

진공증착된 인듐 박막을 이용한 CdZnS/In 박막의 열처리 효과

논문
12-2-6

Effect of the Heat Treatment on the CdZnS/In Thin Film Using Vacuum Evaporated Indium Films

이재형*, 이호열*, 박용관*

(Jae-Hyung Lee*, Ho-Yeol Lee*, Yong-Kwan Park*)

Abstract

To improve the electrical conductivity of CdZnS films by thermal diffusion, thin indium films(10-40nm thickness) were evaporated on the surface of chemical bath deposited CdZnS films. Also, effects of the thickness of indium films and the annealing temperature on structural and optical properties of CdZnS films were investigated. The diffusion process was carried out by heating the sample in air at 150-550 ℃ for 20 minute. X-ray diffraction patterns of CdZnS films indicate that the minimum thickness and annealing temperature for the formation of an In₂O₃ surface layer, which acts as a barrier preventing the out-diffusion of indium, are 20nm and 350 ℃, respectively. In₂O₃ layers give the high optical transmittance due to their transparent properties. Also, this layer allows indium diffusion into the CdZnS films, resulting in an indium-doped CdZnS film. The resistivity decreases as the thickness of indium film increases and the lowest value of 0.3 Ω-cm is attained for CdZnS films annealed at 450 ℃ with 40nm indium layer.

Key Words(중요용어) : cadmium zinc sulfide(CdZnS), cadmium sulfide(CdS), window layer, thermal diffusion, solar cell

1. 서 론

이종접합(heterojunction)을 형성하는 두 물질 사이의 격자상수와 열팽창 계수의 부정합(mismatch)은 태양전지의 광흡수층에서 생성된 캐리어의 재결합 중심이 되는 계면상태를 생성시키고, 전자친화력의 차이는 전도대의 불일치(conduction band discontinuity)를 야기시킨다¹⁾. 이러한 계면상태와 전도대의 불일치는 태양전지의 단락전류(short circuit current)와 개방전압(open circuit voltage)을 감소시켜 결국 전지의 효율을 저하시킨다.

CdS에서 부분적으로 cadmium대신 zinc로 치환시킨 Cd_{1-x}Zn_xS(0<x<1) 박막은 x값을 조절함으로써 이종접합 태양전지의 광흡수층으로 사용되는 CdTe와 CuInSe₂와의 격자부정합 및 전자친화력의 차이를 줄일 수 있다. 특히, wurtzite 구조를 갖는 CdZnS

박막의 (002)면은 최근 광전 소자에 이용되고 있는 CuInSe₂ 뿐만 아니라 CuIn_yGa_{1-y}Se₂와 CuIn(S₂Se_{1-z})와 같은 quaternary chalcopyrite 반도체의 112)면과 전체 y, z 범위에서 격자불일치를 최소화 수 있다²⁾. 또한 CdS보다 큰 밴드갭(band gap)을 갖는 CdZnS 박막을 광투과층으로 사용함으로써 투과층 내에서의 빛의 흡수에 의한 손실을 줄일 수 있고, 그 결과 태양전지의 단락전류를 증가시킬 수 있다

이러한 다결정 CdZnS 박막을 제조하기 위해 진공 증착법(vacuum evaporation)^{3,4)}, spray pyrolysis⁵⁾, r.f. sputtering⁶⁾, 액성장법(solution growth)⁷⁾, electrodeposition⁸⁾ 등 같은 여러 방법들이 시도되었는데, 최근에는 Kuroanagi⁹⁾가 ion-beam deposition에 의해 CdZnS 박막 제조하고 zinc 조성에 따른 박막 특성을 보고하였으며, Dona¹⁰⁾와 Yamaguchi¹¹⁾등은 CBD(chemical bath deposition)법에 의한 CdZnS 박막 성장에 대해 보하였다.

한편, 태양전지의 창층(window layer)에 요구되는 특성으로는 가시광 영역에서의 높은 광투과와 낮은 비저항이지만, CdZnS 박막의 경우 제조방에 관

* : 성균관대학교 전기전자 및 컴퓨터공학과
(경기도 수원시 장안구 천천동 300, Fax : 0331-290-7159
E-mail : hylee@nature.skku.ac.kr)
1998년 11월 13일 접수, 1999년 2월 5일 심사완료

계없이 일반적으로 박막 내 zinc 조성이 가함에 따라 비저항은 급격히 커진다. 따라서 CdZnS 박막을 태양 전지의 창층으로 사용하기 위서는 의도적인 불순물 도핑(doping)에 의한 전기적광학적 특성 조절이 필요하다. 그러나 지금까지의 연구 결과들은 주로 CdZnS 박막 성장 및 그 특성에 대해서만 보고되고 있으며^{2,10)}, 불순물 도핑 등에 의한 박막의 전도도 향상에 대해서는 거의 보고되고 있지 않다. 또한 CBD법에 의해 성장시킨 CdZnS 박막의 경우 비저항을 감소시키기 위해 박막 성장시 불순물로 boric acid(H₃BO₃)를 첨가하여 보른 도핑된 CdZnS 박막을 제조하고 전기적 특성을 조사한 결과, 낮은 zinc 조성에서는 비저항이 크게 감소하였으나 박막 내 zinc 조성이 증가할수록 도핑하지 않은 시편에서와 유사하게 비저항이 급격히 커짐을 관찰할 수 있었다.

