creative commons
COMMONS DEED

저작자표시-비영리-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

[UCI]I804:24011-200000256728

2012年 2月 博士學位論文 박막 도핑에 의한 태양광 소자의 광기전력 특성 金 喆 準

2012年 2月

博士學位論文

박막 도핑에 의한 태양광 소자의 광기전력 특성

朝鮮大學校 大學院

電氣工學科

金 喆 準

박막 도핑에 의한 태양광 소자의 광기전력 특성

Photovoltaic Characteristics in Solar Cell by Doping into Thin Film

2012年　2月 24日

朝鮮大學校 大學院

電氣工學科

金　　喆　　準

박막 도핑에 의한 태양광 소자의 광기전력 특성

指導敎授　李 愚 宣

이 論文을 工學博士學位 申請論文으로 提出함.

2011年 10月

朝鮮大學校 大學院

電氣工學科

金　　喆　　準

金喆準의 博士學位 論文을 認准함

委 員 長　朝鮮大學校 敎授　吳 金 坤　印

委　　員　朝鮮大學校 敎授　白 亨 來　印

委　　員　朝鮮大學校 敎授　曺 錦 培　印

委　　員　朝鮮大學校 敎授　崔 孝 祥　印

委　　員　朝鮮大學校 敎授　李 愚 宣　印

2011年　12月

朝鮮大學校 大學院

목 차

ABSTRACT

I. 서 론 ····· 1
A. 연구의 필요성 ····· 1
B. 연구의 배경 ····· 4
C. 연구 목적 ····· 7

II. 박막 태양전지 ····· 8
A. 태양전지 ····· 8
1. 태양전지 동작원리 및 구조 ····· 8
2. 광기전력 효과 ····· 14
3. 태양전지 기술 분류 ····· 22
B. 박막 태양전지 ····· 27
1. 실리콘 박막 태양전지 ····· 28
2. CIGS 박막 태양전지 ····· 32
3. CdTe 박막 태양전지 ····· 37

III. CdTe 박막 증착 및 도핑 공정 ····· 40
A. 스퍼터링 공정 ····· 40
B. 레이저확산 도핑 공정 ····· 43

IV. 실험 ····· 45
A. 박막 증착 공정 ····· 46
1. CdTe 박막 ····· 46
2. Ag 및 Al 박막 ····· 49
B. 측정 및 분석 공정 ····· 50
1. 두께 측정 ····· 50
2. CdTe 박막의 결정학적 특성 ····· 53

3. 오제이분광분석기 분석을 통한 CdTe 박막의 도핑 정도 분석 ····· 54
4. CdTe 박막의 광 특성 ····· 57
5. CdTe 박막의 전기 특성 ····· 58

C. 이온교환법을 통한 CdTe 박막의 Ag 도핑 ····· 59
D. 레이저확산법을 통한 CdTe 박막의 Ag 도핑 ····· 74
E. 레이저확산법에 의한 CdTe 박막의 Al 도핑 ····· 90

V. 결 론 ····· 106

참고문헌 ····· 109

LIST OF TABLES

Table 1 Process Parameters of CdTe Sputtering ····· 46
Table 2 Process Parameters of Ag / Al Sputtering ····· 49

LIST OF FIGURES

Fig. 1 Photovoltaic Effect ····· 9
Fig. 2 Fundamentals of Solar Cell ····· 9
Fig. 3 Equivalent Circuit for a Solar Cell ····· 12
Fig. 4 Solar Cell Characteristics: (a) I-V Characteristics
of Solar Cell in the Dark and Illuminated
and (b) Maximum Power Rectangle ····· 12
Fig. 5 Basic Structure of Solar Cell: (a) cross-sectional structure
and (b) structure diagram ····· 13
Fig. 6 Absorption Coefficien (α) vs. Photon Energy ($h\nu$)
for Materials used in Solar Cells ····· 15
Fig. 7 Photovoltaic Effect ····· 15
Fig. 8 Built-in Electric Field in p-n Junction ····· 18
Fig. 9 Band Diagram under Illumination Showing the Direction
of Motion of Minority Carriers by Built-in Field ····· 18
Fig. 10 Current-Voltage Curve of a p-n Junction Solar Cell
(a) in the Dark and (b) under Illumination ····· 21
Fig. 11 Generation Classification of Solar Cells ····· 23
Fig. 12 Classification of Solar Cells according to the Materials
of Absorption Layer ····· 24
Fig. 13 Absorption Coefficient of Absorption Layer Materials
for Solar Cells ····· 25
Fig. 14 Cross-sectional SEM Image of Silicon Thin Film Solar Cell ··· 29
Fig. 15 Abosorption Spectrum of Amorphous Silicon and μc-Si ····· 29
Fig. 16 Crystalline Volume Fraction of Silicon Thin Film Material ··· 30
Fig. 17 Basic Structure of CIGS Thin Film Solar Cell ····· 33
Fig. 18 Two-step Process for CIGS Thin Film ····· 36

Fig. 19 Structure of CdTe Thin Film Solar Cell ····· 39
Fig. 20 Structure of RF-Magnetron Sputtering ····· 42
Fig. 21 He-Ne Laser Equipment ····· 43
Fig. 22 Fundamental Principle and Basic Schematic of He-Ne Laser ··· 44
Fig. 23 Structure of CdTe/CdS Heterojunctioned
Thin Film Solar Cells ····· 47
Fig. 24 Sputtering Equipment ····· 48
Fig. 25 Range Measured by Ellipsometry ····· 51
Fig. 26 Photograph and Principle of Ellipsometry Measurement ····· 52
Fig. 27 XRD Equipment ····· 53
Fig. 28 AES (Auger electron spectroscopy) Equipment ····· 54
Fig. 29 Schematic and Structure of AES ····· 54
Fig. 30 UV-Visible Spectrophotometer Equipment ····· 57
Fig. 31 Hall Effect Measurement System ····· 58
Fig. 32 (a) Average Absorbance(300-800nm)
as Ag Concentration at 15℃. ····· 62
Fig. 32 (b) Sheet Resistance and Carrier Concentration
as Ag Concentration at 15℃. ····· 63
Fig. 33 Average Absorbance as Temperature
at 0.01% and 0.3%(300-800nm) ····· 64
Fig. 34 Sheet Resistance as Temperature at 0.01% and 0.3% ····· 65
Fig. 35 Carrier Concentration as Temperature at 0.01% and 0.3% ····· 69
Fig. 36 (a) AES Depth Profile of Non-doping CdTe Thin Film ····· 70
Fig. 36 (b) AES Depth Profile of CdTe Thin Film Doped
with 0.3% and 15℃ Process Condition ····· 71
Fig. 36 (b) AES Depth Profile of CdTe Thin Film Doped
with 0.3% and 75℃ Process Condition ····· 72
Fig. 37 Optical Transmittance of the CdTe Thin Films
As-annealed and Doped with Ag by He-Ne Laser Exposure
as a Function of the Exposure Time
over a Wider Wavelength Range ····· 78

Fig. 37 Optical Transmittance of the CdTe Thin Films
in the Range of 400 - 800 nm As-annealed and Doped
with Ag by He-Ne Laser Exposure
as a Function of the Exposure Time ····· 79
Fig. 39 Absorption Coefficient of the CdTe Thin Films
As-annealed and Doped with Ag by He-Ne Laser
Exposure as a Function of the Exposure Time ····· 80
Fig. 40 Average Absorbance of the CdTe Thin Films
As-annealed and Doped with Ag
by He-Ne Laser Exposure as a Function
of the Exposure Time in the Range of 400 - 800 nm ····· 81
Fig. 41 Carrier Concentration of the CdTe Thin Films
As-annealed and Doped with Ag by He-Ne Laser
Exposure as a Function of the Exposure Time ····· 84
Fig. 42 Resistivity of the CdTe Thin Films
As-annealed and Doped with Ag by He-Ne Laser
Exposure as a Function of the Exposure Time ····· 85
Fig. 43 Mobility of the CdTe Thin Films
As-annealed and Doped with Ag by He-Ne Laser
Exposure as a Function of the Exposure Time ····· 86
Fig. 44 (a) AES Depth Profile Analysis of Ag-doped
CdTe Thin Films for He-Ne Laser
Exposure Time of 1 minute ····· 88
Fig. 44 (b) AES Depth Profile Analysis of Ag-doped
CdTe Thin Films for He-Ne Laser
Exposure Time of 15 minutes ····· 89
Fig. 45 (a) AES Depth Profile Analysis of Al-doped
CdTe Thin Films with Different He-Ne Laser
Exposure Times of 1 minute ····· 93
Fig. 45 (b) AES Depth Profile Analysis of Al-doped

CdTe Thin Films with Different He-Ne Laser
Exposure Times of 3 minutes ····· 94
Fig. 45 (c) AES Depth Profile Analysis of Al-doped
CdTe Thin Films with Different He-Ne Laser
Exposure Times of 10 minutes ····· 95
Fig. 46 Optical Transmittance of the CdTe Thin Films
in the Range of 400 - 800 nm As-annealed and Doped
with Al by He-Ne Laser Exposure
as a Function of the Exposure Time ····· 97
Fig. 47 Optical Transmittance of the CdTe Thin Films
over a Wider Wavelength Range As-annealed and Doped
with Al by He-Ne Laser Exposure
as a Function of the Exposure Time ····· 98
Fig. 48 Absorption Coefficient of the CdTe Thin Tilms
As-annealed and Doped with Al by He-Ne Laser
Exposure as a Function of the Exposure Time ····· 100
Fig. 49 Average Absorbance of the CdTe Thin Films
in the Range of 400 - 800 nm with the Same Changes ····· 101
Fig. 50 Carrier Concentration of the CdTe Thin Films
As-annealed and Doped with Al by He-Ne Laser
Exposure as a Function of the Exposure Time ····· 104
Fig. 51 Resistivity of the CdTe Thin Films
As-annealed and Doped with Al by He-Ne Laser
Exposure as a Function of the Exposure Time ····· 105

ABSTRACT

Photovoltaic Characteristics in Solar Cell by Doping into Thin Film

Kim, Cheol-Joon
Advisor : Prof. Lee, Woo-Sun, Ph. D.
Department of Electrical Engineering,
Graduate School of Chosun University

Cadmium telluride (CdTe) thin-film solar cell technology is well known that it can theoretically improve its conversion efficiency and manufacturing costs compared to the conventional silicon solar cell technology, due to its optical band gap energy (about 1.45eV) for solar energy absorption, high light absorption capability and low cost requirements for producing solar cells. Although the prior studies obtained the high light absorption, CdTe thin film solar cell has not been come up to the sufficient efficiency yet. The maximum efficiency of a CdTe thin film solar cell still remains just 16.5% despite its excellent absorption coefficient; i.e., the electrical properties of CdTe thin film, including the resistivity, must be improved to enhance the energy conversion efficiency. The electrical properties of CdTe thin films are essentially determined by the doping process; so, doping method was selected for the improvement of the electrical characteristics in CdTe solar cells. Some elements including Cu, Ag, Cd and Te were

generally used for the *p*-dopant as substitutional acceptors in CdTe thin film. First, the sputtering-deposited CdTe thin film was immersed in $AgNO_3$ solution for ion exchange method to dope Ag ions. The effects of immersion temperature and Ag-concentration were investigated on the optical properties and electrical characteristics of CdTe thin film by using Auger electron spectroscopy (AES) depth-profile, UV-visible spectrophotometer, and a Hall effect measurement system. The best optical and electrical characteristics were sucessfully obtained by Ag doping at high temperature and concentration. The larger and more uniform diffusion of Ag ions made increase of the Ag ion density in CdTe thin film to decrease the series resistance as well as mede the faster diffusion of light by the metal ions to enhance the light absorption.

