

보론 도핑된 CdS 박막의 물성에 미치는 열처리 효과

논문
12-3-11

Effects of Heat Treatment on Properties of Boron Doped CdS Films

이재형*, 이호열*, 박용관*, 신성호**, 신재혁**, 박광자**

(J. H. Lee*, H. Y. Lee*, Y. K. Park*, S. H. Shin**, J. H. Shin**, K. J. Park**)

Abstract

Effects of annealing temperature and atmosphere on properties of boron doped CdS films prepared by CBD(Chemical Bath Deposition) was investigated. Heat treatment in H₂ increases the grain size of films and improves the crystallinity. Also, the resistivity of H₂-annealed films was reduced. In case of annealing at 300℃ the resistivity of the film was 0.8Ω-cm. However, for N₂ and air atmosphere, the resistivity of CdS films was higher and the optical transmittance was lower than those of H₂-annealed films. This result suggests that annealing in hydrogen atmosphere is suitable for photovoltaic device application.

Key Words(중요용어) : Cadmium sulfide(CdS), CBD(Chemical Bath Deposition), Heat treatment(열처리), Solar Cell(태양전지), Window Layer(창층)

1. 서 론

박막형 CdTe, CuInSe₂ 태양전지의 창층(window layer)으로 가장 많이 사용되고 있는 CdS 박막은 진공증착법(vacuum evaporation)¹⁾, 스퍼터링(sputtering)²⁾, 전착법(electrodeposition)³⁾, CBD법(Chemical Bath Deposition)⁴⁾ 등에 의해 제조되고 있다. 이 가운데 무전해(electroless) 또는 용액성장법(solution growth technique)으로도 불리는 CBD법은 간편하고 경제적이며, 대면적화에 편리한 방법으로 CdS, CdSe, PbS와 같은 박막형 화합물 반도체를 만드는 방법으로써 오랫동안 알려져 왔다^{5,6)}. 최근에는 CBD법을 이용하여 제작된 CdS 박막을 CuInSe₂ 계 태양전지^{7,8)} 및 CdTe계 태양전지⁹⁾에 적용하여 높은 변환효율을 나타내고 있어 고효율 태양전지

제조에 있어 가장 좋은 방법으로 평가되고 있다.

CdS 박막의 물성은 제조 방법 및 증착 조건에 따라 크게 변화되지만, 일반적으로 여러 방법으로 제조된 다결정 CdS 박막은 열처리 전 작은 입자 크기와 많은 결함을 갖는다. 따라서 CdS 박막의 입자 크기를 향상시키고, 결함들을 제거하기 위하여 열처리 공정을 거치게 된다. CdS 박막의 열처리는 산소의 흡착이나 박막 내부의 산소를 제거하고, 전기 전도도를 향상시키기 위해 보통 N₂, H₂ 등과 같은 불활성 가스 분위기에서 이루어진다¹²⁻¹⁴⁾. 결정입계에 흡착된 산소는 전도대 아래 0.9eV에 위치한 trapping 중심을 생성시켜 캐리어 농도를 감소시키고, 동시에 입계에서의 산란이 증가하여 이동도가 감소된다²⁾.

본 연구에서는 태양전지의 창층으로 사용될 CdS 박막의 열처리 조건을 최적화하기 위해 보론 도핑된 CdS 박막을 CBD법으로 제작하고, 열처리 온도 및 분위기에 따른 구조적, 전기적, 광학적 특성들을 고찰하였다.

2. 실험 방법

CdS 박막을 증착시킬 기관으로는 Corning

* : 성균관대학교 전기전자 및 컴퓨터공학부 신소재연구실
(440-746 : 경기도 수원시 장안구 천천동 300, Fax :
0331-290-717 E-mail : hylee@nature.skku.ac.kr)

