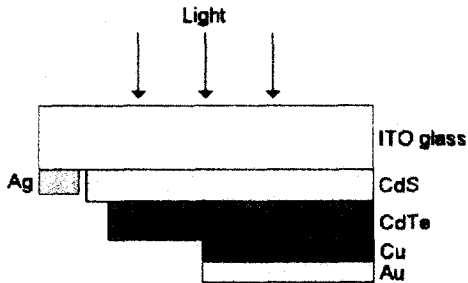


그림 1. CdS/CdTe 태양전지의 구조
Fig. 1. Structure of the CdS/CdTe solar cell

제작된 CdS/CdTe 태양전지의 암상태에서의 순방향 및 역방향 전류-전압특성은 그림 2에 나타난 회로를 이용하여 모든 빛을 차단한 상태에서 측정하였다. 이때 전압원으로 calibrator (FLUKE 5100B)를 이용하여 바이어스 전압을 인가하고 태양전지에 흐르는 전류를 Electrometer(KEITHLEY 617)를 사용하여 측정하였으며, GPIB 카드로 연결되어 있는 컴퓨터를 통해 데이터를 읽어들이었다. 태양전지의 광전류-전압 특성은 그림 3과 같은 solar simulator를 사용하여 측정하였다. 태양전지에 빛을 조사하는 광원으로는 태양광의 spectrum과 가장 유사한 Xenon lamp (McPHERSON, 1000W)를 사용하였으며, AM (air mass) 1.0 필터를 통해 태양전지에 조사하였다. 이때의 빛의 세기는 photometer (Newport power meter, 1815-C)를 이용하여 100mW/cm²로 조정하였다. 측정시 태양전지에 인가되는 bias 전압은 programmable bipolar

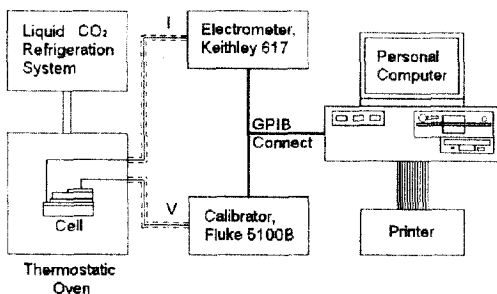


그림 2. 태양전지의 암전류-전압 측정장치
Fig. 2. Circuit for measuring forward and reverse dark I-V characteristics

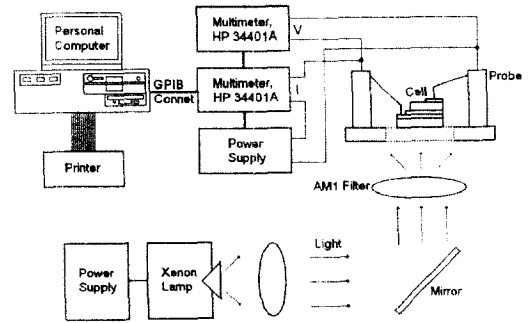


그림 3. 태양전지의 광전류-전압 측정장치
Fig. 3. Schematic of circuit for measuring photocurrent-voltage characteristics

power supply로 공급하였으며, 두대의 multi-meter(Hewlett Packard 34401A)를 사용하여 전압과 전류를 측정하고 GPIB 카드를 통해 PC로 데이터를 수집하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 기판온도에 따른 CdTe 박막 특성

3.1.1. CdTe 박막의 결정구조 및 미세구조

제작된 CdTe 박막의 결정성을 조사하기 위하여 X-ray 회절 검사를 하였고 그 결과를 그림 4에 나타내었다. 이때 사용된 X-ray diffractometer는 Cu-target으로 파장 1.5405Å의 K α 선을 발생시키며, 관전압은 40KV, 전류는 300mA로 조절하여 회절각 2 θ 는 20°~80°, 주사속도는 6deg/min으로 하여 측정하였다.

먼저 CdTe powder의 x-ray 회절 pattern의 경우 2 θ 가 24.1°, 39.5°, 46.6°, 57°, 62.6°, 71.4°, 76.4°에서 7개의 peak가 관측되는데, 이들은 cubic zincblende phase의 (111), (220), (311), (400), (331), (422), (511)면에 대응되는 peak이다. 기판온도에 관계없이 전공증착된 다결정 CdTe 박막은 모두 2 θ 가 24° 근처에서 최고의 peak가 관찰되었으며, 이러한 결과로부터 제작된 박막은 다른 면들보다 대단히 우선적으로 기판에 평행한 (111)면 방향으로 우선성장방위를 보이는 zincblende 구조를 가짐을 알 수 있었다.

기판온도 증가에 따라 결정구조의 변화는 보이지 않았으나 250°C 이상의 기판온도에서 제작된 박막의 경우 낮은 기판온도에서는 관측되지 않았던 cubic phase의 (220), (400), (331), (422)면에 대응하는 peak들이 나타났다. 이러한 결과는 다른 연구결과와 일치하는데 H. Uda¹¹⁾ 등은

진공증착에 의해 glass위에 CdTe 박막을 증착할 때 (111)면 방향으로 우선방위를 가지며 zincblende 구조로 성장됨을 보고하였으며, R. Glang⁹⁾와 Y. Kawai¹⁰⁾도 이와 유사한 결과를 보고하였다. 그러나 X. Li⁶⁾은 sputter에 의해 실온에서 증착된 CdTe 박막의 경우 cubic과 hexagonal phase가 존재하며 기판온도가 증가함에 따라 이러한 hexagonal phase의 양은 감소하여 약 400°C의 기판온도에서는 주로 cubic phase를 포함하는 것으로 보고하였다.