Second, Ag was doped by using helium-neon (He-Ne) laser (632.8 nm) exposure into sputtering-deposited *p*-type CdTe thin films. The resistivity of the Ag-doped CdTe thin films was reduced from 2.97×10^{4} Ω-cm to the order of 5.16×10^{-2} Ω-cm. The carrier concentration of CdTe thin films had increased to $1.6\times10^{18}cm^{-3}$after a 15-minute exposure to the He-Ne laser. The average absorbance value of CdTe thin films was improved from 1.81 to 3.01 by the doping of Ag due to impurity-scattering. These improved properties should contribute to the efficiency of the photovoltaic effect of the photogenerated charged carriers. The methodology in this study is very simple and effective to dope a multilayered thin film solar cell with a relatively short process time, no wet-process, and selective treatment.

Laser-induced doping method was chosen to dope Al as a donor into CdTe thin films to perform the selective and controllable doping process for the multilayer structured photovoltaic devices. laser-induced doping of Al used He-Ne laser exposure into the sputtering-deposited *p*-type CdTe thin

films after annealed at 400 ^{o}C for 1hour. The AES depth profile showed the better doping uniformity in the longer exposure time of He-Ne laser in doping process. The conductivity of CdTe thin films was changed from *p*-type to *n*-typeonce the doping of Al was performed. The optical band gap energy of CdTe thin films decreased from 1.451 eV to 1.418 eV after 10 minutes of the Al doping. The average absorbance value of the CdTe thin films improved from 1.58 to 1.72 by doping with Al due to impurity-scattering via the doped Al atoms in the CdTe thin films. The resistivity of the Al-doped CdTe thin films was reduced significantly from the order of 10^{4} Ω-cm to the order of 10^{-6} Ω-cm at only 1 minute of exposure. The carrier concentration of the CdTe thin films increased to a maximum value of 1.2×10^{21} cm^{-3}after a 10-minutes exposure to the He-Ne laser. The laser-induced doping of Al into CdTe thin films is very simple and effective to dope a multilayered thin film solar cell with a relatively short process time, no wet-process, and selective treatment to control the conductivity type, optical band gap energy, absorbance, carrier concentration, and resistivity of the thin films.

I. 서 론

A. 연구의 필요성

산업의 고도화에 의해 에너지의 수요가 폭증하게 되고, 화석 연료의 소비량은 급격하게 증가하였으며, 화석 연료의 소비 급증으로 야기되어지는 사회 문제 및 환경 문제 등이 심각하게 대두되고 있다.[1] 특히 화석 연료의 유한성에 기인한 차세대 에너지 자원에 대한 연구 및 개발이 시급히 요구되어지고 있다.

최근 에너지 자원의 주된 연구테마는 친환경, 저비용으로 요약할 수 있으며, 이를 위해 태양광, 바이오, 연료전지, 태양열 등의 신재생에너지에 관한 연구가 활발히 진행 중이다. 이 중 태양전지를 이용하여 광기전력 효과를 통해 태양광을 전기 에너지로 변환시켜주는 태양광 발전은 현재 가장 실용화에 근접한 신재생에너지이다.

태양 에너지는 무한정하며, 무공해 및 저비용 대체 에너지원으로서 주목을 받고 있다. 태양광은 가장 풍부하며 공해가 전혀 발생하지 않는 청정 에너지원으로써 지구에 공급되는 총 태양광에너지는 초당 약 12만 테라와트(120×10^{15}W)에 이른다.[2,3] 이는 인류가 사용하는 총 에너지의 10,000배에 달하는 양이다.

하지만 현재 태양광 발전은 높은 발전 비용이라는 문제점을 안고 있다. 특히 태양 전지는 태양광 에너지를 직접 전기 에너지로 변환시켜주는 광전 소자로서 구조적으로 단순하고 제조 공정도 비교적 간단하지만, 실용화의 비용 측면에서는 총 비용의 40%를 상회하는 중요 구성 요소이다.[4] 태양 전지의 실용화를 위해서는 단위 면적 당 발전 효율을 증가시키는 문제와 단위 면적 당 제조 단가를 감소시키는 두 가지 경제성 문제를 해결하여야만 환경 친화적 에너지원으로서의 활용이 가능할 것이다.

따라서 현재 높은 효율로 가장 많은 생산량을 가지고 있는 실리콘 태양전지를 대체하기 위하여 CdTe, CIGS 등의 화합물 흡광층을 이용한 태양전지 연구가 활발히 진행 중에 있다. 기존 실리콘 태양전지는 모듈 원가의 50~60%가 실리콘 잉곳 성장과 웨이퍼링에 소요된다.[5] 따라서 기판 제조 단가를 크게 낮추어야 하는 요구에 부흥하는 박막 태양 전지에 대한 관심이 집중되고 있고, 기술 개발을 통한

효율 증가를 이룰 수 있다면 기존 실리콘 기반 태양전지를 대체할 수 있을 것으로 평가되고 있다.

박막 태양전지는 실리콘 태양전지가 100㎛ 이상의 막을 증착해야 하는 반면에 수 ㎛의 박막을 태양전지 광흡수층으로 이용함으로써 원소재 소모가 극히 적으며, 기존 반도체 제조 공정을 적용하기 때문에 연속 공정이 가능하다.[4] 또한 박막 태양전지는 실리콘 태양전지에 비해 에너지 회수기간이 절반 정도로 짧고, 상대적으로 쉽게 대면적화 할 수 있는 장점을 가지고 있다.[2] 하지만 차세대 태양광 발전 기술인 박막형 태양전지 분야는 전 세계적으로 아직 산업화 초기 단계이기 때문에 기술 개발을 통하여 산업화를 앞당길 필요성이 강력히 요구되고 있다.

현재 박막 태양전지의 재료로 비정질실리콘(a-Si), 다결정실리콘(p-Si), I-III-VI_2족 화합물인 CIGS($CuInGaSe_2$), II-VI족 화합물인 카드뮴텔룰라이드(CdTe) 및 염료감응형 태양 전지 등에 대한 연구가 폭넓게 진행되고 있다.[6-8] 이 중에 CIGS와 CdTe는 직접 천이형 에너지 밴드갭을 가지고 있고, 광흡수 계수가 $1x10^5cm^{-1}$로 반도체 중에서 가장 높아서 수 ㎛ 이하의 박막으로 고효율의 태양전지 제조가 가능하고, 또한 장기적으로 전기 광학적 안정성이 매우 우수한 특성을 지니고 있다.[8,9]

특히 CdTe 박막 태양 전지는 1㎛ 내외의 두께로도 가시광의 99% 이상을 흡수하는 높은 광 흡수율을 가지고 있고, 다결정 박막 형태로 제작되며 비정질 실리콘 및 CIGS와 함께 가장 실용 가능성이 높은 박막 태양 전지로 평가받고 있다.[9,10] CdTe 태양 전지는 비정질 실리콘 태양 전지에 비해서는 에너지 변환 효율이 높고 안정성이 우수하며, CIGS 태양 전지에 비해서는 대량 생산이 용이하다는 장점을 갖추고 있다. 또한 에너지 변환에 가장 적합한 1.45 eV의 밴드갭 에너지를 가지고 있으며, $1\times10^5cm^{-1}$의 높은 광흡수계수로 인하여 수 ㎛만으로도 충분한 양의 빛을 흡수할 수 있는 장점을 가지고 있다.[9]

하지만 높은 광흡수계수에 비해 CdTe 태양전지는 소면적, 대면적 모두 이론적으로 도달할 수 있는 최고 효율에 미치지 못하고 있기 때문에 CdTe 박막의 특성을 개선하기 위한 표면 균일도 향상, 증착 공정 조건 개선 및 도핑 등에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.[11,12]

그 중에서 도핑 방법은 CdTe 박막의 광, 전기적 특성을 개선시키기 위해 구리(Cu), 은(Ag), 알루미늄(Al) 등의 물질들을 박막 내로 확산시켜 CdTe 박막의 특성을 향상시키는 것이다.[13,14] 그러나 Cu는 수백 ℃의 높은 온도에서만 높은 용해성과 열확산성을 보여주는 문제점을 가지고 있기 때문에 도핑에의 어려움이 있고, 도핑 이후에도 확산에 의한 태양 전지 소자의 특성을 열화시키는 단점이 있다.[11,15]

따라서 CdTe 박막의 유력한 도핑 물질인 Ag 및 Al을 다양한 방법의 공정으로 수행하여 최적의 공정 조건을 확립하고, Ag 및 Al 도핑에 따른 CdTe 박막의 전기적 · 광학적 특성을 확보하고 최적 도핑 조건을 분석하여, CdTe 박막 태양전지 소자의 개발 및 최적화가 시급히 요구되고 있다.

B. 연구의 배경

대체에너지 기술로서의 태양광발전 기술은 각 나라에서 정부 주도의 중장기 계획 수립 등 적극적인 보급 정책과 기술 개발의 성과로 경제성이 향상되고 있으며, 그 시장은 고속 성장하고 있고 국내의 경우에 2004년 약 200억원 시장이 2008년에는 약 1300억원 시장으로 급성장 중이다.[7] 전 세계적으로는 2000년 당시에 277MW에 불과하던 생산 용량 총합이 Shell사의 보고에 의하면 2060년까지 수 GW의 전력 생산 용량 총합을 보일 것으로 예상된다.[16,17] 현재 태양 전지 시장은 복잡한 제조 공정과 높은 가격에도 불구하고 실리콘을 이용한 태양 전지가 전체 생산량의 99%를 차지하고 있다. 실리콘은 간접 천이형 에너지 밴드갭을 가지고 있고, 광 흡수율이 낮아서 태양광 발전의 이상적인 물질은 아니라고 알려져 있다.[16] 따라서 경제성 향상을 위해서 수백 μm 두께의 기존 실리콘 태양 전지의 효율을 상회할 수 있는 태양 전지 재료 및 제조 공정의 개선을 통한 저가의 고효율 및 고신뢰도 박막 태양 전지의 개발 연구에 관심이 집중되고 있다.[7]

최근에는 박막 태양 전지의 재료로 a-Si, p-Si, CIGS, CdTe 및 염료감응형 태양 전지 등에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히 CdTe는 직접 천이형 에너지 밴드갭을 가지고 있고, 광흡수 계수가 $1x10^5 cm^{-1}$로 반도체 중에서 가장 높아서 수 μm 이하의 박막으로 고효율의 태양 전지 제조가 가능하고, 또한 장기적으로 전기 광학적 안정성이 매우 우수하며, 1μm 내외의 두께로도 가시광의 99% 이상을 흡수할 정도로 광 흡수율이 높고, 다결정 박막 형태로 제작되어 실용 가능성이 높은 박막 태양 전지로 평가받고 있다.[6-9]

CdTe 태양 전지는 비정질 실리콘 태양 전지에 비해서는 에너지 변환 효율이 높고 안정성이 우수하며, CIGS 태양 전지에 비해서는 대량 생산이 용이하다는 장점을 갖추고 있다.[9] 기존 실리콘 태양 전지의 낮은 광 흡수율, 복잡한 제조 공정, 고비용임에도 불구하고 오래도록 반도체 제조 기술에 의해서 연구되어온 실리콘을 활용한 태양 전지 기술이 보편적이다. 하지만 태양 전지의 실용화를 위해서는 저비용 및 높은 광 흡수율을 가지는 II-VI족 화합물 반도체 태양 전지 박막에 대한 연구가 반드시 필요하다.