** : 국립기술품질원 무기공학과

1998년 11월 13일 접수, 1999년 2월 20일 심사완료

7059 유리를 세제액으로 세척한 후 질소 gun으로 건조하여 사용하였다. 보론 도핑된 CdS 박막을 제조하기 위한 cadmium과 sulfur 이온 공급원으로 각각 cadmium acetate($Cd(CH_3COO)_2$, $Cd(Ac)_2$), thiourea($(NH_2)_2CS$)를 사용하였고, complexing agent 및 pH 조절제로는 ammonia(NH_3)를 사용하였다. 또한 용액 내의 급격한 반응에 의한 많은 침전물 생성을 억제하기 위해 버퍼(buffer)로 ammonium acetate(NH_4CH_3COO , NH_4Ac)를 사용하였고, 보론 도핑 소스(source)로는 boric acid(H_3BO_3)를 사용하였다. CdS 박막을 성장시키기 위해 먼저 적당량의 D. I. water가 들어 있는 반응용기에 세척된 기판을 지지시킨 후 impeller로 교반하면서 $Cd(Ac)_2$, H_3BO_3 , ammonia, NH_4Ac 순으로 반응용액을 첨가하였다. 이때 $Cd(Ac)_2$ /thiourea의 비와 NH_4Ac 의 농도는 각각 0.025/0.025M, 0.1M으로 고정시키고, pH 11인 일정조건에서 $H_3BO_3/CdAc_2$ 의 물비를 0.01로 고정하였다. 반응용기 내의 온도는 내부에 설치된 heater를 이용하여 75℃로 조절한 후 마지막으로 thiourea를 첨가하였다. 이때부터를 반응시간으로 정하였고, 40분간 반응시켜 약 2000Å 두께의 CdS 박막을 제조하였다. 한편, 보론 도핑된 CdS 박막의 열처리 조건에 따른 특성을 조사하기 위해 수소 및 질소분위기, 공기 중에서 300~500℃의 온도로 20분간 열처리하였다.

제조한 CdS 박막의 두께는 surface profiler (Tencor 500 surface profiler)를 이용하여 측정하였으며, 결정구조를 조사하기 위해 X-선 회절 검사(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 따른 광투과율은 UVVisible spectrophotometer(UNICAM, Philips, U.S.A.)를 이용하여 기판에 수직한 방향으로 광을 입사시켜 측정하였다. 이때의 파장범위는 300~900nm로 하였다. CdS 박막의 비저항은 인들을 약 1000Å 정도 진공증착하고, 150℃에서 5분간 열처리하여 ohmic contact을 형성시킨 후 4-probe법을 이용하여 측정하였다. 또한 광상태에서의 비저항은 광원인 halogen lamp로부터 시편에 조사되는 빛의 세기를 photometer(Newport, 1815-C)를 이용

하여 100mW/cm²로 조절한 후 측정하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

그림 1은 보론 도핑된 CdS 박막을 수소 분위기에서 300~500℃의 온도로 20분간 열처리한 시편의 XRD pattern을 나타낸 것이다. 수소 분위기에서 열처리한 CdS 박막은 열처리 전과 비교해 볼 때 결정구조상의 큰 변화 없이 모든 열처리온도에서 hexagonal의 (002), (110), (112)면 또는 cubic 구조의 (111), (220), (311)면에 대응하는 peak을 관찰할 수 있으며, (002)면 또는 (111)면으로의 우선 방위를 가지고 성장했음을 알 수 있다. 그림 2는 XRD 결과로부터 계산된 보론 도핑된 CdS 박막의 격자상수를 열처리 온도에 따라 나타낸 것이다. 열처리 전 격자상수는 $a=3.853\text{Å}$, $c=6.235\text{Å}$ 이었으나, 열처리에 의해 증가하여 단결정 CdS의 격자상수($a_0=4.136\text{Å}$, $c_0=6.713\text{Å}$) 값에 가까워짐을 알 수 있다. 이러한 결과로부터 열처리에 의해 박막 내에 작용하는 응력(stress)이 감소하고, 결정성이 향상됨을 알 수 있다. 열처리 온도에 따른 격자상수의 변화를 살펴보면 300℃의 열처리 온도의 경우 $a=4.193\text{Å}$, $c=6.846\text{Å}$ 이었으나 열처리 온도가 증가함에 따라 격자상수는 감소하여 단결정의 격자상수 값보다 작아짐을 관찰할 수 있다. 그러나 열처리 온도가 500℃인 경우 격자상수는 다시 증가함을 볼 수 있다. 이러한 격자상수의 변화는 박막에 작용하는 응력(stress)의 변화를 의미하는데, 열처리 온도가 300℃인 경우 (002) 면간거리는 3.423Å로서 단결정 CdS의 면간거리인 3.36Å보다 큰 값을 가지나 열처리 온도가 증가함에 따라 (002) 면간거리는 감소하여 단결정 CdS의 경우보다 작게 된다. 따라서 열처리 온도가 300℃인 경우 (002)면 방향으로의 인장응력(tensile stress)을 받게 되나 그 이상의 열처리 온도에서는 이러한 잔류응력(residual stress)이 압축응력(compress stress)으로 변화됨을 알 수 있다.