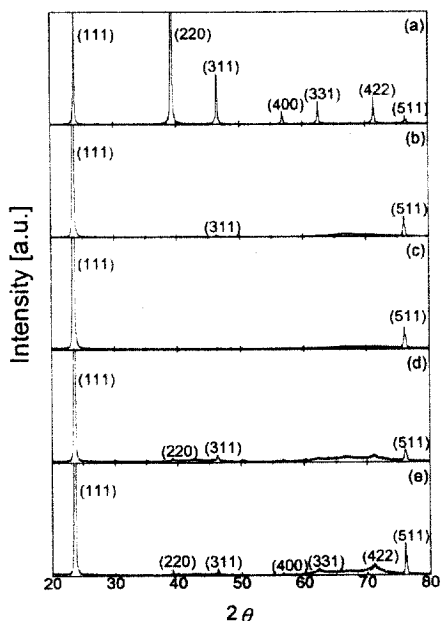


그림 4. 기판온도에 따른 CdTe 박막의 X-Ray 회절 결과 :

- (a) CdTe powder, (b) $T_s:150^\circ\text{C}$,
- (c) $T_s:200^\circ\text{C}$, (d) $T_s:250^\circ\text{C}$, (e) $T_s:300^\circ\text{C}$

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of CdTe films at various substrate temperature : (a) CdTe powder, (b) $T_s:150^\circ\text{C}$, (c) $T_s:200^\circ\text{C}$, (d) $T_s:250^\circ\text{C}$, (e) $T_s:300^\circ\text{C}$

한편, 기판온도 증가에 따라 결정구조에는 변화 없이 (111)면에 대응되는 회절 peak 세기는 점차 커져 (111)면 방향으로의 방향성이 증가함을 알 수 있는데, 이러한 우선방위의 정도를 관찰하기 위해 XRD 결과로부터 (111)면 및 (511)면에 대응하는 집합조직 계수(texture coefficient, TC)를 다음의 식 (1)으로 구하여 그림 5에 나타내었다.⁶⁾

$$TC(hkl) = \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{\frac{1}{N} \sum_N I(hkl)/I_0(hkl)} \quad (1)$$

여기서, $TC(hkl)$ 는 (hkl) 면의 집합조직 계수(texture coefficient)이고, $I(hkl)$ 는 (hkl) 면 반사로부터 측정된 CdTe 박막의 peak intensity, $I_0(hkl)$ 은 JCPDS 파일에서 CdTe powder의 peak intensity, N 은 reflection peak 개수이다. 일반적으로 다결정 박막에 있어서 특정 결정면의 우선 방위는 집합조직 계수(TC)로 정량화 될 수 있다. 식(1)에서 알 수 있듯이 peak이 무질서하게 분포된 powder의 경우 각 결정면의 TC는 1 이지만, 우선방위를 갖고 성장된 박막의 경우 각 결정면의 TC는 1에서 벗어나게 된다. 본 실험에서 제작된 모든 CdTe 박막의 경우 (111) 및 (511)면에서의 반사는 모두 관측되므로 제작된 박막의 기판온도에 따른 우선방위의 정도를 관찰하기 위해 (111) 및 (511)면에 대응하는 peak의 집합조직 계수를 조사하였다. 그림으로부터 기판온도가 증가함에 따라 (111)면의 집합조직 계수는 커져 이 면방향으로의 방향성이 증가함을 알 수 있다. 이것은 기판온도가 증가하면서 원자들의 기판상에서의 확산속도가 증가하여 에너지적으로 안정한 (111)면 방향으로의 성장이 쉽게 일어나기 때문으로 생각된다. 또한 (511)면의 경우도 기판온도에 따라 집합조직 계수가 증가함을 알 수 있다.

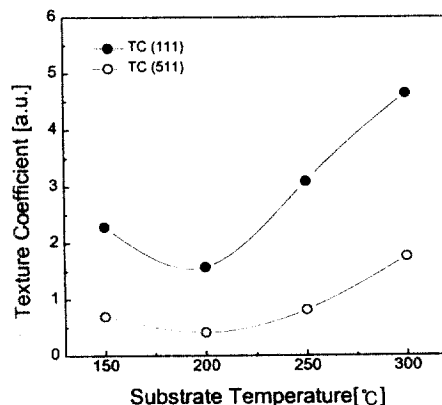


그림 5. 기판온도에 따른 CdTe 박막의 집합조직계수

Fig. 5. Texture coefficient of CdTe films as a function of substrate temperature

진공증착된 CdTe 박막은 전형적으로 잔류응력을 갖고 있으며, 일부 경우 이러한 잔류응력은 ITO glass 기판으로부터 CdTe 박막을 벗겨내 태양전지 제작의 실패 원인이 된다.⁹⁾ 따라서 본 연구에서 제작된 CdTe 박막의 변형정도를 관찰하기 위해 X-ray 회절 pattern으로부터 우선성장 방향인 (111)면의 면간거리를 Bragg 조건식과 Nelson-Riley 보정식을 이용하여 최소자승법에 의한 외삽법으로 구하였고¹⁰⁾, 그 결과를 그림 6에 나타내었다.