현재 대표적인 II-VI족 태양 전지 박막인 CdTe의 경우에 높은 광흡수율과

대량 생산의 용이성 등의 장점이 있음에도 결정질 실리콘 태양 전지에 비해서 에너지 변환 효율이 낮은 치명적인 단점이 있다. 현재 CdTe를 이용한 태양 전지는 최고 16.4%의 변환 효율을 보이고 있으며, 대면적의 모듈에서는 10% 내외의 효율을 나타내고 있다.[8,10] 이론적으로 CdTe의 에너지 변환 효율은 27% 정도로 태양 전지 재료 중에 최고 수준을 나타낸다.[18] 연구를 통한 에너지 변환 효율 개선의 여지가 충분히 남아 있으며, 상기 이상적인 에너지 변환 효율에 근접한 결과를 확보하였을 경우에 기존 실리콘 태양 전지를 대체할 수 있을 것으로 기대한다. 따라서 CdTe 박막의 제조 및 후처리 기술 등을 통하여 에너지 변환 효율을 향상시키는 연구가 시급한 상황이다.

CdTe 박막의 제작 방법으로는 스크린 프린팅법(Screen Printing), 스프레이법(Spraying), 전해석출법(Electrodeposition), 스퍼터링법(Sputtering), 근접승화법(Close-Spaced Sublimation) 등이 있다.[6,10] 특히 스퍼터링법은 박막 제조에 있어서 성분 제어가 용이하고 박막 제조의 속도가 빠르기 때문에 양산화에 적합하며, 증착 온도를 낮출 수 있는 장점이 있다.[5,10] 그러나 스퍼터링법을 활용한 CdTe/CdS 태양 전지 박막에 관한 연구는 매우 적어서, 국외의 경우에는 11%의 에너지 변환 효율을 보고한 것이 유일한 정도이고,[19] 국내의 경우에는 1997년에 국립품질원 박광자 박사 연구그룹에서 5%의 에너지 변환 효율을 보고하였고,[18] 2005년에 성균관대 이준신 교수 연구그룹에서 스퍼터링 압력에 따른 CdTe 박막의 특성에 관한 연구를 진행하였으나 에너지 변환 효율에 대해서는 특별한 언급이 없었다.[10] 군산대 이재형 교수는 스퍼터링 전력을 변수로 하여 CdS 박막의 구조적, 광학적 물성에 대한 연구를 수행한 바가 있으나 역시 에너지 변환 효율에 대해서는 언급이 없었다.[20]

기존 태양전지 소자의 변환 효율은 1991년 증발법을 이용하여 14.2%의 효율을 얻었고, 1993년에 근접승화법으로 15.8%, 1997년에 근접승화법으로 각각 15.0%와 16.0%의 효율을 얻은 바가 있다. 1999년에는 근접승화법으로 15.3% 및 원자층적층성장에피택시(ALE, Atomic Layer Epitaxy)법으로 14.0%를 확보하였다. 2001년에는 근접승화법으로 CdTe 박막을 증착하여 16.4%의 최고 변환 효율을 확보하였다고 보고되었다. 이와 같이 주로 근접승화법을 활용하여 CdTe

박막을 증착하여 우수한 변환효율을 확보하는 것을 확인할 수 있다.

대면적 모듈의 경우에는 1991년 증발법을 이용하여 10.1%, 1995년에 스크린 프린팅법으로 8.7%, 1999년에 화학 스프레이법으로 9.2%를 확보한 바가 있다. 2000년에는 근접승화법으로 10.5% 및 11.0%를 확보하였음이 보고되었고, 증발법으로 10.6%의 대면적 모듈에서의 변환효율이 확보되었음이 보고되었다. 이와같이 대면적 모듈에서도 근접승화법을 통해서 우수한 변환효율을 얻을 수 있으나, 증발법이나 스크린 프린팅, 화학 스프레이 방법 등의 비교적 다양한 증착방법으로 증착된 대면적 모듈에서도 우수한 변환 효율 특성을 나타내었다.

C. 연구 목적

본 논문은 이종접합 박막 태양전지 적용을 위하여 CdTe 재료를 스퍼터링(sputtering) 방법으로 증착하고, 에너지 변환 효율을 향상시키기 위하여 CdTe 박막에 이온교환법(ion exchange method) 및 레이저확산법(laser-induced doping method)를 활용하여 Ag 및 Al를 도핑하여 효율 및 신뢰성을 확보한 CdTe 박막 태양전지를 제작하려 한다. 제작된 CdTe 박막 태양전지의 광학적 및 전기적 특성과 박막의 형상학적 및 결정학적 특성 분석을 통해 도핑과 효율의 상관 메커니즘 규명을 위하여 다음과 같이 연구를 수행하고자 한다.

첫째, CdTe 박막 태양전지 적용을 위한 최적의 CdTe 박막 스퍼터링 증착 공정 조건을 적용하여 증착하고, 이온교환법을 통한 Ag 도핑 공정을 확보하고 Ag 도핑에 따른 박막의 광학적 전기적 특성을 분석한다.

둘째, 스퍼터링 방법으로 증착된 CdTe 박막에 Ag 도핑을 위하여 레이저확산법을 적용하여 레이저 조사 공정 조건에 따른 CdTe 박막으로의 Ag 도핑 특성을 확보하고 Ag 도핑이 CdTe 박막의 광학적 및 전기적 특성에 미치는 영향 및 그 상관 메커니즘을 규명하고자 한다.

셋째, CdTe 박막의 전도 특성 제어를 위하여 스퍼터링 방법으로 증착된 CdTe 박막에 Al 도핑을 위하여 레이저확산법을 적용하여 레이저 조사 공정 조건에 따른 CdTe 박막으로의 Al 도핑 특성을 확보하고 Al 도핑이 CdTe 박막의 광학적 및 전기적 특성에 미치는 영향 및 그 상관 메커니즘을 규명하고자 한다

상기와 같은 실험을 통해 스퍼터링 증착된 CdTe 박막 태양전지의 최적의 Ag 및 Al 도핑 방법 및 도핑 공정 조건 등을 도출하고자 한다. 또한 Ag 및 Al 도핑에 따른 CdTe 박막의 광학적 및 전기적 특성을 실험적으로 조사 및 분석하고자 한다.

II. 박막 태양전지

A. 태양전지

태양전지는 태양으로부터의 광에너지를 직접 전기로 변환시키는 태양광 발전의 핵심소자이다.[21] 태양전지는 1839년 프랑스의 물리학자 E. Becquerel가 전해질(Electrolyte) 속에 담긴 전극에 빛을 조사하였을 때에 발생하는 광기전효과(Photovoltaic Effect)를 처음 발견한 것에서 기원한다.[21,22] 이후 1870년 H. Hertz에 의해 셀레니움(Se)과 같은 고체 물질에 대한 광기전효과 연구가 시작되었으며, 1954년 D. M. Chapin이 Bell Telephone 연구소에서 5% 효율의 p-n 접합 실리콘 태양전지를 최초 개발하면서 차세대 에너지 자원으로 주목을 받게 되었다.[22]

1. 태양전지 동작원리 및 구조

태양전지는 태양 에너지를 전기 에너지로 변환시켜주는 반도체 소자로서 p형 반도체와 n형 반도체의 접합형태를 가지며 그 기본 구조는 다이오드와 동일하다. 일반적으로 반도체에 빛이 입사되면 그림 1과 같이 빛과 반도체를 구성하고 있는 물질과의 상호 작용이 발생한다. 이 때 (-)전하를 띈 전자(Electron)와 (+)전하(Hole)를 띈 정공이 발생하여 전류가 흐르거나 전기 그 자체가 발생하기도 한다.[23] 이것을 광기전효과라고 한다.

외부에서 빛이 태양전지에 입사되었을 때 p형 반도체의 전도대(Conduction Band) 전자는 입사된 광에너지에 의해 가전자대(Valence Band)로 여기된다. 이렇게 여기된 전자는 p형 반도체 내부에 한 개의 전자-정공쌍을 생성하게 된다. 이렇게 발생된 전자-정공쌍 중 전자는 p-n 접합 사이에 존재하는 전기장에 의해 n형 반도체로 넘어가게 되어 외부에 전류를 공급하게 된다. 여기서 전기장은 p형 반도체와 n형 반도체를 서로 결합시켜 접합을 만들면 n형 반도체에 존재하는 과잉전자는 p형 반도체로 , p형 반도체에 존재하는 과잉 정공은 n형 반도체로 확산하게 되며, 확산된 전자-정공의 빈자리는 양이온과 음이온을 띄게 된다. 이 때 소수캐리어의 확산에 의해 재료 내부의 전하 평형 상태가 깨짐으로써 전압차가 생기

고 이 때 p-n접합 다이오드의 양극단에 발생된 기전력을 외부 회로에 연결하면 태양전지로서 작용하게 된다.[4]

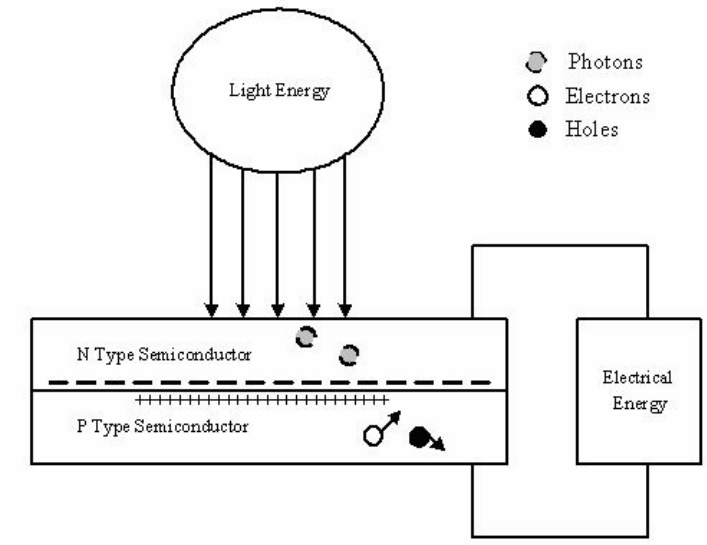


Fig. 1 Photovoltaic Effect.