그림 3은 분위기를 달리하여 400℃의 온도로 열처리한 시편의 XRD pattern을 나타낸 것이다. 질소 분위기에서 열처리한 시편의 경우 (002), (110), (112)면 이외에 열처리하지 않은 시편과 수소 분위기에서 열처리한 시편에서 관찰되지 않았던 hexagonal phase의 (100), (101), (102), (103), (200), (201)면에 대응하는 peak이 나타남을 볼 수 있다. 또한 (002)면에 대응하는 peak

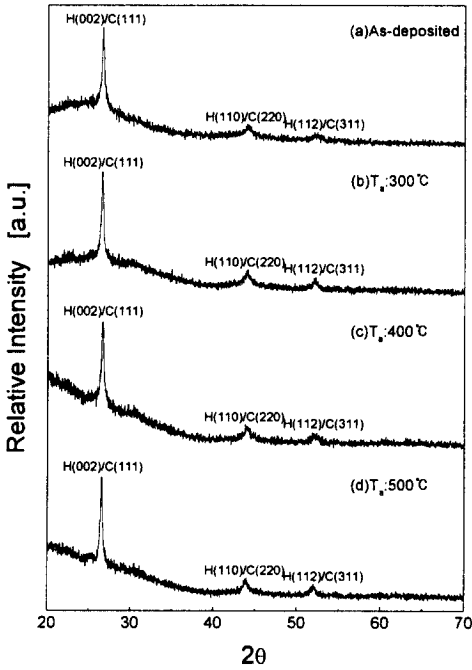


그림 1. 보론 도핑된 CdS 박막의 열처리온도에 따른 X-선 회절 결과

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of boron doped CdS films annealed in H₂ atmosphere at various temperatures

의 세기가 상대적으로 급격히 감소하고, 다른 면들의 peak 세기가 증가되는데, 특히 열처리 전과 수소 분위기에서는 관측되지 않았던 (100), (101)면 peak이 증가함을 볼 수 있다. 따라서 질소 분위기에서 열처리한 시편의 경우 열처리 전과 수소 분위기에서 관찰되던 (002)면으로의 우선방위는 없어지고, 여러 면으로 결정성장이 이루어짐을 알 수 있다. 공기 중에서 열처리한 CdS 박막의 XRD pattern의 경우 (002)면으로의 우선성장 방향성은 유지하지만 (002)면에 해당하는 peak 세기가 감소하고, 상대적으로 다른 결정면의 peak 세기가 증가하여 (002)면으로의 우선방위가 감소함을 알 수 있다. 또한 그림에서 볼 수 있듯이 CdS 이외에 CdO에 관련된 peak이 관찰되는데, 이것은 CdS와 공기중의 산소와 반응하여 박막 표면에 CdO가 형성되었음을 나타낸다. 특히 기판에 수직하게 성장한 CdS와는 달리 CdO의 경우 cubic phase의 (111)면으로의 우선 방향성을 갖는 것으로 보아 기

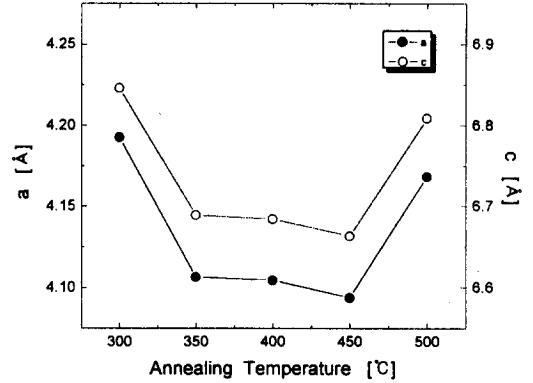


그림 2. 보론 도핑된 CdS 박막의 열처리온도에 따른 격자상수

Fig. 2. Effect of the annealing temperature on lattice constant of boron doped CdS films

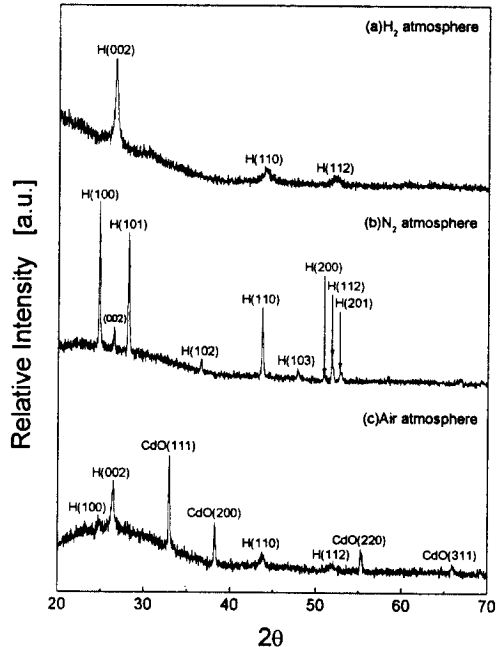


그림 3. 보론 도핑된 CdS 박막의 열처리 분위기에 따른 X-선 회절 결과

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of boron doped CdS films annealed in different atmosphere at 400 °C

판에 평행하게 성장했음을 알 수 있다. 이러한 결과로부터 열처리 분위기에 따른 결정방위 변화의 mechanism은 확실히 알 수 없으나 열처리 분위기가 박막의 결정성장 방위에 영향을 미침을 알 수 있다.