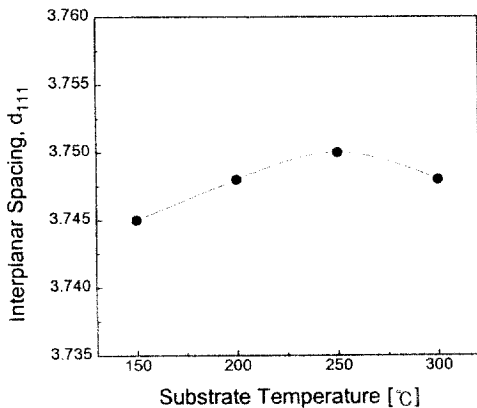


그림 6. 기판온도에 따른 CdTe 박막의 (111)면간거리

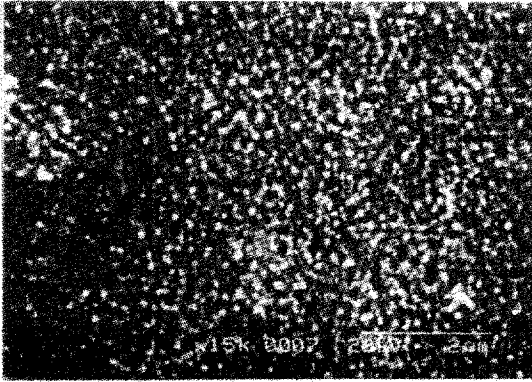
Fig. 6. Interplanar space of the (111) plane of CdTe films as a function of substrate temperature

다결정물질이 일정 응력(stress)하에 있을 때 면간거리는 가해진 응력의 종류 및 크기에 따라 응력이 존재하지 않을 때와는 다른 값을 갖게 된다. (111)우선펙위를 갖는 CdTe 박막의 경우 (111)면간거리는 단일 film이 인장응력(tensile stress)하에 있으면 작게 되고 압축응력(compress stress)상태에 있는 경우 커진다.¹¹⁾ 본 연구에서는 진공증착된 CdTe 박막의 면간거리를 stress-free라 생각되는 CdTe powder의 면간거리와 비교하여 박막의 변형정도를 조사하였다.

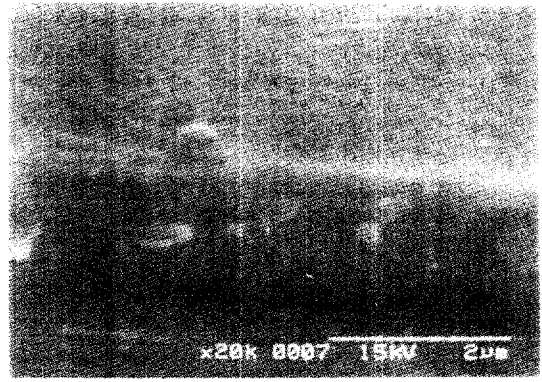
그림에서 알 수 있듯이 낮은 기판온도에서 증착된 박막의 (111)면간거리는 증착원료인 CdTe powder의 면간거리(3.75Å)보다 작았지만 기판온도에 따라 증가하여 250°C에서 CdTe powder의 면간거리에 해당하는 값을 가지며 그 이상의 기판온도에서는 다시 감소한다. 이것은 기판온도 증가에 따라 잔류인장응력(residual tensile

stress) 감소를 의미한다. 따라서 낮은 기판온도에서 증착된 CdTe 박막은 인장응력(tensile stress)하에 있지만 기판온도의 증가로 인해 박막내의 결정성이 점차 향상됨을 알 수 있다.

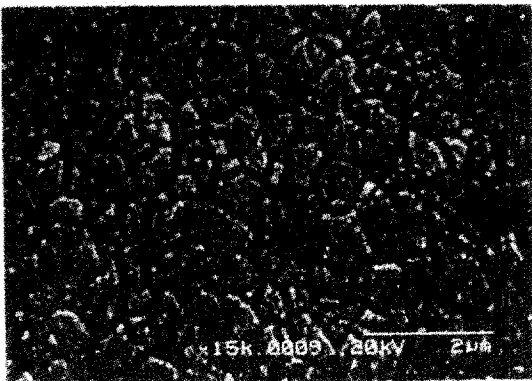
사진 1은 기판온도 150~300°C에서 증착된 CdTe 박막의 표면 및 단면의 SEM사진을 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 150°C 이하의 낮은 기판온도에서 제작된 CdTe 박막의 경우 표면에 미세한 결정립 및 많은 작은 구멍들이 존재함을 관찰할 수 있는데 이 원형구멍이 바로 pin-hole을 나타내는 것으로 보이며, 따라서 이 위에 전극을 증착할 경우 단락 또는 누설전류의 원인이 될 수 있다고 생각된다. 이러한 구멍들은 열처리보다는 기판온도를 증가시킴으로서 제거할 수 있었다. 또한 기판온도 증가에 의한 결정립의 성장을 사진 1의 (b), (c)로부터 관찰할 수 있는데 이것은 기판온도가 높을수록 기판에서의 adatom의 surface mobility가 크기 때문에 초기 핵 생성속도를 감소시켜 입자크기가 증가하는 것으로 생각된다. 사진 1의 (d)에서 볼 수 있듯이 기판온도 150°C에서 증착된 CdTe 박막은 낮은 기판온도에서 증착된 박막에서 흔히 관측되는 전형적인 fibrous한 미세구조를 가짐을 알 수 있다. 그러나 기판온도가 증가할수록 사진 1의 (e)에서와 같이 각 fiber의 직경은 보다 큰 column을 형성하기 위해 커진다. 결국 기판온도 300°C에서 column들은 converge되기 시작하며, CdTe 박막의 미세구조는 granular 구조로 변형된다. 이러한 박막 구조의 변화 원인은 XRD 결과에서 볼 수 있듯이 박막내의 잔류응력이 기판온도가 증가함에 따라 인장응력에서 압축응력으로 변하기 때문으로 생각된다. 광흡수층인 CdTe 박막내에서 carrier lifetime은 입계에 존재하는 trap density에 영향을 받으므로, 박막의 입자크기가 증가하면 입계를 줄일 수 있어 박막내에서의 carrier lifetime을 증가시킬 수 있다. 따라서 CdTe 박막을 높은 기판온도에서 제작할 경우 carrier lifetime의 증가로 인해 태양전지의 특성이 향상될 것으로 생각된다.