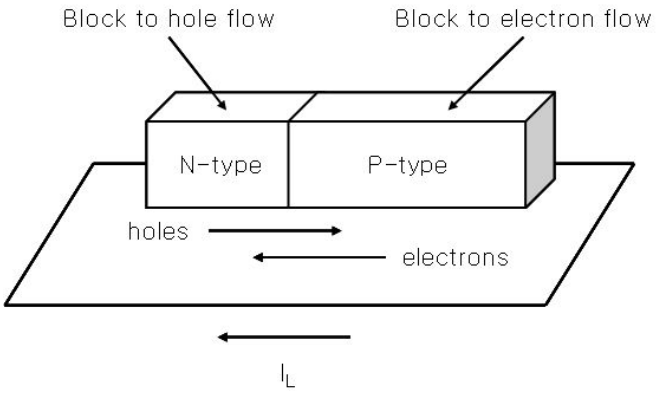


Fig. 2 Fundamentals of Solar Cell.

만일 p형 반도체 쪽에 n형 반도체 쪽보다 상대적으로 (+)전압이 인가되면 접합에 전류가 흐르게 되고, 반대로 p형 반도체 쪽에 n형 반도체 쪽보다 상대적으로 (−)전압이 인가되면 공간전하영역(Space Charge Region)이 형성되어 전류의 흐름을 방해하게 된다. 전자의 경우를 순바이어스라고 하고, 후자의 경우를 역바이어스라고 한다. 이러한 다이오드 특성은 식(1)과 같은 이상적인 다이오드 방정식으로 설명할 수 있다.

$$I = I_0(\exp(qV/AkT)-1) \quad (1)$$

이때에 I는 외부 전류, I_0는 역포화 전류, q는 기본 전자전하 1.602×10^{-19} [C], V는 인가 전압, k는 볼츠만상수(Boltzmann constant)이고, T는 절대온도이다.

그림 3은 태양전지의 등가회로로 병렬 광유도 전류원(light−induced current source)에서의 이상적인 다이오드를 나타내며 R_s 및 R_{sh}는 각각 직렬저항(Series Resistance) 및 션트저항(Shunt Resistance)를 의미한다. 실제 전압이 소자에 인가되었을 때에 접합에 완전하게 나타나지 않는다. 이러한 외부 접촉에 의한 전압 강하는 저항성 손실(Ohmic Loss)을 야기하고, 이것이 직렬저항으로 표현된다. 따라서 직렬저항은 반도체 벌크(Bulk) 저항 및 접속과 배선에서의 저항에 기인하다. 한편 누설전류 및 확장 격자 결함에 기인한 손실을 션트저항으로 나타낸다.

명(Illuminated) 상태 pn 접합의 전류−전압(I−V) 특성 방정식은 식(2)와 같이 표시되고, 식(2)를 R_s와 R_{sh}를 포함해서 다시 정리하면 식(3)과 같다.

$$I = I_0(\exp(qV/AkT)-1)-I_L \quad (2)$$

$$I = I_0(\exp(q(V-IR_s)/AkT)-1)+(V-IR_s/R_{sh})-I_L \quad (3)$$

그림 4에서 암(Dark) 및 명 상태 접합에서의 I−V 특성곡선을 나타내었다. 다이오드에 빛이 조사되면 암 전류(Dark Current) 특성은 I_L에 의해 아래로 이동한다. 해

당 커브는 태양전지에 있어서 폐회로전류(Short Circuit Current) I_{SC}, 개회로전압(Open Circuit Voltage) V_{OC}, 충진율(Fill Factor) FF 등의 3가지 중요한 변수들을 설명한다. 폐회로전류는 접합에서 전압 강하가 '0' 일 때 얻어진다. 이는 이상적인 조건에서 폐회로전류는 I_L을 의미한다. 하지만 폐회로전류는 직렬저항 및 션트저항 때문에 I_L보다 낮은 값을 나타낸다. 개회로전압은 I값이 '0' 일 때 확보된다.

$$V_{OC} = (kT/q)\ln(I_L/I_s + 1) \quad (4)$$

변환효율(Conversion Efficiency)은 태양전지의 성능을 측정하는 데에 사용된다. 이는 태양전지 소자의 출력 전력에 의해 결정되는데, 그림 4에서 최대 전력 직사각형의 면적과 같다.

$$P_{max} = I_m \times V_m \quad (5)$$

여기에서 P_{max}와 $I_{SC} \times V_{OC}$의 비율을 충진율(FF)이라고 한다.

$$FF = (I_m \times V_m)/(I_{SC} \times V_{OC}) \quad (6)$$

따라서 태양전지의 변환효율은 다음과 같이 나타낸다.

$$\eta = P_{out}/P_{in} \quad (7)$$

$$\eta = (FF \times V_{OC} \times J_{SC})/P_{in} \quad (8)$$

지구 상에서의 표준 P_{in}은 $100mW/cm^2$이다.

그림 5는 전형적인 태양전지 구조를 나타낸 것으로 기본적으로 에미터인 n층과 베이스인 p층으로 구성되어 있다.[21] 표면에는 보통 빛이 투과할 수있도록 전극을 총 표면적의 5~15% 사이로 만들고, 후면에는 전 면적에 걸쳐 전극이 형성되어 있

다.[3,21,23]

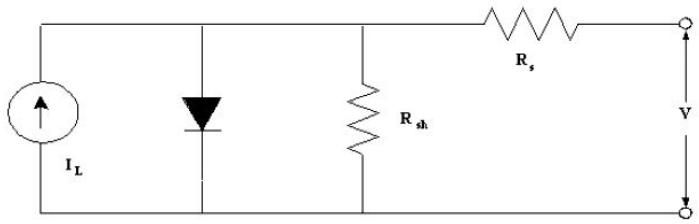
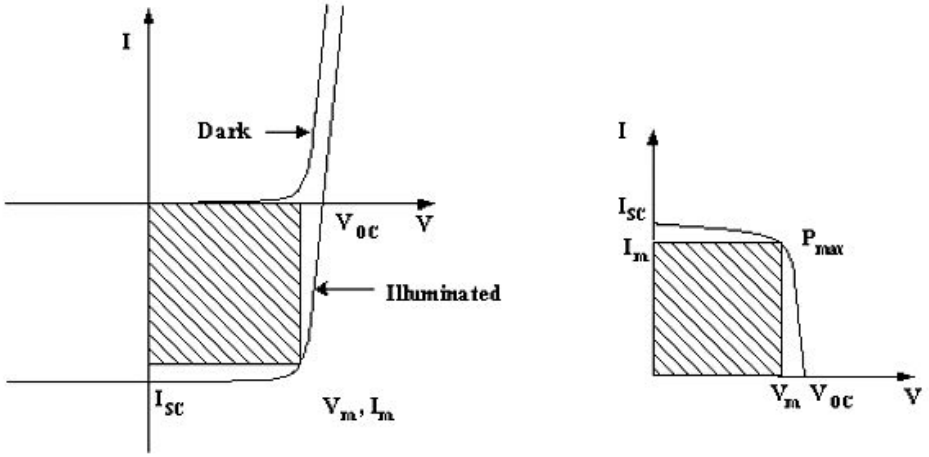
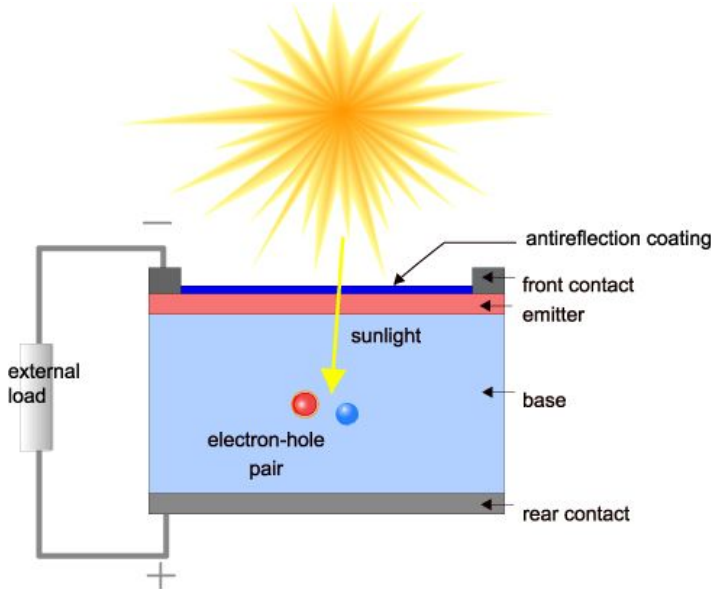


Fig. 3 Equivalent Circuit for a Solar Cell.

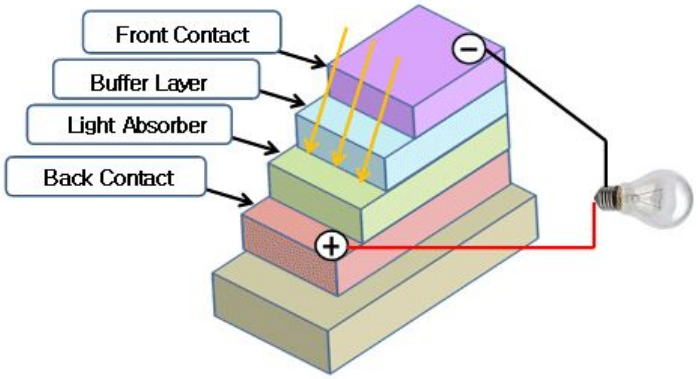


(a) (b)

Fig. 4 Solar Cell Characteristics:
(a) I-V Characteristics of Solar Cell in the Dark and Illuminated and
(b) Maximum Power Rectangle.



(a)



(b)

Fig. 5 Basic Structure of Solar Cell:
(a) Cross-Sectional Structure and (b) Structure Diagram.[3,23]

2. 광기전력 효과

광기전력 효과는 광의 복사 및 흡수의 결과로 기전력이 생성되는 것이다. 이것은 기체, 액체, 고체에서 모두 발생할 수 있지만, 특히 고체 반도체에 있고 태양 에너지의 전력 변환에 대한 허용 효율이 관찰된다.[24] 광기전력 효과는 다음의 4가지 필수 과정들로 구성되어 있다.

(1) 반도체에서의 복사 및 흡수와 대전된 캐리어(전자-정공 쌍)의 생성
(2) 접합 영역에서 생성된 캐리어 쌍의 분리
(3) 접합으로 캐리어의 이동
(4) 소자의 접촉에서 캐리어들의 수집

단색 복사광이 균일한 고체에 입사할 때, 강도 I(X)와 표면으로부터의 거리 X 사이의 관계와 표면 I(0)에서의 강도는 다음의 식으로 표현할 수 있다.

$$I(X) = I(0)\epsilon^{-\alpha X} \tag{9}$$

α는 흡수계수이고, X는 입사 전자파의 지속적인 상의 표면에 정상적 축에 따라 측정된 거리이다. X를 위한 단위는 cm이고 α는 cm^{-1} 이다. α는 파장의 함수이거나 입사 복사의 광자에너지($h\nu$)이다. 이는 흡수된 주어진 파장의 cell light의 표면 아래로 얼마나 먼지를 결정한다. 그림 6은 태양전지 제조에 사용되는 몇 가지 반도체들의 $\ln\alpha$와 $h\nu$의 그래프를 보여준다.