그림 4는 수소 분위기에서 열처리한 CdS 박막의 열처리 온도에 따른 SEM 분석 결과이다. 그림 4의 (a)는 열처리 전의 미세구조이고, (b)~(d)는 300에서 500℃의 온도로 열처리된 시편의 미세구조이다. 그림에서 볼 수 있듯이 열처리 전 박막 표면에 많이 보이는 CdS particle들이 열처리에 의해 제거됨을 알 수 있다. 열처리에 따른 표면의 미세구조는 큰 변화 없이 열처리 전 약 0.1μm 정도의 입자 크기를 지나 열처리에 의해 0.2~0.3μm의 크기로 증가함을 알 수 있다. 그러나 열처리 온도 증가에 따른 입자 크기의 증가는 관찰되지 않았다. 태양전지의 창층으로 사용되는 CdS 박막의 입자 크기와 표면 morphology는 후에 증착되는 CdTe 나 CuInSe₂ 박막의 미세구조 및 입자 크기를 결정할 뿐만 아니라 계면에서의 계면 상태(interface state)를 결정하는 중요한 요인이 된다. 따라서 CdS 박막의 입자 크기가 클수록 결정립계의 수가 줄어들어 광흡수층 내에서 생성된 캐리어 재결합 중심이 되는 계면 상태의 수가 감소하여 태양전지

의 효율 향상에 도움을 줄 것으로 생각된다.

그림 5는 분위기를 달리하여 400℃의 온도로 열처리한 시편의 미세구조를 나타낸 것이다. 열처리 온도를 변화시킨 경우와는 달리 미세구조에 큰 변화가 있음을 볼 수 있다. 먼저 공기 중에서 열처리한 시편의 경우 표면에 기판과 평행하게 길쭉한 모양으로 성장된 CdO로 보이는 입자들이 관찰되는데, 이러한 박막 표면의 CdO 입자들의 존재와 이들의 결정성장 방향은 XRD 결과에서도 확인할 수 있었다. 또한 CdS로 생각되는 granular 형태의 입자들이 CdO 입자들 사이로 관찰되는데, 이들의 크기는 그림 5 (a)의 열처리 전의 시편에서와 거의 비슷함을 알 수 있다. 따라서 CdS 박막을 공기 중에서 열처리할 경우 박막 내 입자 크기는 거의 커지지 않으며, CdS 박막 표면에 기판과 평행한 방향으로 성장된 CdO층이 형성됨을 알 수 있다. 한편 질소 분위기에서 열처리한 시편의 경우 공기 중에서 열처리한 시편과 같이 표면에 CdO 층이 형성되지는 않으나 서로 다른 모양과 크기를 갖는 입자들이 관찰되며, 입자 크기는 열처리 전과 같거나 오히려 작아짐을 볼 수 있다. 또한 박막 표면에 미세한 void가 관찰되는데, 이러한 void들은 열처리에 의해 박막 내 존재하던 CdS 미립자들이 열처리에 의해 증발되어 발생한 것으로 생각된다. 그러나 수소

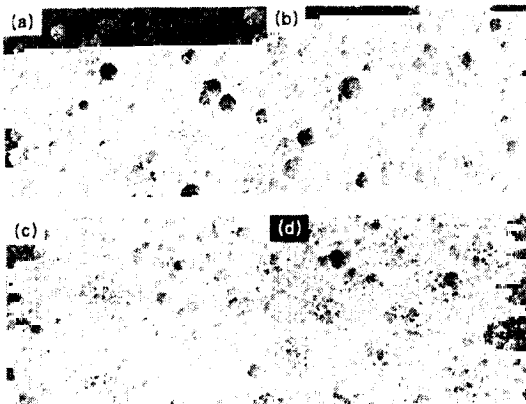


그림 4. 보론 도핑된 CdS 박막의 열처리 온도에 따른 미세구조 : (a) as-deposited, (b) T_a : 300℃, (c) T_a : 400℃, (d) T_a : 500℃