따라서 본 연구에서는 CdZnS 박막의 전기 전도도를 향상시키기 위해 보른 도핑 외에 CdZnS 박막 표면에 진공증착한 인듐(indium) 막의 열적 확산(thermal diffusion)에 의한 방법을 제안하였다. 이를 위해 먼저 박막의 대면적화 및 저가격화가 용이한 CBD법으로 CdZnS 박막을 제조하고, 그 위에 불순물 소스(source)로 사용될 인듐을 진공증착하여 인듐 막의 두께 및 열처리 온도에 따른 CdZnS 박막의 물성변화를 조사하였다.

2. 실험

CBD법에 의한 CdZnS 박막을 제조하기 위해 그림 1에 나타난 실험장치를 사용하였다. CdZnS 박막을 증착시킬 기관으로는 Corning 7059 유리를 세제액으로 세척한 후 질소 gun으로 건조하여 사용하였다. CdZnS 박막을 제조하기 위한 cadmium과 zinc, sulfur 이온 공급원으로 각각 cadmium acetate(Cd(CH₃COO)₂, Cd(Ac)₂), zinc acetate(Zn(CH₃COO)₂, Zn(Ac)₂), thiourea((NH₂)₂CS)를 사용하였고, complexing agent 및 pH 조절제로는 ammonia(NH₃)를 사용하였다. 또한 용액 내의 급격한 반응에 의한 많은 침전물 생성을 억제하기 위해 버퍼(buffer)로 ammonium acetate(NH₄CH₃COO, NH₄Ac)를 사용하였고, 보른 도핑 소스으로는 boric acid(H₃BO₃)를 사용하였다. CdZnS 박막을 성장시키기 위해 먼저 적당량의 D. I. water가 들어있는 반응용기에 세척된 기관을 지지시킨 후 impeller로 교반하면서 Zn(Ac)₂, Cd(Ac)₂, H₃BO₃, ammonia, NH₄Ac 순으로 반응용액을 첨가하였다. 이때 Cd(Ac)₂와 Zn(Ac)₂의 몰 비는 6:4로, H₃BO₃/CdAc₂의 몰 비는 10²로 조절하였다. 또한 반응용액 내에 Zn²⁺이온이 Cd²⁺이온보다 적게 생성되는 점을 고려하여 Zn²⁺이온의 생성을 촉진시키기 위해 Zn(Ac)₂는 반응온도인 75℃로 예열(preheating)하여 첨가하였으며, 반응속도를 증가시키기 위해 complexing agent인 ammonia의 양을 줄여 반응용액 내의 pH를 조절하였다. 반응용기 내의 온도는 반응조(reaction bath) 내에 설치된 heater를 이용하여 75℃로 조절한 후 마지막

으로 thiourea를 첨가하였다. 이때부터를 반응시간으로 정하였고, 40분간 반응시켜 약 3000Å 두께의 CdZnS 박막을 제조하였다.

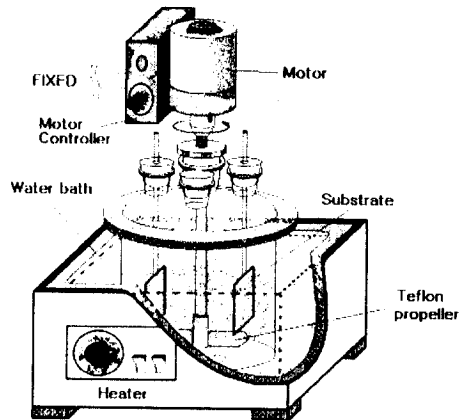


그림 1. CdZnS 박막제작을 위한 CBD 실험장치 개략도

Fig. 1. Schematic of the apparatus for chemical bath deposition of CdZnS films

한편, 불순물 소스로 사용될 인듐 막은 각각 100Å, 200Å, 400Å의 두께로 CdZnS 박막 위에 진공 증착하였고, 공기 중에서 150~550℃의 온도로 20분간 열처리하여 그 특성을 조사하였다.