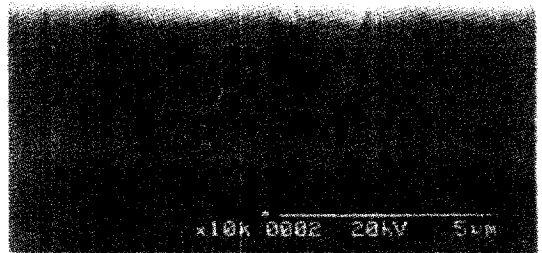
(a)



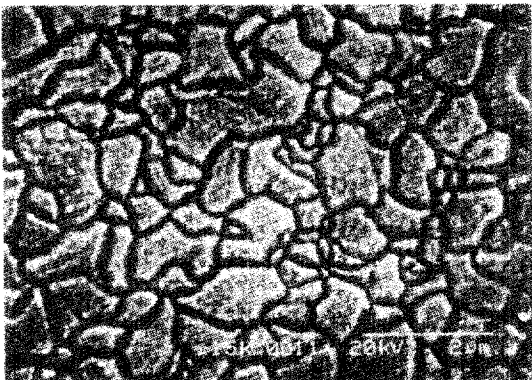
(d)



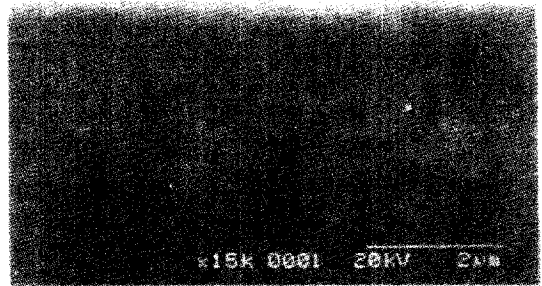
(b)



(e)



(c)



(f)

사진 1. 기판온도에 따른 CdTe 박막의 표면 및 단면 SEM 사진

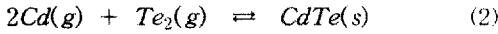
: (a), (d) T_s :150°C (b), (e) T_s :250°C (c), (f) T_s :300°C

Photo. 1. SEM photograph of the surface and cross sections of the CdTe films deposited at various substrate temperature

: (a), (d) T_s :150°C (b), (e) T_s :250°C (c), (f) T_s :300°C

3.1.2. CdTe 박막의 성분분석 및 광흡수도

화학양론적(stoichiometric) 박막형성은 중요한 제작조건 중 하나로서 Cd/Te의 비가 박막의 전기적 성질 및 반도체 type에 큰 영향을 준다.^{13,14)} 증착원료인 CdTe pellet으로부터 승화된 Cd vapor 와 Te vapor에 의해 기판상에서 CdTe 박막이 형성되는 반응식은 다음과 같다.¹⁵⁾



$$K_{CdTe}(T) = P_{Cd} \cdot P_{Te_2}^{1/2} \quad (3)$$

여기서, P_{Cd} 와 P_{Te_2} 는 평형상태에서의 Cd와 Te_2 의 부분압(partial pressure)이고, K_{CdTe} 는 CdTe의 해리상수(dissociation constant)이다. CdTe 박막이 형성되는 과정은 고상의 CdTe로부터 가역적 해리반응(dissociation reaction)-증발(evaporation)-에 의해 분해된 Cd와 Te_2 vapor들이 source와 기판 사이의 vapor pressure 차이에 의해 상대적으로 낮은 vapor pressure를 갖는 기판으로 확산되어 기판 주위에 molecular clusters가 형성되고, 이러한 cluster들이 기판상에 응축(condensation)됨으로서 CdTe막을 형성한다. 높은 기판온도에서는 기판상에 증착된 CdTe로부터 Cd와 Te로의 분해가 현저해진다. 기판상에 CdTe막이 증착된 조건은 주어진 기판온도에서 (P_{Cd})와 (P_{Te_2})^{1/2}의 곱이 해리상수(dissociation constant) K_{CdTe} 보다 커야 한다.¹⁵⁾ 즉,

$$(P_{Cd}) \cdot (P_{Te_2})^{1/2} > K_{CdTe} \quad (4)$$

여기서, P_{Cd} 와 P_{Te_2} 는 기판 표면에서의 Cd와 Te_2 의 초기 부분압이다. CdTe 박막의 증착율은 반응물 내의 Cd와 Te의 부분압 P_{Cd} , P_{Te_2} 및 기판온도에 의해 결정된다. 대부분의 증착조건에서 P_{Cd} 와 P_{Te_2} 는 Cd와 Te의 평형 증기압 P_{Cd} , P_{Te_2} 보다 작기 때문에 증착된 CdTe막은 항상 화학양론적(stoichiometric)이어야하며, 어떠한 과잉 Cd나 Te가 존재해서는 안된다. 그러나 실제 화합물상태의 CdTe 원료에서 승화된 Cd와 Te의 기판상의 부착계수(sticking coefficient)와 증기압의 차이에 의해 박막형성시 Cd나 Te가 과량으로 존재한다. 박막의 제작방법에 따라 이러한 과잉 성분이 존재하는 형태는 V_{Cd}