Fig. 4. SEM micrographs of boron doped CdS films annealed in H₂ atmosphere at various temperatures : (a) as-deposited, (b) T_a : 300℃, (c) T_a : 400℃, (d) T_a : 500℃

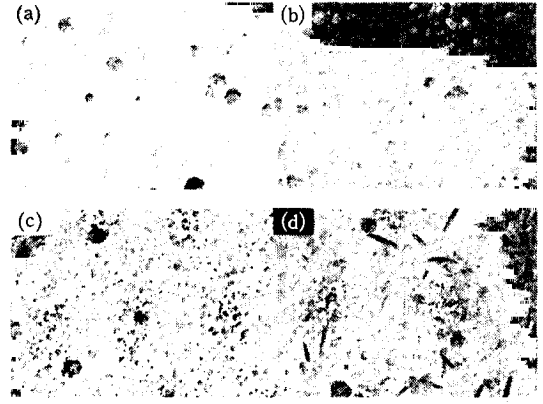


그림 5. 보론 도핑된 CdS 박막의 열처리 분위기에 따른 미세구조 : (a) as-deposited, (b) in H₂, (c) in N₂, (d) in air

Fig. 5. SEM micrograph of boron doped CdS films annealed at 400℃ in different atmosphere : (a) as-deposited, (b) in H₂, (c) in N₂, (d) in air

분위기에서의 열처리는 이러한 CdS 막의 증발을 억제하고 결정성장을 촉진하여 입자 크기의 증가 및 결정성의 향상에 도움을 주는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과로부터 질소 분위기 및 공기 중에서의 열처리는 태양전지의 광투과층으로 사용될 CdS 막에는 적합치 않으며, 수소 분위기에서의 열처리가 가장 적합한 것으로 생각된다.

그림 6은 보론 도핑된 CdS 박막의 열처리 온도 및 분위기에 따른 비저항을 나타낸 것이다. 열처리 전 보론 도핑된 CdS막은 약 2 Ω-cm 정도의 비저항 값을 가지나, 수소 분위기에서 300℃의 온도로 열처리된 시편의 경우 비저항이 0.8 Ω-cm로 감소하였다. Martíil 등²⁾은 sputtering에 의해 CdS 박막을 제조하고, 열처리 분위기 및 온도에 따른 전기적 특성을 조사한 결과, 여러 열처리 분위기에서 200℃의 온도로 열처리된 시편의 비저항이 열처리 전 시편의 두께와 비저항에 관계없이 100배 정도 감소하며, 열처리 시간을 20분 이상 길게 하여도 비저항이나 mobility에는 효과가 없음을 관찰하였다. 이들은 이러한 비저항의 감소 및 이동도와 캐리어 농도의 증가를 열처리에 의한 박막으로부터의 산소 desorption에 의한 것으로 설명하였다. 즉, 결정 입계에 흡착된 산소는 전도대 아래 0.9eV에 위치한 전자에 대한 trapping center로 작용하여¹⁰⁾ 캐

리어 농도를 감소시키고, 동시에 산란(scattering)을 촉진시켜 이동도를 감소시킨다고 보고하였다. 그러나 본 연구에서 관찰되는 열처리에 의한 비저항의 감소는 앞서 보고된 정도의 큰 감소는 아니므로 S² vacancies의 형성이나 결정입계로부터의 산소 desorption 때문이 아니라 XRD 및 SEM 분석에서 확인할 수 있듯이 열처리에 의해 박막의 결정성이 향상되고, 입자 크기가 증가하기 때문으로 생각된다. 한편, 열처리 온도를 증가시킬 때 비저항이 점차 커져 열처리 전의 시편보다 높은 비저항을 가지며, 500℃의 경우 750 Ω-cm 정도의 값을 갖는다. 열처리 온도에 따른 비저항의 증가는 결정구조나 표면구조의 변화가 관찰되지 않았으므로 앞서 언급한 결정성의 향상이나 입자 크기의 증가 때문은 아닌 것으로 생각된다. Chung¹¹⁾은 CBD법에 의해 제조된 CdS 박막을 수소 분위기에서 열처리한 결과 비저항이 크게 증가함을 관찰하였고, 이것의 원인으로 기판에 증착된 CdS 막의 입계가 불안정하여 열처리 후 입계들이 분리되면서 측정되는 비저항이 높게 나타나기 때문으로 보고하였다. 그러나 그림 4의 SEM 분석 결과에서도 볼 수 있듯이 열처리 온도 증가에 따른 입계의 분리는 관찰되지 않았으므로 열처리 온도에 따른 비저항의 증가를 열처리에 따른 입계의 분리로 설명할 수 없다. 일반적으로 II-VI족 박막의 전기 전도도는 박막 내 화학양론적 조성에 의해 크게 영향을 받으므로¹²⁾ 그림 6에서 관찰되는 비저항의 증가는 박막의 화학양론적 조성변화에 원인이 있는 것으로 생각된다. 즉, 열처리 온도가 증가함에 따라 박막 내 과잉(excess) Cd의 양이 감소하여 화학양론적 조성에 접근하고, 그 결과 캐리어의 농도가 감소하기 때문으로 생각된다. 이러한 화학양론적 조성 변화를 확인하기 위해 열처리한 CdS 박막을 EDS에 의해 성분분석을 하였고, 그 결과를 표 1에 나타내었다. 일반적으로 여러 가지 방법으로 제조된 CdS 박막은 과잉 Cd의 형태를 나타내는 것으로 보고되고 있으며, 본 연구에서 제조한 CdS 박막의 EDS 분석결과도 열처리 온도 및 분위기에 관계없이 과잉 Cd가 관찰되었다. 또한 표 1에서 볼 수 있듯이 열처리 온도에 따라 박막 내 과잉 Cd의 양이 감소함을 관찰할 수 있다. 한편, 질소 분위기의 경우 300℃의 열처리 온도에서 약 200 Ω-cm의 비저항 값을 가져 열처리 전의 경우보다 높은 비저항을 나타내었다. 또한 열처리 온도가 높아짐에 따라 수소 분위기와 유사하게 비저항이 점점 증가하지만, 열처리 온도에 관계없이 수소 분