제조한 CdZnS 박막 및 인듐 막의 두께는 α -step(Tencor 500 surface profiler)을 이용하여 측정하였으며, 결정구조를 조사하기 위해 X-선 회절 검사(Rigaku Co., Rotaflex Ru-200, Japan)를 하였다. 이 때 사용된 X-ray diffractometer는 Cutarget으로 파장 1.5405Å의 K α 선을 발생시키며, 관전압은 40kV, 전류는 300mA, 회절각 2θ 는 20°~70°, 주사속도는 6 deg/min으로 조절하여 측정하였다. 파장에 따른 박막의 광투과율은 UV-Visible spectrophotometer(Hitachi U-3100, Japan)를 이용하여 기관에 수직인 방향으로 광을 입사시켜 측정하였다. 이 때의 파장범위는 300~900nm으로 조절하였다. 제조한 박막의 암상태에서의 비저항은 4-probe 방법으로 측정하였다. 비저항 측정을 위한 전극으로는 인듐을 약 1000Å 정도 진공증착하였으며, 광상태에서의 비저항은 광원인 halogen lamp로부터 시편에 조사되는 빛의 세기를 photometer(Newport, 1815-C)를 이용하여 100mW/cm²로 조절한 후 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 2는 Corning 7059 유리 기판 위에 400Å의 두께로 진공증착된 인듐(indium) 박막의 열처리 온도에 따른 XRD patterns을 나타낸 것이다. 열처리 전 인듐 박막은 tetragonal의 (101), (002), (202)면에 대응하는 회절 peak이 $2\theta=32.9^\circ$, 36.2° , 69° 에서 관찰되었다. 공기 중에서 150℃의 온도로 열처리할 경우 인듐의 (002), (202)면에 해당하는 회절 peak이 사라지고, cubic phase In_2O_3 의 (222)면에 관련된 회절 peak이 나타났다. 따라서 증착된 인듐 박막은 150℃의 열처리 온도에서 산화가 시작됨을 알 수 있다. 열처리 온도가 250℃로 높아짐에 따라 In_2O_3 의 (222)면에 해당하는 peak의 세기가 증가하고, 인듐의 (101)면의 peak 세기가 감소함을 볼 수 있는데, 이러한 결과는 보다 높은 온도로 열처리할 경우 증착된 인듐의 산화가 더욱 가속됨을 보여준다. 한편, 250℃ 이상의 온도에서는 증착된 인듐이 산화되기 전에 완전히 재증발되어 어떠한 회절 peak도 관찰되지 않았다.

그림 3은 인듐을 100Å 두께로 증착한 후 150~550℃의 온도로 공기 중에서 20분간 열처리한 CdZnS 박막의 XRD patterns을 나타낸 것이다. 열처리 온도가 150℃인 경우 hexagonal phase의 (002)면에 대응하는 약한 peak이 관찰되나 metallic 인듐이나 In_2O_3 에 관련된 peak은 나타나지 않았다. 이는 증착된 인듐의 두께가 얇기 때문으로 생각된다. 열처리 온도가 증가함에 따라 (002)면의 peak 세기가 증가함을 관찰할 수 있는데, 따라서 열처리에 의해 결정성이 향상되고 이 면방향으로의 우선 방위가 증가함을 알 수 있다. 그러나 열처리 온

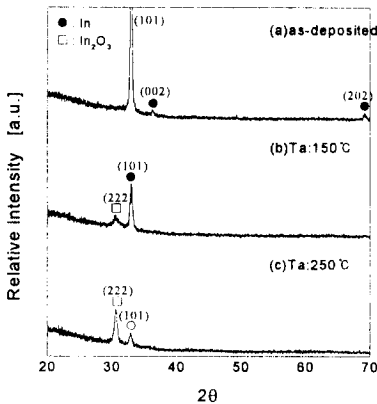


그림 2. 400Å의 두께로 진공증착된 인듐 박막의 열처리 온도에 따른 XRD patterns

Fig. 2. XRD patterns of vacuum evaporated indium films with thickness of 400Å as a function of the annealing temperature

도를 증가시켜도 In_2O_3 에 관련된 peak은 관찰되지 않았다. 그 이유는 증착된 인듐 두께가 얇을 뿐만 아니라 열처리시 CdZnS 박막 표면에 증착된 인듐의 대부분이 부분적으로 재증발되어 산화에 필요한 인듐의 양이 충분하지 못하기 때문으로 생각된다. 한편, 열처리 온도가 450℃인 경우 (002)면 peak의 세기가 감소하며, hexagonal의 (002)면 이외에 (110), (112)면에 해당하는 회절 peak이 나타난다. 이러한 결과는 (002)면방향으로의 우선 성장 방위의 감소와 제조된 CdZnS 박막이 (002)면 이외에 여러 면방향으로 성장되었음을 의미한다. 또한 CdO에 관련된 peak이 나타나는 것으로 보아 공기중의 산소와 반응하여 CdZnS 박막 표면에 CdO 막이 형성되었음을 알 수 있다. 550℃에서 열처리된 시편의 경우 CdZnS에 관련된 peaks들은 그 세기가 매우 약해지거나 없어지는 반면, CdO에 해당하는 peak의 세기가 현저해진다. 이러한 CdO에 관련된 peak 세기의 증가는 CdZnS 박막 표면에 산화가 더욱 활발하게 진행되어 표면에 형성된 CdO 층의 두께가 증가함을 의미한다.