(vacancy Cd)와 함께 p형 dopant로 작용하는 치환형 형태와 재결합센터로 작용하는 석출물의 형태로 나누어 생각할 수 있는데 두 존재방식은 제작방법에 따라 변화한다.¹⁴⁾ 사진 2에는 EDX의 측정 예를, 표 1에는 기판온도에 따른 Cd와 Te의 성분비의 변화를 나타내었다. 일정두께로 제작된 CdTe 박막의 경우 기판온도에 관계없이 과잉 Te가 관찰되며, 기판온도가 증가함에 따라 이러한 과잉 Te의 양은 감소함을 알 수 있다.

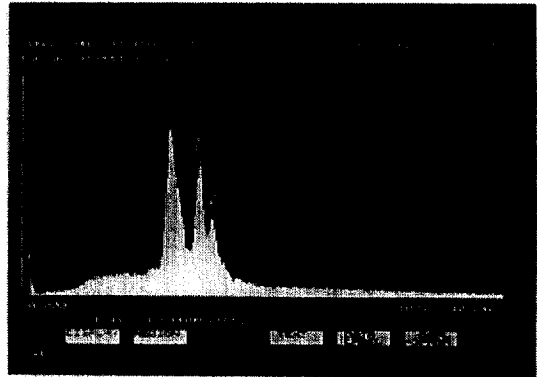


사진 2. CdTe 박막의 EDX에 의한 성분분석
Photo. 2. Elemental analysis of CdTe thin films by EDX

표 1. 기판온도에 따른 CdTe 박막의 성분분석

Table 1. Composition of CdTe thin films deposited at various substrate temperature

Substrate Temperature [°C]	EDX [atom%]	
	Cd	Te
150	44.23	55.77
200	47.38	52.62
250	48.58	51.42
280	49.51	50.49
300	46.80	53.20

그러나 300°C 이상의 기판온도에서는 다시 증가함을 관찰할 수 있는데, 높은 기판온도에서는 기판상에 증착된 CdTe로부터 Cd와 Te로의 분해가 현저해지며 주어진 기판온도에서 Cd의 부분압이

Te의 부분압보다 훨씬 크므로 기판상의 CdTe로부터 Te보다 Cd가 더 많이 재증발되기 때문으로 생각된다.

그림 7은 각 기판온도에 대해 측정된 CdTe 박막의 광흡수도를 나타낸 것이다. 광흡수도 곡선으로부터 500~800nm의 파장범위에서는 2이상의 광흡수도를 나타내지만, 파장이 증가함에 따라 광흡수가 급격히 감소하여 820nm 이상의 파장영역에서는 1이하임을 관찰할 수 있는데 이러한 결과로부터 500~800nm 파장범위에 해당하는 에너지를 갖는 입사 photon은 4~5 μ m 두께에서 거의 흡수됨을 알 수 있다. 또한 820nm 부근에서 sharp한 흡수단(absorption edge)이 존재하는데 이 파장은 CdTe의 bandgap인 1.5[eV]에 해당하며, 흡수단은 기판온도 증가에 따라 장파장 쪽으로 이동함을 알 수 있다. 그러나 250 $^{\circ}$ C 이상의 기판온도에서는 오히려 단파장쪽으로 이동함을 관찰할 수 있었다. 또한 흡수단 이상에서의 흡수도는 기판온도 증가에 따라 점차 커짐을 알 수 있다.

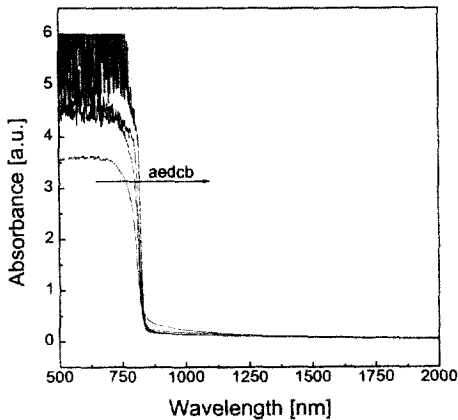


그림 7. 기판온도에 따른 CdTe 박막의 광흡수도
(a) T_s :150 $^{\circ}$ C, (b) T_s :200 $^{\circ}$ C, (c) T_s :250 $^{\circ}$ C,
(d) T_s :280 $^{\circ}$ C, (e) T_s :300 $^{\circ}$ C

Fig. 7. Absorption spectra of CdTe thin films for various substrate temperature

(a) T_s :150 $^{\circ}$ C, (b) T_s :200 $^{\circ}$ C, (c) T_s :250 $^{\circ}$ C,
(d) T_s :280 $^{\circ}$ C, (e) T_s :300 $^{\circ}$ C

3.2. CdTe 기판온도에 따른 CdS/CdTe 태양전지 특성

그림 8은 CdTe 박막의 기판온도를 달리하여 제작한 CdS/CdTe 태양전지의 전지특성을 나타낸 것이다.