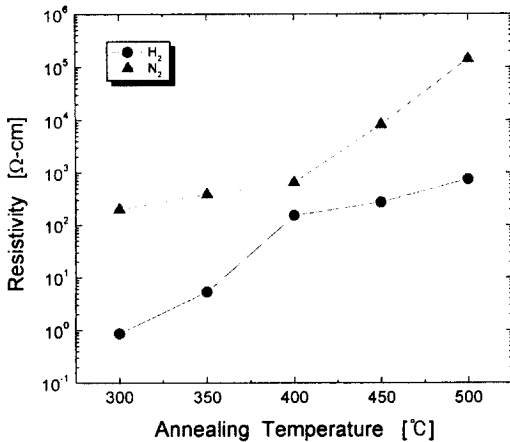


그림 6. 보론 도핑된 CdS 박막의 열처리 온도 및 분위기에 따른 비저항

Fig. 6. Dark resistivity of boron doped CdS films annealed in different atmosphere and at the various annealing temperatures for 20min

보른 도핑된 CdS 박막의 물성에 미치는 열처리 효과.....이재형, 이호열, 박용관, 신성호, 신재혁, 박광자

위기에서보다 10~100배 높은 비저항 값을 가짐을 알 수 있다. 열처리 분위기에 따른 비저항의 변화를 살펴보면 400℃의 온도로 열처리된 시편의 경우 수소 분위기에서는 약 150 Ω-cm 정도의 비저항 값을 가지나, 질소 분위기와 공기중의 경우 각각 650 Ω-cm, 355 Ω-cm으로 수소 분위기의 경우보다 큰 값을 가지며, 질소 분위기에서 열처리된 시편이 공기 중에서 열처리된 시편보다 높은 비저항을 갖는다. 그림 5와 표 2의 SEM 및 EDS 분석 결과에서 볼 수 있듯이 질소 분위기에서 열처리된 시편의 경우 수소 분위기에서보다 작은 입자 크기 및 pin hole 등이 존재하고, 열처리에 의해 cadmium이 증발하여 박막 내 Cd의 양이 수소 분위기에서보다 감소하여 비저항이 커진다. 공기중의 경우 입자 크기가 수소 분위기에서보다 작으나, 박막 표면에 CdO 층이 형성되고 열처리에 의해 증발되는 cadmium의 양이 줄어들게 되어 CdS 박막 내 Cd의 양이 질소 분위기의 경우보다 많아진다. 그 결과 수소 분위기의 경우보다는 비저항이 커지지만 질소 분위기보다 비저항이 작아진다. 따라서 이러한 열처리 분위기에 따른 비저항의 변화는 박막의 표면구조 및 화학양론적 조성 변화에 기인하는 것으로 생각된다.