그림 4는 400Å 두께로 인듐 증착된 CdZnS 박막의 열처리 온도에 따른 XRD patterns을 나타낸 것이다. 150℃에서 열처리한 시편의 경우 CdZnS의 hexagonal (002)면에 해당하는 매우 약한 peak이외에 인듐의 (101)면에 해당하는 peak이 관찰되었다. 따라서 CdZnS 박막 표면에 증착된 인듐은 유리기판 위에 증착된 인듐과는 달리 150℃의 열처리 온도에서 산화되지 않고 metallic한 상태로 남아있

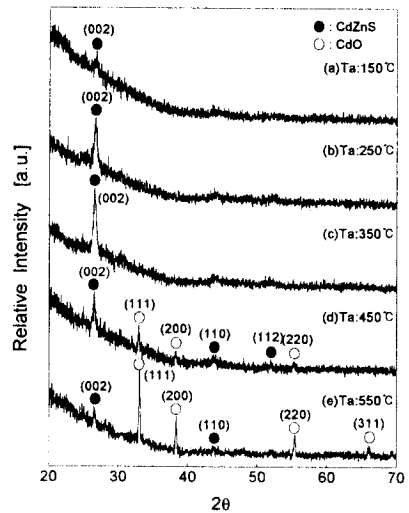


그림 3. 100Å의 두께로 인듐 증착된 CdZnS 박막의 열처리 온도에 따른 XRD patterns

Fig. 3. XRD patterns of CdZnS films coated with 100Å indium film and annealed at various temperatures

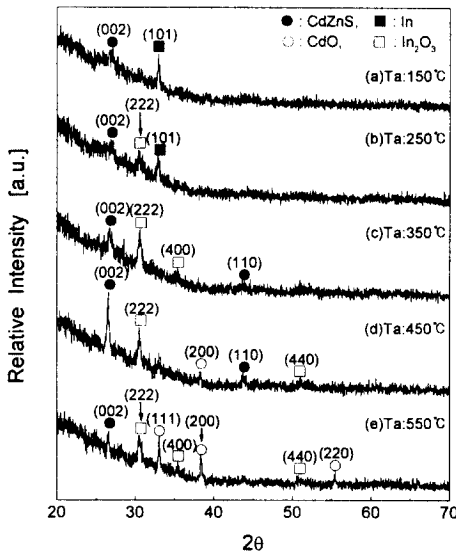


그림 4. 400 Å 두께로 인듐 증착된 CdZnS 박막의 열처리 온도에 따른 XRD patterns
 Fig. 4. XRD patterns of CdZnS films coated with 400 Å indium films and annealed at various temperatures

음을 알 수 있다. 250°C의 온도로 열처리되었을 때 인듐의 (101)면 peak 세기가 감소하고 In₂O₃의 (222)면에 해당하는 peak이 관찰되는데, 이것은 CdZnS 박막 표면에 증착된 인듐이 250°C의 온도에서 산화가 시작됨을 나타낸다. 350°C에서 열처리된 시편의 경우 인듐의 (101)면에 해당하는 peak이 사라지고, 그 대신 In₂O₃의 (400)면에 해당하는 peak이 나타나며, 또한 In₂O₃의 (222)면 peak의 세기도 증가함을 관찰할 수 있다. 이러한 결과로부터 CdZnS 박막 표면에 증착된 인듐 막이 250°C의 열처리 온도의 경우 부분적으로 metallic한 상태로 남아 있으나 350°C의 열처리 온도에서는 완전히 산화됨을 알 수 있다. 한편, 450°C에서 열처리된 시편의 XRD pattern의 경우 In₂O₃에 관련된 peak 이외에 CdO에 관련된 peak이 관찰된다. 또한 CdZnS에 해당하는 peak들의 세기는 열처리 온도가 증가함에 따라 커지는데, 특히 (002)면에 대응하는 peak 세기가 450°C의 열처리 온도에서 현저하게 증가함을 볼 수 있다. 이러한 (002)면 peak의 세기의 증가는 CdZnS의 재결정화에 의한 입자 크기의 증가 때문으로 생각된다. 550°C의 온도에서 열처리할 경우 CdZnS의 (002)면 peak 세기는 감소하고 보다 작은 열처리 온도에서 관찰되었던 (110)면에 해당하는 peak은 나타나지 않는다. 이러한 (002)면에 관련된 peak 세기의 감소는 열처리시 증발에 의한 재료 손실에 기인하는 것으로 생각된다. 또한 인듐을 100

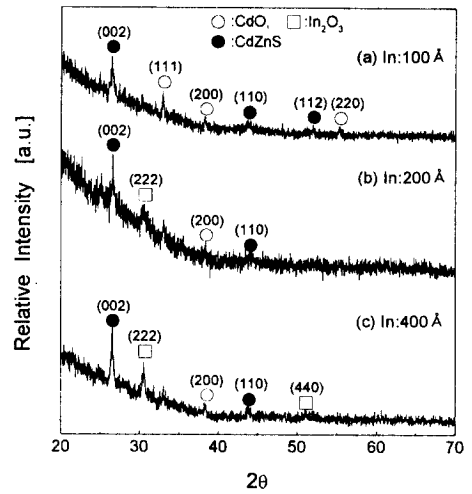


그림 5. 증착한 인듐 막 두께에 따른 CdZnS 박막의 XRD patterns
 Fig. 5. XRD patterns of CdZnS films annealed at 450°C with various indium films thickness