그림 6에 보여지는 곡선은 흡수에 대한 임계값(한계값)을 특징으로 하고 이것은 반도체의 밴드갭 에너지(E_g)와 같은 광자에너지에 해당한다. 광자에 대한 에너지($h\nu$)는 E_g보다 작고, α의 값은 일반적으로 매우 작으며 α가 상승하는 동안의 $h\nu$는 10^{-4}에서 $10^{-5}cm^{-1}$ 의 E_g의 값보다 크다.[24] 그림 7에서 보는 것처럼 전자-정공 쌍이 생성될 때와 $h\nu \geq E_g$ 일 때 광자의 흡수가 발생한다. 그림 6에 따르면 흡수 곡선의 종류는 기본적으로 2가지이고, GaAs, CdS, CdTe등과 같은

직접 밴드갭 반도체들은 밴드갭 에너지 근처에서 급격하게 상승하고 Si와 같은 간접 밴드갭 반도체들은 점진적으로 증가한다.

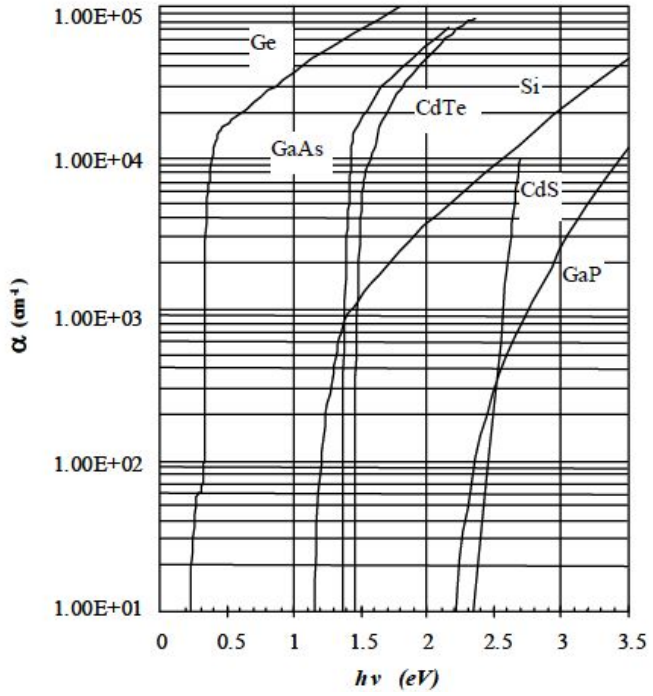


Fig. 6 Absorption Coefficien (α) vs. Photon Energy ($h\nu$) for Materials used in Solar Cells

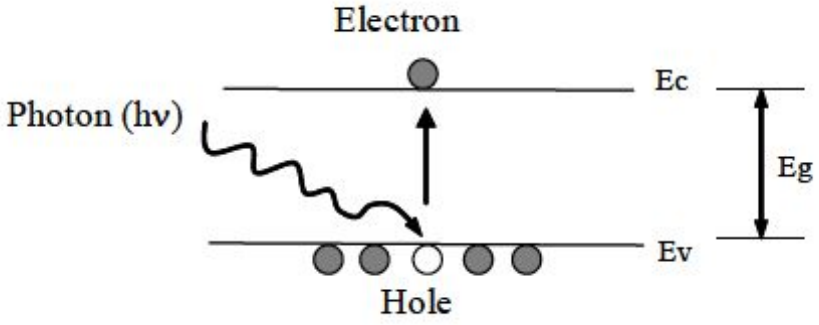


Fig. 7 Photovoltaic Effect

입사에너지의 대부분은 직접 천이형 반도체의 몇 마이크로미터 내에서 흡수되기 때문에 2㎛의 두께인 층은 입사광의 대부분을 흡수할 수 있다. 한편, 실리콘과 같은 간접 천이형 반도체는 낮은 흡수 계수를 가지고 상당한 두께(100㎛ 이상)의 층이 있어야 입사광의 대부분을 흡수할 수 있다.

각 광자의 흡수가 결과적으로 자유전자와 자유정공을 생성하게 된다. 광여기된(photogenerated) 전류를 얻기 위해서 이러한 자유 캐리어 쌍은 재결합하기 이전에 분리되어야 한다. 그림 8과 같은 내장전계(built-in field)는 자유 캐리어 쌍들이 영향권 안에 있을 때에 반대 극성으로 대전된 자유 캐리어에게는 매우 강한 분리 기구이다. 전기장은 n형에서 p형으로 흐르는 전자를 반대하지만 p형에서 n형으로 이동하는 전자는 선호한다. 광 생성 전자가 전기장을 발생하게 되면 그것들은 반대편의 인터페이스를 통해 “downhill" 구동된다. 마찬가지로 광생성 자유정공은 n형이 p형 격자안의 격자 안의 the built-in-field에 의해 밀릴지도 모르는 곳에 형성된다. 이러한 광 생성 전자는 필드에 의해 한 곳으로 보내지려고 하고, 정공은 그림 8과 같이 다른 곳으로 가속화 되려고 한다. 일루미네이션 아래 소수 캐리어가 전류를 운반하고, 전자와 정공이 전류 흐름에 기여한다.

전기장 내에서 광 흡수에 의해 생성되는 거의 모든 전자-정공 쌍은 분리될 수 있고 전기에 기여한다. 이것은 전자와 정공의 완벽한 분리 근처에 제공할 것이다. the built-in-field내에서 자유 전자의 필드 주도의 운동을 드리프트라 부른다.

필드 지역의 외부 복사의 흡수에 의해 생성된 자유 전자쌍은 전하 분리 장소 : 접합에서 충분히 오랫동안 분리되어 있어야 한다. 다행히도 빛의 흡수에 의해 해방된 전자들과 정공들은 그들의 에너지를 즉시 잃어버리지 않고 바운드 상태로 귀환한다. 그들은 움직임을 유지할 수 있는 시간의 양을 그들의 lifetime이라고 한다.

재조합이 발생하지 않으면, lifetime은 확산에 의해 the built-in-field를 발생할 수 있고, 장치의 반대편으로 가속할 수 있다. 고유 반도체의 소수 캐리어

수명은 반도체가 직접 밴드갭 물질인지 간접 밴드갭 물질인지의 여부에 따라 달라진다. 직접 밴드갭 재료의 수명은 밴드 재조합을 위한 직접 밴드에 의해 의거하며 짧고 본질적인 재료에서 10^{-8} 초 미만이다. 따라서 그것은 재조합 센터의 존재에 의한 영향을 거의 받지 않는다. 좋은 구조적 완성의 결정은 고유 실리콘에서 소수 캐리어 수명(lifetime)은 대략 몇 ms이다. 따라서 lifetime은 이러한 포인트 결함, 전위, 그리고 특정 외부 원자와 같은 재조합 센터에 의해 쉽게 줄어들게 된다. 태양 복사의 대부분을 흡수하는데 필요한 재료의 두께가 간접적인 갭 재료보다 직접적 갭 재료가 작기 때문에, 직접적 갭 재료에서 짧은 수명은 효율적인 태양 전지의 제조에 대한 불이익은 필수적이지 않다.[25]

게다가 재조합, 가까운 태양전지의 표면 레이어로 생성된 자유 전자의 일부는 전류의 생성에 기여하지 않고 표면 재조합에 의해 손실된다. 태양 복사의 대부분은 표면 레이어 가까이에서 흡수되기 때문에, 자유 전자들을 표면 재조합으로 인해 잃어버린 것과 같은 방법으로 표면을 최소화 할 수 있도록 준비하는 것이 매우 중요하다. 실제로 표면 상태의 영향을 완전히 제거하는 것은 불가능하다.

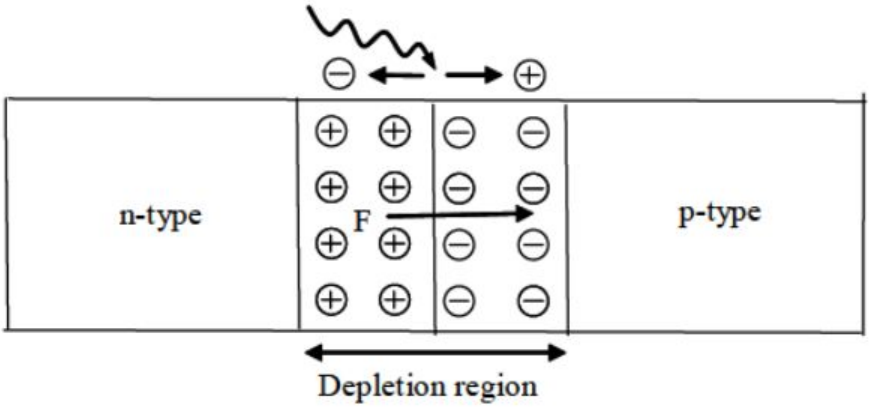


Fig. 8 Built-in Electric Field in p-n Junction

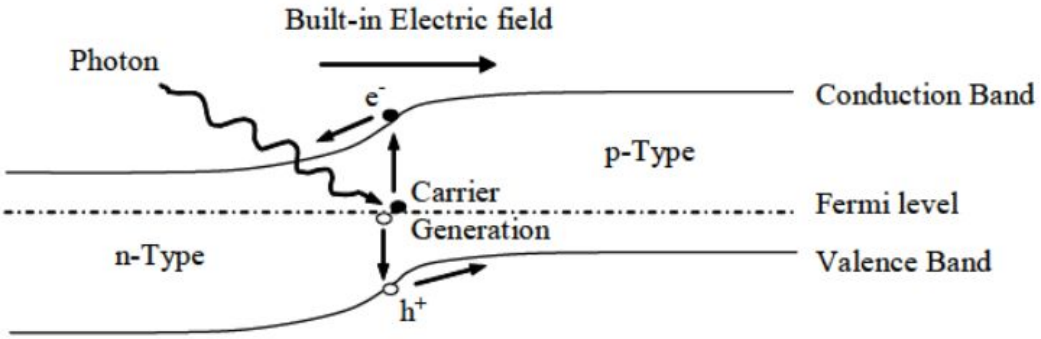


Fig. 9 Band Diagram under Illumination Showing the Direction of Motion of Minority Carriers by Built-in Field

태양 전지는 효율적으로 태양 복사를 수집하기 위해 얕은 접합 깊이가 있는 광범위 다이오드이다. 태양전지의 forward dark 전류관계는 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$J = J_0[\exp(\frac{qV}{AkT}) - 1] \quad (10)$$

J는 외부전류 흐름, J_0는 역 포화전류, q는 전자 전하량($q=1.602\times10^{-19}$ Coulomds), V는 적용전압, k는 볼쯔만 상수 1.38×10^{-23}J/K, T는 절대온도 그리고 A는 이상적 계수이고 지배 전송 메커니즘에 따르고 일반적으로 1에서 2까지 다양하다. A는 확산전류가 지배할 때는 1과 같고 재조합 전류가 지배할 때는 2와 같다. 두 전류가 비슷할 때는 A는 1과 2사이의 값을 갖는다. J,J_0의 단위는 amp/㎠이고 V는 볼트이다.