그림 7은 수소 분위기 및 질소 분위기에서 열처리된 보른 도핑된 CdS 박막의 암전도도에 대한 광전도도 비를 열처리 온도에 따라 나타낸 것이다. 300℃의 온도로 열처리된 시편의 경우 열처리 분위기에 관계없이 열처리전보다 작은 광전도도 비를 갖는다. 그러나 열처리 온도가 증가함에 따라 이들 값은 점점 커지며, 전체 열처리 온도범위에서 질소 분위기에서 열처리한 시편이 수소 분위기의 경우보다 높은 광전도도 비를 가짐을 알 수 있다. 400℃

의 온도에서 분위기를 달리하여 열처리된 시편의 경우 수소 분위기에서는 암전도도에 대한 광전도도 비가 약 4정도였으나, 질소 분위기에서 열처리된 시편의 경우 11정도로서 수소 분위기보다 큰 광전도도 비를 갖는다. 특히 공기 중에서 열처리된 시편은 수소 분위기와 질소 분위기에서보다 훨씬 큰 580정도의 높은 광전도도 비를 나타낸다.

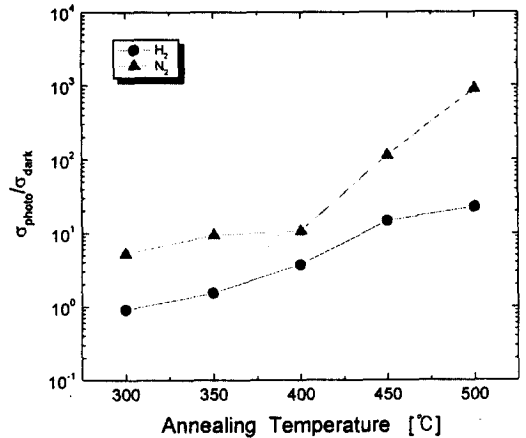


그림 7. 보른 도핑된 CdS 박막의 열처리 온도 및 분위기에 따른 암전도도에 대한 광전도도 비

Fig. 7. Dark and photoconductivity ratio of boron doped CdS films annealed in different atmosphere and at the various annealing temperatures for 20min

표 1. EDS에 의한 수소 분위기에서 열처리된 CdS 박막의 열처리 온도에 따른 성분분석

Table 1. EDS analysis of boron doped CdS films annealed in H₂ atmosphere at various annealing temperatures

annealing temperature [°C]	EDS [atom%]	
	Cd	S
as-deposited	53.38	46.62
300	52.66	47.34
400	50.98	49.02
500	50.78	49.22

표 2. EDS에 의한 보른 도핑된 CdS 박막의 열처리 분위기에 따른 성분분석

Table 2. EDS analysis of boron doped CdS films annealed in different atmosphere at 400°C

annealing atmosphere	EDS [atom%]	
	Cd	S
H ₂	50.98	49.02
N ₂	50.35	49.65
air	50.76	49.24

그림 8은 분위기를 달리하여 400℃의 온도로 열처리한 보론 도핑된 CdS 박막의 광투과율을 나타낸 것이다. 질소 분위기에서 열처리된 시편의 경우 수소 분위기의 경우와 유사한 광투과 특성을 나타내나 흡수단이 수소 분위기에서 열처리된 시편보다 덜 가파르고, 흡수단 부근 및 장파장 영역에서의 투과율이 감소한다. 또한 공기 중에서 열처리된 시편은 흡수단 이상의 파장영역에서 수소 분위기와 질소 분위기에서보다 낮은 광투과율을 나타내며, 흡수단이 단파장 쪽으로 이동함을 알 수 있다. 이러한 흡수단의 이동은 광학적 밴드갭(optical band gap)의 증가를 의미하는데, 광투과율 곡선으로부터 계산된 밴드갭은 수소 분위기와 질소 분위기에서는 각각 2.25eV와 2.23eV이나 공기중의 경우 2.44eV로 증가한다. 이러한 밴드갭의 증가는 CdS 박막표면에 형성된 CdO층 때문으로 생각된다.

정성의 향상 및 입자 크기의 증가로 인해 비저항이 감소하고, 흡수단 이상의 파장영역에서 광투과율이 향상되었다. 그러나 열처리 온도가 높아짐에 따라 박막 내 과잉 Cd 양이 감소하여 비저항은 오히려 급격히 증가하였다. 질소 분위기에서 열처리한 시편은 여러 면으로 결정성장이 이루어지며, 입자 크기는 열처리 전과 같거나 오히려 작아졌다. 또한 비저항은 박막의 표면 구조 및 화학양론적 조성 변화로 인해 수소 분위기의 경우보다 높게 나타났다. 공기 중에서 열처리한 경우 입자 크기는 열처리 전과 거의 유사하며, CdS 박막 표면에 기판과 평행한 방향으로 CdO층이 형성되었다.