Å 증착한 경우와 유사하게 CdO의 (200)면 peak이 외에 (111), (220)면에 대응하는 peak이 나타나며, (200)면 peak의 세기도 커짐을 볼 수 있다. 그림 5는 두께를 달리하여 인듐 증착한 CdZnS 박막을 450°C의 온도로 열처리하였을 때의 XRD patterns을 나타낸 것이다. 인듐을 100 Å 증착한 경우 CdZnS와 CdO에 관련된 peak 이외에 In₂O₃에 해당하는 어떠한 회절 peak도 관찰되지 않았으나, 200 Å의 두께로 증착된 시편의 경우 In₂O₃의 (222)면에 해당하는 peak이 관찰되었다. 또한 증착된 인듐의 두께가 400 Å으로 두꺼워 질수록 In₂O₃에 관련된 보다 많은 peak들이 관찰되며, (222)면에 해당하는 peak의 세기도 증가함을 볼 수 있다. 이것은 증착된 인듐의 두께가 증가할수록 열처리시 인듐 막 표면에서의 산화가 더욱 활발하게 진행되어 보다 많은 In₂O₃가 생성됨을 의미한다. 따라서 이러한 결과로부터 CdZnS 박막 표면에 증착된 인듐의 산화에 의한 In₂O₃으로의 변환에 필요한 최소의 인듐 막 두께와 열처리 온도는 각각 200 Å과 350°C임을 알 수 있다. 그림 6은 100 Å 두께로 인듐 증착된 CdZnS 박막의 열처리 온도에 따른 광투과율을 나타낸 것이다. CdZnS 박막 표면의 인듐 증착에도 불구하고 열처리 온도에 관계없이 흡수단 이상의 파장영역에서 60% 이상의 광투과율을 나타내는데, 증착된 인듐 막의 두께가 매우 얇기 때문에 CdZnS 막의 광투과율에는

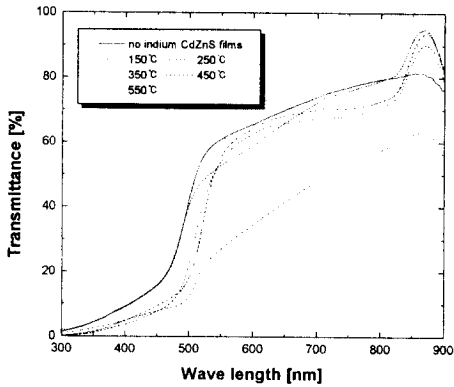


그림 6. CdZnS/In(100Å) 박막의 열처리 온도에 따른 광투과율
 Fig. 6. Optical transmittance of CdZnS/In(100 Å) films as a function of the annealing temperature

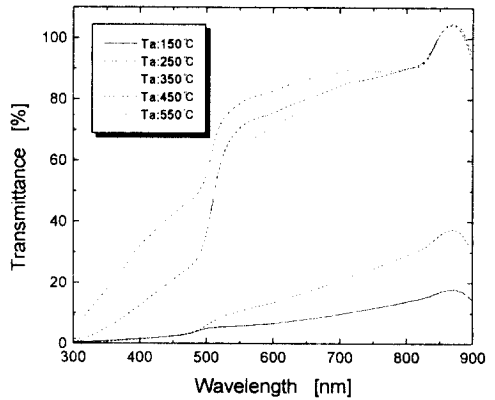


그림 7. CdZnS/In(400Å) 박막의 열처리 온도에 따른 광투과율
 Fig. 7. Optical transmittance of CdZnS/In(400 Å) films as a function of the annealing temperature

큰 영향을 미치지 못한 것으로 생각된다. 한편, 열처리 온도가 높아짐에 따라 흡수단 이상의 파장영역에서의 광투과율이 증가함을 관찰할 수 있다. 그러나 450°C 이상의 온도로 열처리된 시편의 광투과율은 감소하며, 특히 열처리 온도가 550°C인 경우 투과율의 감소가 현저해진다. 이러한 광투과율의 감소는 CdZnS의 (002)면의 우선 성장 방향의 감소에 기인하는 것으로 생각된다. 즉, 그림 3에서 볼 수 있듯이 450°C의 온도로 열처리할 경우 (002)면에 해당하는 peak의 세기가 감소하며, 특히 열처리 온도가 550°C인 경우 (002)면의 우선 방향은 없어진다.

그림 7은 인듐을 400Å의 두께로 증착한 후 150~550°C의 온도로 열처리한 CdZnS 박막의 광투과율을 나타낸 것이다. 열처리 온도가 150°C인 경우 그림 6의 인듐 막 두께가 100Å인 경우와는 달리 매우 낮은 광투과율을 나타낸다. 이것은 광투과율 측정시 CdZnS 박막 표면으로 입사되는 빛의 대부분이 metallic한 인듐 막 표면에서 반사되기 때문이다. 그러나 열처리 온도가 250°C로 증가함에 따라 그림 4의 XRD 결과에서 볼 수 있듯이 증착된 인듐의 일부가 산화되어 투명한 In₂O₃로 변환되고, 그 결과 광투과율은 증가한다. 열처리 온도를 350°C 이상으로 높이면 metallic한 인듐 막은 거의 대부분 투명한 In₂O₃ 막으로 변환되어 흡수단 이상의 파장영역에서 75% 이상의 높은 광투과율을 나타낸다. 따라서 인듐을 400Å 두께로 증착한 CdZnS 박막의 경우 태양 전지의 창층으로 사용하기 위해서는 350°C 이상의 온도에서 열처리가 필요함을 알 수 있다.