그림 9에 나타난 태양전지의 모델은 빛이 유도된 전류 소스와 병렬에서 다이오드를 나타낸다. J_L은 광 생성 전류의 크기, 그리고 R_s, R_{sh}는 각각 시리즈 및 션트 저항을 나타낸다. J_L의 단위는 amp/㎠이고, R_s, R_{sh}는 Ω-㎠이다. R_s는 반도체의 전체 저항과 연결과 상호 접속의 저항에 인한 것이다. 누설 전류와 격자 결함에 의한 손실들은 R_{sh}로 표시된다.

위의 그림에 묘사된 장치를 통해 전류는 다음 식에 의해 주어질 수 있다.

$$J = J_0[(\exp\frac{qV}{AkT}) - 1] - J_L \quad (11)$$

시리즈 및 션트 저항은 실제 장치에서 장치 성능에 영향을 주고 더 이상 무시할 수 없다. R_s와 R_{sh} 통합.

$$J = J_0[(\exp\frac{q(V - JR_s)}{AkT}) - 1] + [\frac{V - JR_s}{R_{sh}}] - J_L \quad (12)$$

이 식에서 캐리어 컬렉션 손실은 무시된다. 그러나 실제 셀 특히 비 격자 조화 헤테로 접합에서 일부 컬렉션 손실이 있다. 그것은 충전율과 개방 회로 전압의 결과로 바이어스 전압에 의존하고 순방향 바이어스와 함께 감소한다.

컬렉션의 바이어스 전압 의존성을 고려할 때, J_L은 $H(V)J_L$에 의해 대체된다.[26]

식 (13)이 되고,

$$J = J_0[(\exp\frac{q(V-JR_s)}{AkT})-1]+[\frac{V-JR_s}{R_{sh}}]-H(V)J_L \qquad (13)$$

계수 H(V)는 collection function (수집기능) 이라고 한다. 큰 역방향 바이어스의 경우 H=1이고 J는 이상적인 곡선을 따른다. H〈1인 경우, 광 생성 전류 수집의 가치는 흡수에서의 생성, 특히 순방향 바이어스네 대해 관련하여 줄어든다. 결과 V는 약간 감소하고 흡수율에서 상당한 감소가 있다. 단락 전류의 감소는 효율적인 셀에서 일반적으로 매우 작다.

그림 10은 어둠과 일루미네이션 아래에서 측정한 전형적인 태양 전지의 전류-전압 곡선을 보여준다. 전류-전압 곡선은 셀의 완벽한 설명을 제공하고 세 개의 중요한 매개변수는 J_{SC}, V_{OC} 그리고 FF이다.

셀의 외부 단자가 단락되었을 때 J_{SC} 가 얻어진다. 그 단자는 단락이기 때문에, 이런 상황에서 샘플 전체 전압강하에 변화가 없을 수 있다. 내부 베리어의 높이는 평형 높이와 동일하고, 외부 전압은 0이다. 이상적인 조건에서 J_{SC}는 J_L이다. 그러나 J_{SC}는 R_S, R_{Sh} 또는 H(V)의 영향으로 인해 J_L보다 낮을 수 있다.

외부 단자가 개방되었을 때, 외부회로에서 전류 흐름은 없다. J=0일 때 V_{OC}는 얻어진다.

$$V_{oc} = \frac{AkT}{q} ln(\frac{J_L}{J_0}+1) \qquad (14)$$

최대 출력전력 P_{max}는 전원 사각형으로 부투 결정되고, 이것은 조명된 I-V

곡선의 X축과 Y축 사이에 장착할 수 있는 최대 면적을 가진 사각형이다.

$$P_{\max} = J_m * V_m \tag{15}$$

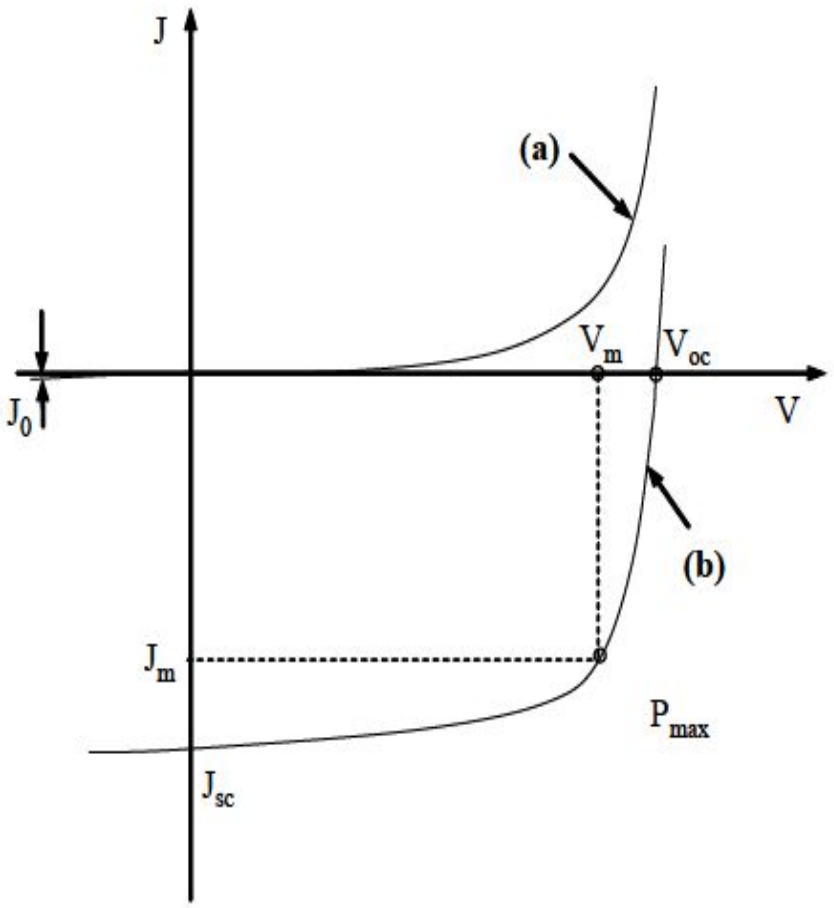
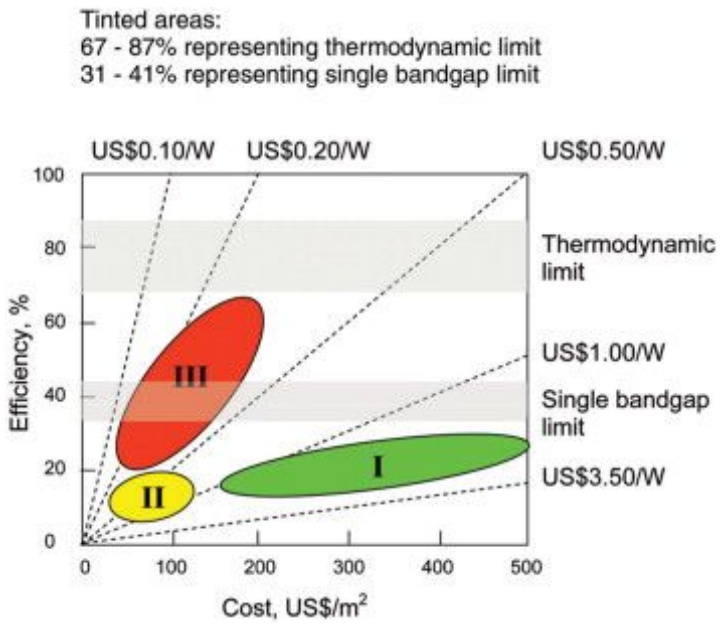


Fig. 10 Current-Voltage Curve of a p-n Junction Solar Cell (a) in the Dark and (b) under Illumination

3. 태양전지 기술 분류

일반적으로 태양전지는 에너지 변환효율과 제조비용으로 그림 11과 같이 3단계로 구별하고 있다. 결정형(다결정 및 단결정) 실리콘 태양전지를 '제1세대 태양전지', 화합물(III-V족) 반도체 및 박막형 반도체(a-Si, CdTe, CIGS) 태양전지를 '제2세대 태양전지', 그리고 유기 및 나노 반도체 소재를 이용한 '제3세대 태양전지'로 분류한다.[2,4] 그림 11에서와 같이 태양광 발전 시장의 주력인 제1세대 결정형 실리콘 태양전지 모듈은 약 10~18%의 변환효율을 내고 있는 반면에 제2세대 박막형 화합물 반도체 및 제3세대 태양전지는 각각 7~13%와 5% 미만의 상대적으로 낮은 효율에 머물러 있다.[2,4] 제조비용 면에서는 제1세대가 가장 비싸며, 제2세대인 박막형 태양전지가 비록 효율은 낮지만 제조비용을 낮출 수 있는 가능성이 있다.[2,4]

현재 상용화되어 보급되고 있는 태양전지는 그림 12와 같이 90% 이상이 단결정 및 다결정 실리콘 웨이퍼를 이용한 제1세대 태양전지이다.[27] 1980년대부터 꾸준한 기술개발을 통한 효율 향상과 원가 절감으로 태양광 시장을 형성해 왔으며, 지난 수년간 연평균 50%에 가까운 성장세를 이어오고 있다.[27] 이러한 수요증가는 향후에도 그 성장 기조를 유지할 것으로 전망되나, 원재료인 실리콘 소재가 기존 결정질 태양전지의 제조원가에서 차지하는 비중이 약 60%에 이르기 때문에 실리콘 가격 상승에 따른 충격에 민감하고 태양광 발전 산업의 가격 경쟁력 확보에 걸림돌이 되고 있다.[27] 따라서 몇 년 전부터 많은 기업들의 관심이 박막형 태양전지 분야로 집중되었으며, 박막형 태양전지는 광흡수층으로 실리콘계를 사용하느냐 화합물반도체를 사용하느냐에 따라 구분된다.[27] 현재 박막 태양 전지의 재료로 비정질 실리콘, 다결정 실리콘, CIGS, CdTe 및 염료감응형 태양 전지 등에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.[6-8] 실리콘 소재를 이용한 태양전지와 비교하였을 때 화합물 박막 태양전지는 소재 물성과 구조에 있어서 그림 13에서와 같이 광흡수계수가 매우 높은 장점이 있다.[4] 광흡수계수가 높다는 것은 얇은 두께의 광흡수층으로도 빛을 효과적으로 흡수할 수 있다는 것이다.[4] 이는 원소재의 소비를 줄이고자 하는 박막 태양전지의 목적에 잘 부합하는 것을 의미하며 실리콘 태양전지보다 효율이 높은 원인이기도 하다.[4]



Classification	The first generation	The second generation	The third generation
	Wafer cells	Vacuum-based thin film on glass	Roll-printed thin film on foil
Process	Si wafer processing	Sputtering, evaporation in a vacuum chamber	Printing in plain air
Process control	Fragile wafers	Expensive metrology	Built-in bottom-up Reproducibility
Process yield	Robust	Fragile	Robust
Materials utilization	30 %	30 - 50 %	Over 95 %
Substrate	Wafer	Glass	Conductive Foil
Continuous	No-wafer	No-glass	Yes
Processing	handling	Handling	
Cell matching	Yes	No	Yes
Panel current	High	Low	High
Energy payback	3 years	1.7 years	Less than 1 month
Throughput/Cap.Ex.	1	2-5	10-25

Fig. 11 Generation Classification of Solar Cells.