이러한 결과들로부터 질소 분위기 및 공기 중에서의 열처리는 태양전지의 창층으로 사용될 CdS 막에는 적합치 않으며, 수소 분위기에서 400℃ 이하의 온도로 열처리할 때 보다 높은 변환효율의 태양전지를 제작할 수 있을 것으로 생각된다.

감사의 글

ISRC-97-E-3029과제 연구비에 의해 수행되었습니다.

참고 문헌

1. A. Ashour, N. El-Kadry, S. A. Mahmoud, "On the Electrical and Optical Properties of CdS Films Thermally Deposited by a Modified Source", *Thin Solid Films*, Vol. 269, pp. 117-120, 1995.
2. I. Márttil, G. González-Díaz and F. Sánchez-Quesada, "Heat Treatment of rf Sputtered CdS Films for Solar Cell Applications", *Solar Energy Materials*, Vol. 12, pp. 345-352, 1985.
3. G. Sasikala, R. Dhanasekaran, C. Subramanian, "Electrodeposition and Optical Characterization of CdS Thin Films on ITO-coated Glass", *Thin Solid Films*, Vol. 302, pp. 71-76, 1997.
4. Neelcanth G. Dhere "Solution-grown CdS layers for polycrystalline thin film solar cells", 23rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference, pp. 566-571, 1993.

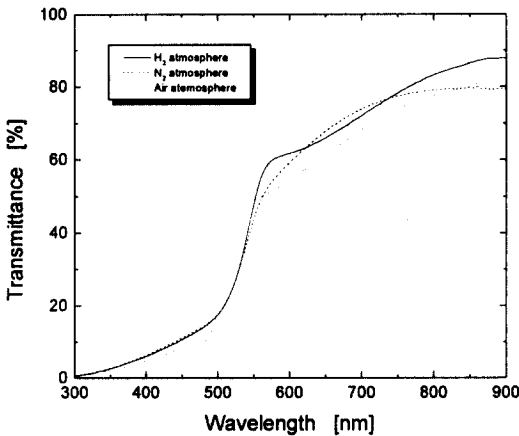


그림 8. 보론 도핑된 CdS 박막의 열처리 분위기에 따른 광투과율

Fig. 8. Transmittance of boron doped CdS films annealed in different atmosphere at 400℃ for 20min

4. 결 론

CBD법으로 제조한 보론 도핑된 CdS 박막의 열처리 조건을 최적화하기 위해 열처리 온도 및 열처리 분위기에 따른 특성을 조사하였다.

수소 분위기에서 열처리한 CdS 박막의 경우 결

5. G. A. Kitaev, S. G. Mokrushin, and A. A. Uritskaya, *Colloid J. USSR*, Vol. 27, p. 38, 1965.
6. G. A. Kitaev and T. S. Terekhova, *Russian J. Inorg. Chem.*, Vol. 15, p. 25, 1970.
7. L. Stolt, M. Bodegard, J. Hedstrom, J. Kessler, M. Ruckh, K. O. Velthaus, and H. W. Schock, *Proc. 11th European Photovoltaic Solar Energy Conf.*, 1992.
8. W. E. Devaney, W. S. Chen, J. M. Stewart, and R. A. Mickelsen, *IEEE Trans. Electron Devices*, ED-37, p. 42, 1990.
9. J. Britt and C. Ferekides, "Thin-film CdS/CdTe Solar Cell with 15.8% Efficiency", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 62, No. 22, 1993.
10. F. B. Micheletti and P. Mark, *J. Appl. Phys.*, Vol. 39, p. 5274, 1968.
11. G. Y. Chung, "A Study on the Fabrication and Characterization of CdS and CdTe Thin Films for TCO/CdS/CdTe Thin Film Solar Cells", Ph. D. thesis, Kaist, 1995.
12. G. Martínez, J. L. Martínez, and A. Zehe, "Improvements on the Electrical Resistivity of Chemical Bath Deposited CdS Films by Laser Annealing", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 40, No. 12, pp. 1031-1033, 1982.
13. R. L. Call, N. K. Jaber, K. Seshan, and J. R. Whyte, "Structural and Electronic Properties of Three Aqueous-Deposited Films : CdS, CdO, ZnO, for Semiconductor and Photovoltaic Applications", *Solar Energy Materials*, Vol. 2, pp. 373-380, 1980.
14. W. J. Danaher, L. E. Lyons, and G. C. Morris, "Some Properties of Thin Films of Chemically Deposited Cadmium Sulfide", *Solar Energy Materials*, Vol. 12, pp. 137-148, 1985.