그림 8은 그림 6과 그림 7의 광투과율 곡선으로부터 구한 CdZnS 박막의 광학적 밴드갭을 증착된 인듐 막 두께 및 열처리 온도에 따라 나타낸 것이다. 인듐 막 두께가 100Å인 경우 열처리 온도가 증가함에 따라 CdZnS 박막의 밴드갭이 감소함을 관찰할

수 있다. XRD 및 광투과율 분석에서 알 수 있듯이 인듐 막의 두께가 100Å인 경우 증착된 인듐은 CdZnS 박막의 결정 구조 및 투과율 특성에 큰 영향을 미치지 못한다. 따라서 그림 8에서 관찰되는 광학적 밴드갭의 감소는 CdZnS 박막 내 입자 크기 증가에 따른 quantum size effect와 화학양론적 조성의 변화에 기인하는 것으로 생각된다. 한편, 증착된 인듐 막 두께가 200Å과 400Å인 경우 열처리 온도에 따른 밴드갭 의존성을 보이지 않으나 350°C 이상의 온도로 열처리된 시편의 경우 동일한 열처리 온도에서 증착된 인듐 두께가 증가할수록 광학적 밴드갭이 커지는 것을 볼 수 있다. 이것은 열처리시 CdZnS 박막 표면에 생성된 약 3.0eV의 밴드갭을 갖는 In₂O₃ 막의 영향 때문으로 생각된다.

그림 9는 증착된 인듐 막 두께 및 열처리 온도에 따른 CdZnS 박막의 암상태 비저항을 나타낸 것이다. 인듐 막 두께가 100Å인 경우 150°C에서 열처리한 시편의 비저항은 인듐을 증착하지 않은 시편의 비저항(2.4×10⁵ Ω-cm)과 비교해 볼 때 크게 감소하지 않았다. 한편, 열처리 온도가 높아짐에 따라 비저항은 점점 감소함을 볼 수 있으며, 특히 450°C의 온도로 열처리된 시편의 비저항은 크게 감소하여 약 10 Ω-cm 정도의 최소 값을 갖는다. 이러한 비저항의 큰 감소는 그림 3의 XRD 결과에서 볼 수 있듯이 열처리시 CdZnS 박막 표면에 형성된 CdO 때문으로 생각된다. 따라서 막 두께가 100Å인 경우 인듐을 CdZnS 박막의 비저항에 큰 영향을 미치지 못함을 알 수 있다. 인듐이 200Å의 두께로 증착된 경우 열처리 온도에 따른 비저항 변화 경향은 막 두께가 100Å인 경우와 비슷하나 전체 열처리 온도 범위에서 100Å일 때보다 작은 비저항 값을 갖는다. 이러한 결과는 증착된 인듐의 일부가 CdZnS 박막 내부로 확산되어 불순물로 작용하고 있음을 나타낸다. 막

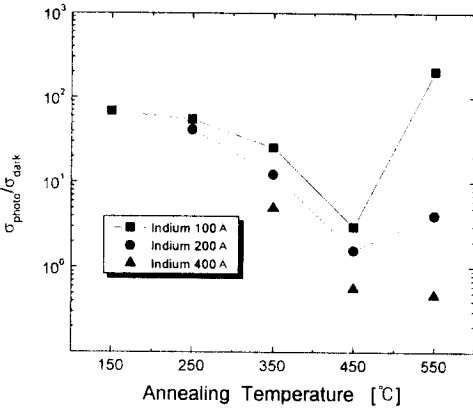


그림 8. 인듐 막 두께 및 열처리 온도에 따른 CdZnS 박막의 광학적 밴드갭

Fig. 8. Dependence of the optical band gap of CdZnS films on the indium film thickness and the annealing temperature

두께가 100 Å인 경우와는 달리 증착된 인듐이 CdZnS 막 내부로 확산할 수 있었던 것은 표면에 형성된 In₂O₃ 막 때문으로 생각된다. 즉, 증착된 인듐의 일부가 산화되어 표면에 In₂O₃ 막이 형성되고, 이 산화막은 metallic한 인듐이 재증발하는 것을 억제하는 역할을 하는 것으로 사료된다. 인듐 막의 두께가 400 Å인 경우 250°C 이하의 열처리 온도에서는 표면의 metallic 인듐으로 인해 본 연구에서 사용한 측정법으로는 비저항 측정이 불가능하였다. 그러나 350°C의 온도로 열처리한 시편은 증착된 인듐 막의 두께가 100 Å, 200 Å인 경우보다 훨씬 낮은 비저항 값을 나타내는데, 이것은 열처리에 의해 CdZnS 박막의 깊이 방향으로의 인듐 확산이 증가하기 때문으로 생각된다. 한편, 열처리 온도가 증가함에 따라 비저항은 점차 감소하여 450°C에서 약 0.3 Ω·cm로 가장 최소의 비저항 값을 나타내지만, 100 Å, 200 Å의 경우에서와 같은 큰 감소는 관찰되지 않았다. 이러한 열처리 온도 증가에 따른 비저항의 감소는 인듐 확산과 부분적인 CdZnS의 CdO로의 변환 때문으로 생각된다.