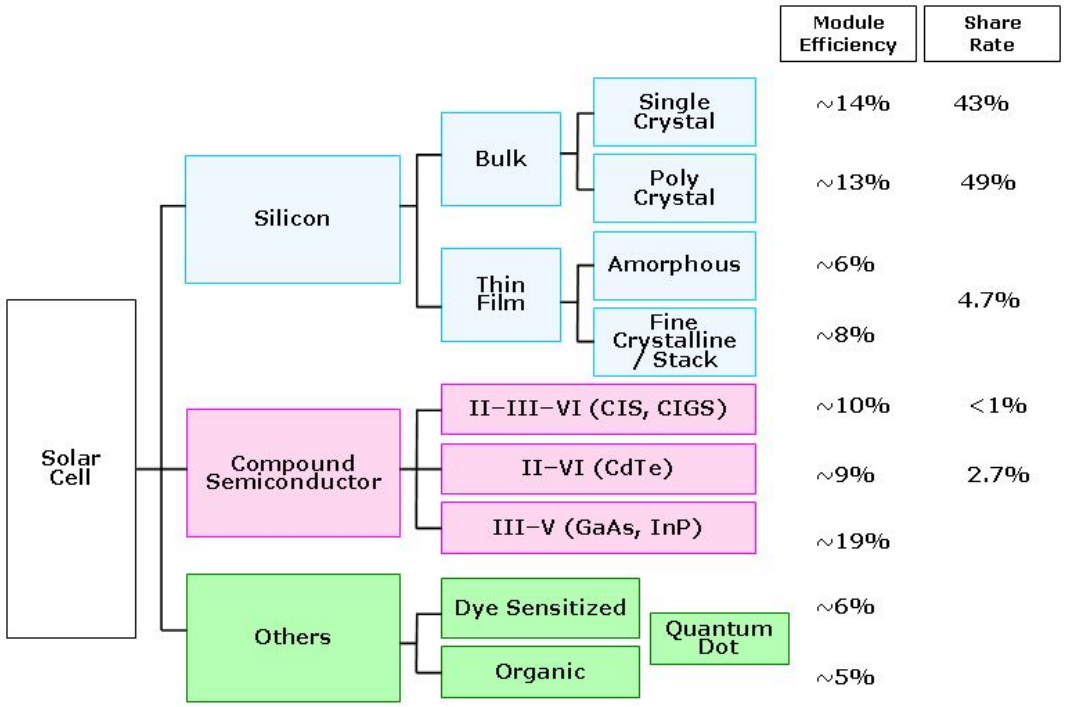


Fig. 12 Classification of Solar Cells according to the Materials of Absorption Layer.

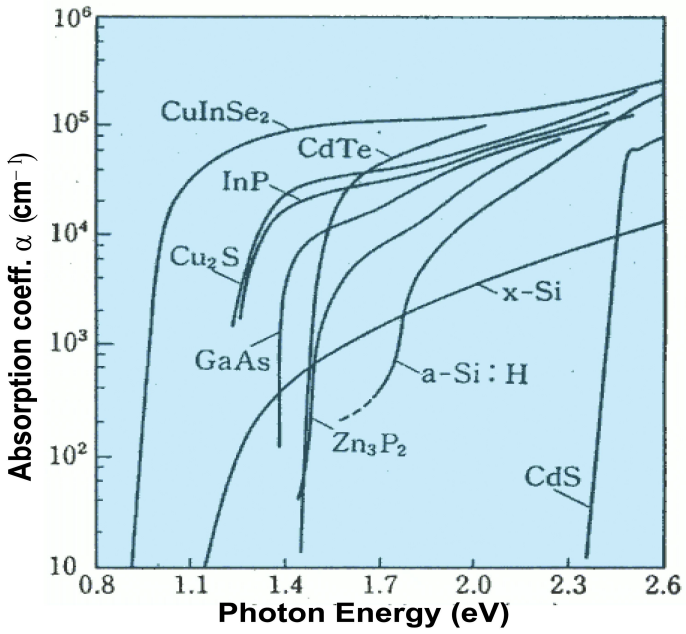


Fig. 13 Absorption Coefficient of Absorption Layer Materials for Solar Cells.

한편 사용되는 반도체 소재의 형상에 따라 결정형(입체형)과 박막형(평면형)으로도 구별된다.[4] 결정형으로는 단결정 실리콘 태양전지, 다결정 실리콘 태양전지 및 GaAs 기반의 III-V 화합물 반도체 태양전지가 있다.[4] 박막형으로는 비정질 실리콘, 다결정 화합물 반도체 태양전지가 있다.[4] 화합물 반도체는 구리-인듐-갈륨-셀레늄($CuInGaSe_2$, CIGS)과 카드뮴텔룰라이드(CdTe)가 널리 알려져 있다.[4] 이와 더불어 식물의 광합성을 모방한 유기물 및 무기물 소재로서 전도성 염료(dye)와 폴리머 등의 다양한 소재가 있으며, 차세대 기술로서 연구 개발되고 있다.[4]

결정형과 박막형 태양전지는 태양전지 모듈 생산과정에 있어서 가장 큰 차이를 보인다.[4] 결정형 태양전지가 실리콘 웨이퍼를 기반으로 하는 반면 박막형 태양전지는 기판(유리, 금속판재 등) 위에 형성한 소재 박막을 기반으로 한다는 점이 다르다.[4] 결정형 실리콘 태양전지 모듈을 만들기 위해서는 실리콘 원소재로부터 잉곳을 만들고, 다시 웨이퍼, 셀, 모듈 단계로 제작되는 과정이 필수적으로 필요하다. 따라서 각 단계별로 서로 유기적인 기술 연관 관계가 이루어져야만 한다.[4] 이에 반해 박막형 태양전지 모듈은 반도체 박막을 이용하기 때문에 박막 형성, 셀 및 모듈 제작 등을 한 장소에서 모두 해결할 수 있기 때문에 공정 단계가 매우 단순하다.[4] 한편 박막형 태양전지가 갖고 있는 가장 큰 약점은 대면적 태양전지의 에너지 변환효율이 결정형 태양전지에 비해서 매우 낮다는 것이다.[2]

B. 박막 태양전지

차세대 태양광발전 기술인 박막형 태양전지 분야는 전 세계적으로 아직 산업화 초기 단계이고, 결정형 태양전지에 비해 에너지 회수기간이 절반 정도로 짧고, 소재 비용을 약 1/100 정도로 줄일 수 있으며, 상대적으로 쉽게 초박막화 및 대면적화 할 수 있는 장점을 가지고 있다.[2] 또한 박막형 태양전지의 제작 공정은 통상의 반도체 제조 공정 기술과 유사하다. 한편 박막 태양전지에서는 셀과 모듈 사이의 효율 격차가 크게 나타나고 있기 때문에 이를 극복하기 위한 추가적인 기술 개발이 절실한 시점이다.[2]

CIGS와 CdTe는 모두 직접 천이형 에너지 밴드갭을 가지고 있고, 광흡수 계수가 $1x10^5 cm^{-1}$로 반도체 중에서 가장 높아서 수 μm 이하의 박막으로 고효율의 태양 전지 제조가 가능하고, 또한 장기적으로 전기 광학적 안정성이 매우 우수한 특성을 지니고 있다.

CdTe 박막 태양 전지는 1μm 내외의 두께로도 가시광의 99% 이상을 흡수하는 높은 광 흡수율을 가지고 있고, 가장 실용 가능성이 높은 박막 태양 전지로 평가받고 있다. CdTe 태양 전지는 비정질 실리콘 태양 전지에 비해서는 에너지 변환 효율이 높고 안정성이 우수하며, CIGS 태양 전지에 비해서는 대량 생산이 용이하다는 장점을 갖추고 있다. 2001년도 미국의 NREL 연구팀이 투명전극 및 광투과층의 특성개선을 통하여 16.4%의 최고효율을 보고한 바 있다. 향후 후면전극의 전기저항을 낮추는 등의 기술적인 문제가 해결되면 18%까지 향상될 것으로 전망되며, 이론적으로는 CIGS의 변환효율보다 CdTe의 변환효율이 높기 때문에 변환효율 향상을 위한 연구 가치가 충분하다.

Cu, In, Ga, Se의 4가지 원소로 구성된 $Cu(InGa)Se_2$ (CIGS) 박막 태양전지는 $10^5 cm^{-1}$ 이상의 높은 광흡수계수로 인하여 두께 1~2μm의 박막으로도 고효율의 태양전지 제조가 가능하고, 또한 장기적으로 전기적 · 광학적 안정성이 우수한 특성을 지니고 있다. 이러한 장점으로 인하여 실험실 수준에서 19.9%의 변환효율을 얻었는데,이는 다른 박막 태양전지에 비해서도 높을 뿐만 아니라 기존의 다결정 실리콘 태양전지의 최고효율 20.2%에도 근접하는 것이다. 모듈의 최고효율 또한 14%대에 근접하고 있어서 효율 면에서 뚜렷한 장점을 가지고 있다. 다만

4원소인 만큼 2원소 박막 태양전지(CdTe)에 비하여 제조공정이 훨씬 복잡하다는 단점이 있다. CIGS 박막 태양전지가 고효율 및 대면적 가능성의 장점에도 불구하고 산업화가 부진한 이유는 산업적으로 믿을만한 CIGS 제조 공정이 확립되지 못하였기 때문이다.

1. 실리콘 박막 태양전지

실리콘 박막 태양전지에서는 비정질 또는 미세결정질 실리콘 박막 소재가 광흡수층으로 사용되는데, 에너지 변환효율이 제1세대 결정질 태양전지보다 약 절반 수준으로 떨어지지만 실리콘 사용량을 약 1/100 수준으로 현저히 감소시킬 수 있고, 대면적 양산 공정을 통한 생산원가 절감이 가능하다는 장점이 있다. 실리콘 박막 태양전지는 그림 14와 같이 저가의 기판(유리, 금속판재 등) 상에 투명전극(TCO, transparent conductive oxide)과 실리콘 박막, 후면 전극을 코팅하여 제조한다.

실리콘 박막 소재는 실리콘 박막 태양전지에서 빛을 전기로 변환시켜주는 역할을 하는 핵심 소재로써 그 물성이 에너지 변환효율과 태양전지 발전량에 가장 직접적인 영향을 미친다. 그림 15는 실리콘 박막 소재의 결정성에 다른 광흡수 스펙트럼을 나타낸다. 태양전지의 광기전 변환효율을 높이기 위해서는 입사되는 태양광을 최대한 흡수해야 한다. 일반적으로 PECVD(plasma enhanced chamical vapor deposition) 공정을 이용하여 제조하는 비정질 실리콘 박막 소재는 1.7eV의 에너지 밴드갭을 지니므로, 밴드갭보다 낮은 에너지를 지닌 장파장의 태양광은 흡수되지 못하고 그냥 투과하게 된다. 또한 일반적으로 비정질 실리콘 태양전지는 빛에 노출될 경우 특성 열화현상(Staebler-Wronski Effect)이 발생하여 에너지 변환효율이 떨어지게 된다. 따라서 비정질 실리콘에 비해 열화현상이 낮고 장파장 영역의 광흡수가 가능한 미세결정질 실리콘(μc-Si) 박막 소재를 이용한 태양전지 개발이 이루어지고 있다.