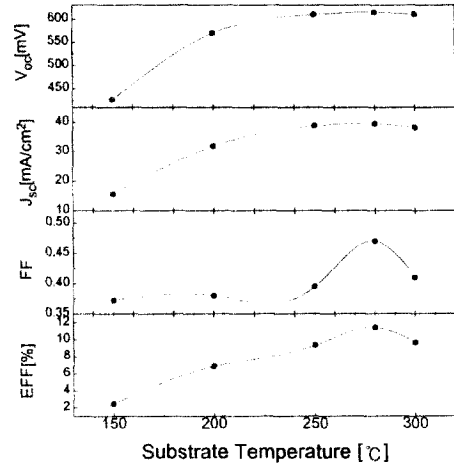


그림 8. CdTe 박막의 기판온도에 따른 CdS/CdTe 태양전지 특성

Fig. 8. Cell parameters of the CdS/CdTe solar cell as a function of the substrate temperatures of the CdTe films

기판온도가 증가함에 따라 개방전압(V_{oc}), 단락전류밀도(J_{sc}) 및 충전율(F.F.)가 증가하여 태양전지의 효율이 상승함을 알 수 있다. 이것은 CdTe 박막 특성에서도 관찰할 수 있었던 기판온도가 증가함에 따라 CdTe 박막내의 결정성이 향상되고 입자크기가 증가하기 때문으로 생각된다. 개방전압(V_{oc})의 일반적인 관계식은⁽¹⁶⁾

$$V_{oc} = \frac{nkT}{q} \ln\left(\frac{J_{ph}}{J_0} + 1\right) \quad (5)$$

이다. 여기서, n 은 diode ideality factor, T 는 절대온도, k 는 Boltzmann 상수, J_{ph} 는 광조사에 의해 생성된 전류밀도(light-generated current density), J_0 은 역포화전류밀도(reverse saturation current density)이다. 태양전지의 개방전압은 식 (5)에서와 같이 J_{ph} , J_0 , n 에 관계되는데, 양호하지 못한 접합의 경우 주로 J_0 에 영향을 받는다. 그림 9는 CdTe 박막 증착시 기판온도를 달리하여 제작한 태양전지의 인가전압에 따른 암상태의 순방향 전류밀도를 나타낸 것이고, 그림 10에는 그림 9의 특성곡선의 직선부분을 연장하여 전류축과 만나는 절편으로부터 구한 역포화전류밀도를 기판온도에 따라 나타내었다.

기판온도에 따라 개방전압이 증가하는 것은 주로 역포화전류밀도의 감소에 의한 것임을 그림으로부터 알 수 있다. 이렇게 기판온도가 감소

함에 따라 역포화전류밀도가 증가하는 이유는 증착되는 CdTe 박막내의 입자 크기가 기판온도가 감소함에 따라 작아지고 입계가 많아져 이러한 입계로의 전극물질의 침투가 커져서 CdS/CdTe 접합에서의 누설전류가 증가하기 때문으

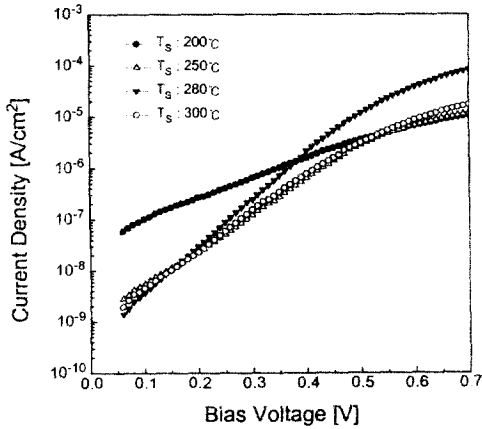


그림 9. CdS/CdTe 태양전지의 순방향 암전류-전압 특성

Fig. 9. Dark forward J-V characteristics of the CdS/CdTe solar cells as a function of the substrate temperatures of the CdTe films

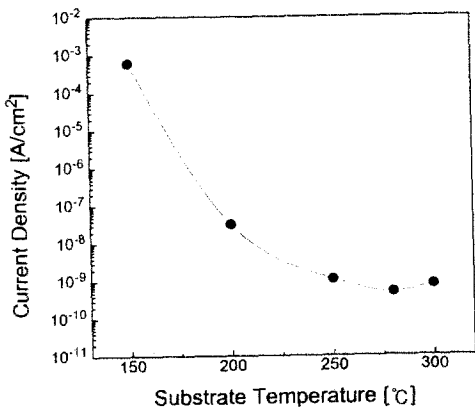


그림 10. CdTe 박막의 기판온도에 따른 CdS/CdTe 태양전지 역포화전류밀도

Fig. 10. Reverse saturation current densities of the CdS/CdTe solar cells as a function of the substrate temperatures of the CdTe films

로 생각된다.¹⁷⁾ 특히 150°C 이하의 낮은 기판온도의 경우 CdTe 박막내에 존재하는 많은 pin-holes들로 인한 단락 때문에 태양전지 제작에 상당한 문제점을 일으킨다.