그림 10은 증착된 인듐 막 두께 및 열처리 온도에 따른 CdZnS 박막의 암전도도에 대한 광전도도의 비 ($\sigma_{photo}/\sigma_{dark}$)를 나타낸 것이다. 암전도도에 대한 광전도도 비는 인듐 막 두께가 100 Å인 경우 150°C의 열처리 온도에서는 약 70 정도이나 열처리 온도가 높아질수록 감소하여 450°C에서 약 3 정도의 최소 값을 가진다. 그러나 550°C로 열처리 온도가 높아지면 이러한 광전도도 비는 암상태 비저항의 증가와 더불어 커지는 경향을 나타내었다. 200 Å의 인듐 막 두께에서는 100 Å의 경우와 유사한 경향을 보이지만 전체 열처리 온도 범위에서 인듐 막 두께가 100 Å인 경우보다 작은 광전도도 비를 갖는다. 한편, 인듐을 400

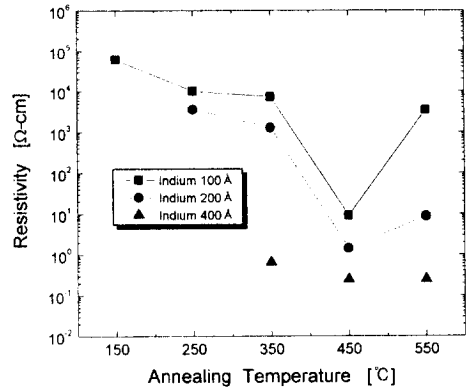


그림 9. 인듐 막 두께 및 열처리 온도에 따른 CdZnS 박막의 암상태 비저항

Fig. 9. Dependence of the dark resistivity of CdZnS films on the indium film thickness and the annealing temperature

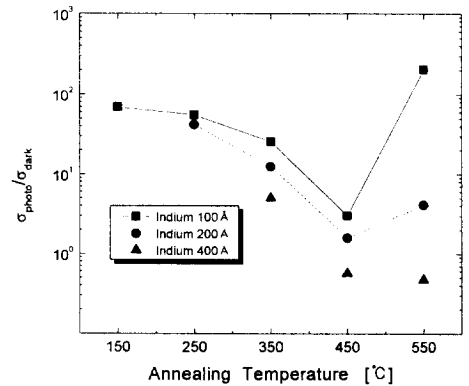


그림 10. 인듐 막 두께 및 열처리 온도에 따른 CdZnS 박막의 $\sigma_{photo}/\sigma_{dark}$ 비

Fig. 10. Dependence of the $\sigma_{photo}/\sigma_{dark}$ ratio of CdZnS films on the indium film thickness and the annealing temperature

Å의 두께로 증착한 경우 100 Å과 200 Å의 경우보다 현저하게 작은 광전도도 비를 보이며, 특히 450°C 이상의 온도로 열처리된 시편의 경우 광전도 특성을 잃어버린다. 이러한 결과는 인듐 도핑된 CdS 박막 특성에 대해 보고한 다른 연구 결과와 일치된다^{11,12}.

지금까지의 실험 결과로부터 증착된 인듐의 CdZnS 박막 내부로의 열적 확산은 그림 11에 나타낸 것과 같은 두 단계의 과정에 의해 이루어지는 것으로 보고되어지고 있다¹¹. 첫 번째 단계는 공기 중

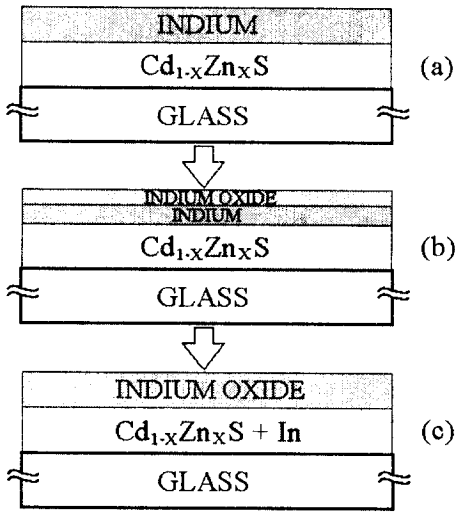


그림 11. 인듐의 열적 확산에 의한 CdZnS 박막의 도핑 기구

Fig. 11. Schematic diagram depicting the suggested doping mechanism of chemically deposited Cd_{1-x}Zn_xS films by thermal diffusion of indium : (a) as prepared ; (b) initial stage of heating at 350°C in air ; (c) after 20 minute heating at 350°C in air

에서의 열처리에 의해 CdZnS 박막 표면에 증착된 인듐 막의 일부가 얇은 In₂O₃ 막으로 변환되어 metallic한 인듐 층이 그 아래 남아 있도록 트랩(trap) 한다. CdZnS 박막 표면에 트랩된 인듐 층은 불순물 소스(source)로 작용하며, 표면의 산화층은 인듐이 바깥쪽으로 확산 또는 재증발되는 것을 막는 장벽으로 작용한다. 두 번째 단계는 약 350°C의 온도에서 CdZnS 박막을 열처리하는 동안 이루어지는데, 트랩된 metallic한 층으로부터 인듐은 결정입계를 통해 CdZnS 막의 깊이 방향으로 확산된다. CBD법에 의해 성장된 다결정 CdZnS 막의 구조적 inhomogeneity로 인해 인듐은 상대적으로 낮은 온도에서 입계를 따라 매우 급속하게 확산된다. 또한 CdZnS 박막의 매우 작은 입자 크기로 인해 입계 면적은 매우 크며, 따라서 이러한 경로를 통한 열적 확산이 주된 기구로 생각된다.