한편, 태양전지에서 단락전류밀도(J_{sc})는 식 (6)으로 주어진다.¹⁶⁾

$$J_{sc} = \frac{R_{sh} \left[J_{ph} - J_0 \left\{ \exp\left(\frac{qJ_{sc}R_s}{nkT}\right) - 1 \right\} \right]}{(R_{sh} + R_s)} \quad (6)$$

여기서, J_{ph} 는 광조사에 의해 생성된 전류밀도(light-generated current density), J_0 은 역포화전류밀도(reverse saturation current density), R_{sh} 는 병렬저항, R_s 는 직렬저항, n 은 diode ideality factor, T 는 절대온도, k 는 Boltzmann 상수이다. 식 (6)에서 알 수 있듯이 단락전류밀도는 전지의 직렬저항이 커지면 감소함을 알 수 있다. 또한 총실도는 태양전지의 개방전압, n , 직렬저항 및 병렬저항에 영향을 받는데, 일반적으로 직렬저항이 증가하면 감소한다.¹⁶⁾ 따라서 그림 8의 단락전류밀도와 총실도의 변화요인을 알아보기 위하여 제작된 CdS/CdTe 태양전지의 직렬저항을 측정하여 그림 11에 나타내었다. 그림으로부터 기판온도 증가에 따라 태양전지의 직렬저항은 감소하며, 280°C 이상의 기판온도에서는 오히려 증가한다. 일반적으로 직렬저항으로 전면(front)과 배면(back)의 오옴릭 접촉저항 및 반도체 자체의 저항, 얇게 확산 또는 성장된 표면층의 판저항, 표면층을 캐리어가 grid 전극을 향해 흐를 때의 성분들로 구성되며, 전류가 증가함에 따라 전압강하를 발생시킨다. 본 연구에서 제작된 태양전지의 구조에 대한 직렬저항은 식 (7)으로 주어진다.¹⁶⁾

$$R_s = R_{jc} + R_h + R_v + R_{CdTe} + R_{bc} \quad (7)$$

여기서, R_{jc} 는 Ag paste의 저항과 전면전극인 ITO 투명전극과 Ag전극과의 접촉저항의 합이고, R_h 와 R_v 는 CdTe막으로부터 전류발생시 CdS막과 ITO막에 의해 생기는 수평방향의 저항성분과 수직방향의 저항성분이다. R_{CdTe} 는 CdTe막의 자체 내부저항이고, R_{bc} 는 배면전극 자체의 저항과 CdTe막과 Au/Cu전극과의 접촉저항이다. R_h 와 R_v 의 값은 정확히 알 수 없으나 태양전지 제작시 ITO glass 위에 동일한 조건으로 CdS막

을 성장시켰기 때문에 R_h 와 R_v 의 값은 CdTe 기판온도에 따라 변화하지 않을 것으로 생각된다. 그리고 R_{fc} 와 R_{bc} 는 contact 열처리 온도가 일정하였기 때문에 기판온도에 따라서 변화되지는 않을 것이다. 따라서 직렬저항의 변화는 CdTe 막 자체의 저항값의 변화 때문으로 생각되며, 그림 8의 태양전지의 단락전류밀도와 충실도의 변화는 주로 직렬저항에 의한 것임을 알 수 있다.

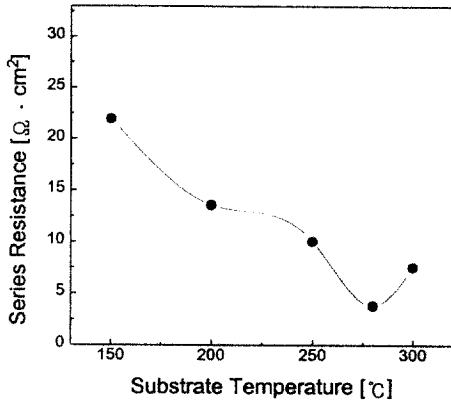


그림 11. CdTe 박막의 기판온도에 따른 CdS/CdTe 태양전지의 직렬저항

Fig. 11. Series resistances of the CdS/CdTe solar cells as a function of substrate temperatures of the CdTe films

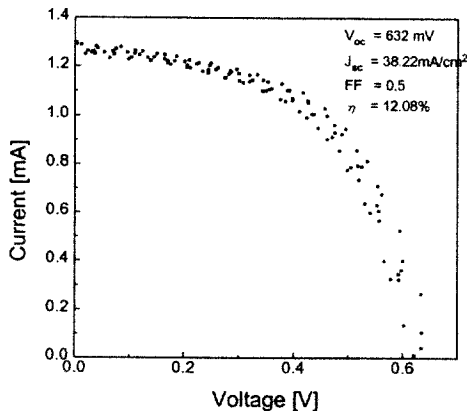


그림 12. CdS/CdTe 태양전지의 광전류-전압 특성

Fig. 12. Current-voltage characteristics of a CdS/CdTe solar cell prepared at $T_s:280^\circ\text{C}$, $T_a:450^\circ\text{C}$ under illumination.

위의 결과들로부터 태양전지의 효율에 큰 영향을 미치는 역포화전류밀도 및 직렬저항은 CdTe 박막의 기판온도에 의해 변화됨을 알 수 있고, 따라서 높은 효율의 태양전지를 제작하기 위해서는 CdTe 박막의 기판온도를 증가시켜 직렬저항 및 역포화전류밀도의 감소시킬 필요가 있다. 그림 12는 기판온도 280°C 에서 제작된 CdS/CdTe 태양전지의 광전류-전압특성을 나타낸 것이다.

4. 결 론

태양전지의 광흡수층으로 사용되는 CdTe 박막을 진공증착법으로 제작하여 기판온도에 따른 물성 변화를 조사하였다. 또한 CdTe 박막의 기판온도가 CdS/CdTe 태양전지의 특성에 미치는 영향을 조사하기 위해 CdS 박막을 용액성장법으로 성장시킨 기판 위에 CdTe 박막을 증착시켜 CdS/CdTe 이중접합 태양전지를 제작하고 그 특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 진공증착된 CdTe 박막은 기판온도에 관계없이 기판에 평행한 (111)면 방향으로 우선 성장방위를 보이는 zincblende구조를 나타내며, 기판온도가 증가함에 따라 이 면방향으로의 방향성이 증가하였고, 박막내의 결정성이 점차 향상됨을 알 수 있었다.
- (2) CdTe 박막내의 결정립의 크기는 기판온도가 증가함에 따라 커짐을 관찰할 수 있었다. 또한 기판온도 증가에 따라 CdTe 박막의 미세구조는 박막내의 잔류응력의 변화로 인해 fibrous한 구조에서 granular 구조로 변형됨을 알 수 있다.
- (3) CdTe 박막의 성분분석 결과 기판온도에 관계없이 과잉 Te가 관찰되며, 기판온도가 증가함에 따라 이러한 과잉 Te의 양은 감소함을 알 수 있다.
- (4) CdS/CdTe 태양전지의 효율은 기판온도 증가에 따라 CdTe 박막의 결정성의 향상으로 인한 역포화전류밀도와 직렬저항의 감소에 의해 증가하지만 280°C 이상의 기판온도에서는 오히려 감소하였다.
- (5) 기판온도 280°C 에서 제작된 CdS/CdTe 태양전지의 I-V 특성을 조사한 결과 $V_{oc}=632\text{mV}$, $J_{sc}=38.22\text{mA/cm}^2$, $FF=0.5$, $\eta=12.08\%$ 를 나타내었다.

참 고 문 헌

1. T. Suntola, "CdTe Thin-Film Solar Cells", MRS BULLETIN/OCTOBER, 1993
2. G. H. Bauer, "Thin Film Solar Cell Materials", Applied Surface Science, 70/71, pp. 650-659
3. 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
4. Kenneth Zweibel, Harin S. Ullal, Bolko G. von Roedern et al., " Perspectives and Opportunities in Polycrystalline Thin Film Photovoltaic Technologies", Proc. 23rd IEEE Photovoltaic Specialists Conf., pp. 379-388, 1993
5. I. Clemminck, M. Burgelman, A. Vervaeet and J. De Poorter, in A. Luque, G. Saler, W. Palz, G. Don Santos and P. Helm, Proc. 10th EC Photovoltaic Solar Energy Conf., Lisbon, pp. 570, 1991
6. X. Li, T. A. Gessert, R. J. Matson, J. F. Hall and T. J. Coutts, "Microstructural study of sputter-deposited CdTe thin films", J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 12, No. 4, pp. 1608-1613, 1994
7. S. Bonilla and E. A. Dalchiele, "Electrochemical Deposition and Characterization of CdTe polycrystalline thin films", Thin Solid Films, 204, pp. 397-403, 1991
8. T. L. Chu, Shirley S. Chu, and S. T. Ang, "Electrical properties of CdS/CdTe heterojunctions", J. Appl. Phys., Vol. 64, No. 3, pp. 1233-1237, 1988
9. R. Glang, J. G. Kren, and W. J. Patrick, "Vacuum Evaporation of Cadmium Telluride", J. Electrochemical Society, Vol. 110, No. 5, pp. 407-411, 1963
10. Y. Kawai, Y. Ema and T. Hayashi, "Effect of Deposition rate and Substrate Temperature on Properties of CdTe film", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 22, No. 5, pp. 803-807, 1983
11. H. Uda, S. Ikegami and Hajimu Sonomura, "Effect of Substrate Temperature on the Photovoltaic Properties of a CdS/CdTe Solar Cell", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 29, No. 10, pp. 2003-2007, 1990
12. B. D. Cullity, Elements of X-ray diffraction, Addison-Wesley Pub. company Inc., 1978
13. A.L. Dawar, K.L. Ferdinand, C. Jagdish. P. Kumar and P. Mathr, J. Phys. D16, pp. 2349, 1983
14. H. R. Vydyanth, J. Ellsworth, J. J. Kennedy, B. Dean, et al., "Recipe to minimize Te precipitation in CdTe and (Cd, Zn)Te crystal", J Vac. Sci. Technol. B, Vol. 10, No. 4, pp. 1476-1484, 1992
15. T. L. Chu, Shirley S. Chu, Y. Pauleau, K. Murthy, and E. D. Stokes, Phillip E. Russell, "Cadmium telluride films on foreign substrates", J. Appl. phys., Vol. 54, No. 1, pp. 398-403, 1983
16. A.G. Fahrenbruch and R.H. Bube, Fundamentals of Solar Cells, Academic Press, New York, pp.211, 1983
17. G. Y. Chung, Ph D. Thesis, " A Study on the Fabrication and Characterization of CdS and CdTe Thin Films for TCO/CdS/CdTe Thin Film Solar Cells", KAIST, 1995