4. 결 론

이종접합 태양전지의 광투과층으로 널리 사용되는 CdS 박막 대신 이보다 밴드갭이 큰 CdZnS 박막으로 대체하기 위한 많은 연구가 이루어지고 있다. 그러나 CdZnS 박막의 많은 이점에도 불구하고 실제로

제작된 태양전지에서는 CdZnS 박막의 높은 비저항으로 인해 오히려 전지 효율이 저하되는 것으로 보고되고 있다. 본 연구에서는 CdZnS 박막의 전기 전도도를 향상시키기 위해 CBD법으로 제조한 CdZnS 박막 표면에 인듐을 진공증착하고, 이것의 열적 확산에 의해 인듐을 도핑하는 방법을 시도하였다.

XRD 및 광투과율 측정 결과 좋은 결정성과 높은 광투과율 및 광학적 밴드갭을 갖는 CdZnS 박막이 200Å 이상의 인듐 막 두께에 350°C 이상의 온도로 열처리한 시편에서 얻어짐을 알 수 있었다. 또한 동일한 온도로 열처리한 시편의 경우 비저항은 증착한 인듐 막의 두께가 증가할수록 크게 감소하여 400Å의 두께에서 약 0.3 Ω-cm로 가장 최소의 비저항 값을 나타내었다. 이러한 높은 광투과율 및 비저항의 큰 감소는 CdZnS 막 표면에 증착한 인듐이 열처리에 의해 투명한 In₂O₃ 막으로 변환되고, 이 산화막이 metallic한 인듐이 재증발하는 것을 억제하여 CdZnS 박막의 깊이 방향으로의 인듐 확산을 증가시키기 때문으로 생각된다.

따라서 인듐의 열적 확산에 의해 도핑된 CdZnS 박막을 태양전지의 창층으로 사용할 경우 큰 밴드갭과 향상된 전기 전도도로 인해 전지효율이 향상될 것으로 기대된다.

참 고 문 헌

1. T. L. Chu, and S. S. Chu, "Recent Progress in Thin-Film Cadmium Telluride Solar Cells", Prog. in Photovoltaics: Research and Applications, Vol. 1, pp. 31-42, 1993.
2. T. Yamaguchi, Y. Yamamoto, T. Tanaka, Y. Demizu, A. Yoshida, "(Cd,Zn)S thin films prepared by chemical bath deposition for photovoltaic devices", Thin Solid Films, Vol. 281-282, pp. 375-378, 1996.
3. L. C. Burton and T. L. Hench, "Zn_xCd_{1-x}S films for use in heterojunction solar cells", Appl. Phys. Lett., Vol. 29, No. 9, pp. 612-614, 1976.
4. 이재형, 이호열, 박용관, 신성호, 신재혁, 박광자, "Coevaporation에 의한 Cd_{1-x}Zn_xS 박막 제작 및 특성에 관한 연구", 대한전기학회 논문집, Vol. 47, No. 7, pp. 955-961, 1998.
5. O. P. Agnihotri and B. K. Gupta, "Cd_x1-xZn_xS Films for Low Cost Solar Cells", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 18, No. 2, pp. 317-320, 1979.
6. K. Yamaguchi and S. Sato, "Absorption Edges of RF Sputtered Zn_xCd_{1-x}S Films", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 23, No. 1, p. 126, 1984.
7. G. K. Padam, G. L. Malhotra, and S. U. M. Rao, "Studies on solution-grown

- thin films of $Zn_xCd_{1-x}S$ ", J. Appl. Phys., Vol. 63, No. 3, pp. 770-774, 1988.
8. G. C. Morris and R. Vanderveen, "Electrodeposited cadmium zinc sulfide films for solar cell", Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 26, pp. 217-228, 1992.
 9. A. Kuroyanagi, " $Zn_xCd_{1-x}S$ thin films grown by ion-beam deposition", Thin Solid Films, Vol. 249, pp. 91-94, 1994.
 10. J. M. Do a, J. Herrero, "Chemical bath codeposited CdS-ZnS film characterization", Thin Solid Films, Vol. 268, pp. 5-12, 1995.
 11. P. J. George, A. S nchez, P. K. Nair, and M. T. S. Nair, "Doping of Chemically deposited intrinsic CdS thin films to n type by thermal diffusion of indium", Appl. Phys. Lett., Vol. 66, No. 26, pp. 3624-3626, 1995.
 12. P. J. George, A. S nchez, P. K. Nair, and L. Huang, "Properties of chemically deposited CdS thin films converted to n-type by indium diffusion", J. Crystal Growth, Vol.158, pp. 53-60, 1996.