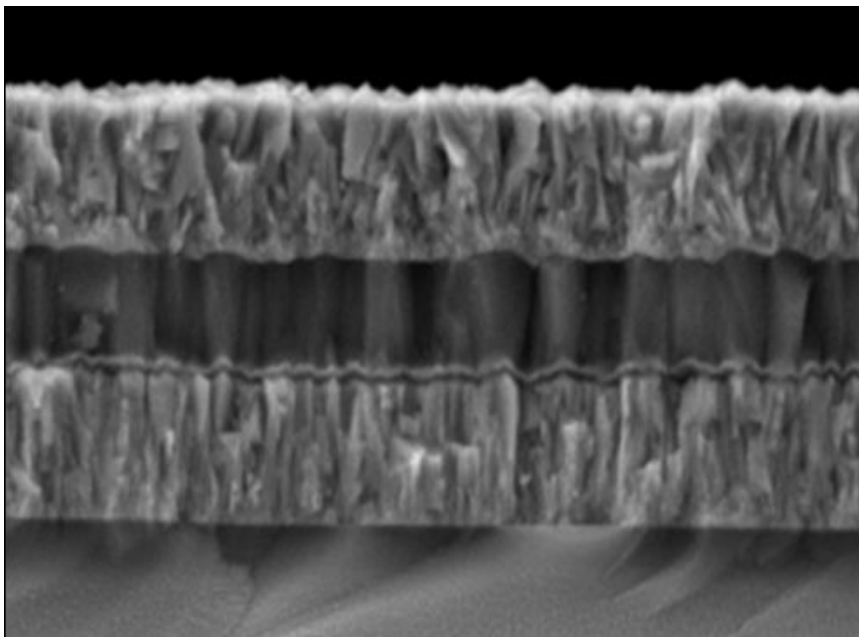


Fig. 14 Cross-sectional SEM Image of Silicon Thin Film Solar Cell.

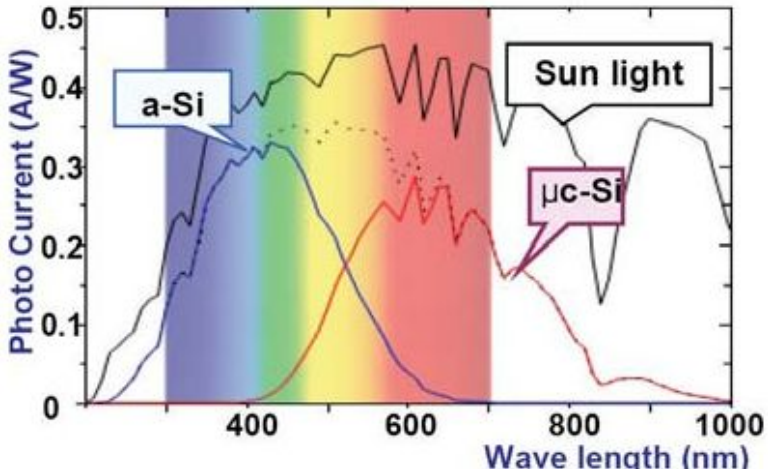


Fig. 15 Abosorption Spectrum of Amorphous Silicon and μc-Si.

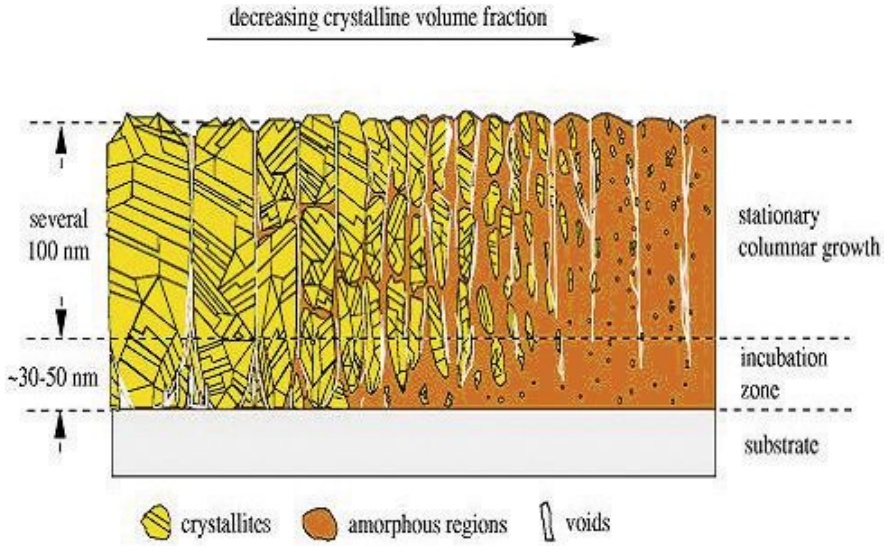


Fig. 16 Crystalline Volume Fraction of Silicon Thin Film Material.

미세결정질 실리콘 박막 재료는 증착방법에 따라 수십 nm에서 수백 nm의 결정크기를 가지며, 에너지 밴드갭이 단결정 실리콘(1.1eV)과 비슷한 수준이며, 흡수계수는 비정질이나 단결정 실리콘에 비해 높은 것으로 알려져 있다. 단일 접합 셀의 경우, 비정질 실리콘 재료와 단결정 실리콘 재료 모두 이론적인 최대 효율치는 약 25%이다.[28]

태양전지의 효율을 좌우하는 변수로는 흡수층의 밴드갭 에너지 뿐만 아니라, 캐리어의 이동도와 재결합 속도 등이 있다. 일반적으로 결정상의 크기가 증가할수록 캐리어의 이동도가 커지지만 결정립 표면의 부동태층(Passivation) 문제와 Void 발생에 따른 효율 저하가 발생하기 때문에 실리콘 박막 태양전지의 효율을 높이기 위해서는 결정상 함량을 최적으로 조절하여야 한다. 그리고 결정상이 나타나기 전까지의 Incubation Layer를 최소화하고 높이 방향으로의 결정 크기 또한 정밀히 제어해야 한다.

한편 비정질 실리콘과 미세결정 실리콘을 직렬 구조로 사용함으로써 보다 높은 변환 효율을 기대할 수 있는 탠덤형(μc-Si:H/a-Si:H) 또는 다중 적층형(SiC/Si/SiGe) 박막 태양전지에 대한 연구 개발도 활발히 진행되고 있다.

현재 사용되고 있는 실리콘 증착용 PECVD 공정기술은 결정성 제어와 증착속도 증가에 한계를 지니고 있어서, 실리콘 박막 태양전지 제조 공정의생산성을 높이기 위해서는 고결정질 실리콘 박막 소재의 저온/고속 증착 공정에 대한 원천기술 개발이 반드시 필요하다. 이것이 성공적으로 개발된다면 실리콘 박막 태양전지의 고효율화(비정질계-미세결정질계-다결정질계 다층구조 셀)가 가능할 것으로 예상되며, 양산성 증대를 통한 저가격화가 실현될 수 있을 것으로 판단된다. 더불어 실리콘 박막소재는 디스플레이용 반도체 TFT 소재로도 활용되기 때문에 산업전반에 걸친 파급효과가 매우 클 것으로 기대된다.

2. CIGS 박막 태양전지

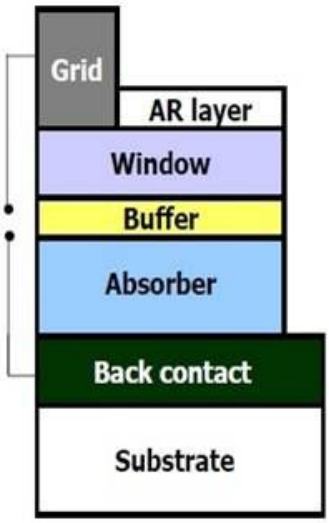
Cu, In, Ga, Se의 4가지 원소로 구성된 $Cu(InGa)Se_2$ (CIGS) 박막 태양전지는 $10^5 cm^{-1}$ 이상의 높은 광흡수계수로 인하여 두께 1~2㎛의 박막으로도 고효율의 태양전지 제조가 가능하고, 또한 장기적으로 전기적·광학적 안정성이 우수한 특성을 지니고 있다. 이러한 장점으로 인하여 실험실 수준에서 19.9%의 변환효율을 얻었는데,[7] 이는 여타 박막 태양전지에 비해서도 높을 뿐만 아니라 기존의 다결정 실리콘 태양전지의 최고효율 20.2%에도 근접하는 것이다. 모듈의 최고효율 또한 14%대에 근접하고 있어서 효율 면에서 뚜렷한 장점을 가지고 있다. 또한 원소재의 소비가 적고 연속적인 박막 증착 공정을 채택하고 있기 때문에 저가 태양전지의 구현이 가능한 분야로 관심을 끌고 있다.

CIGS 박막 태양전지는 배면전극, 광흡수층, 버퍼층, 투명전극 및 반사방지막으로 구성된다. 배면전극에는 일반적으로 몰리브데늄(Mo) 전극이 사용되며 버퍼층은 CdS 혹은 In계 Zn계 Cd-free 버퍼가 사용된다. 투명전극으로는 ZnO, ITO 등이 사용되며 단위 박막에 따라 다양한 물리적, 화학적 제조방법이 사용된다. 태양전지의 면적이 커지면 면저항의 증가로 인하여 효율이 감소하게 되기 때문에 대면적 모듈의 경우는 일정한 간격으로 직렬 연결이 되도록 패터닝하는 것이 일반적이다. 유연기판을 사용하는 flexible CIGS 박막 태양전지의 경우는 패터닝을 적용하지 않고 금속 그리드를 사용하여 모듈을 제조한다.

일반적으로 CIGS계 탠덤구조 태양전지의 구조를 살펴보면 밴드갭이 작은 CIS 혹은 CIGS가 Bottom Cell의 광흡수층으로, 밴드갭이 큰 $CuGaSe_2$ (CGS) 등이 Top Cell로 사용된다. Bottom cell의 경우는 많은 기술이 확보되어 있기 때문에 탠덤구조 태양전지의 변환효율을 극대화하기 위해서는 Top Cell용 와이드 밴드갭 물질을 개발하는 것과 터널접합(Tunnel Junction)을 개발하는 것이 중요하다.

탠덤구조를 위한 Interconnection에서는 아래 위의 두 전지를 기계적으로 쌓아 각각의 출력을 따로 계산하는 4단자 탠덤 태양전지 방식과 터널접합을 이용하여 Monolithic하게 아래 위층을 순차적으로 형성하는 2단자 방식이 있다. 전자에서는 배면전극에 투명한 재질이 필요하고, 후자에서는 높은 투과도, 낮은 비저

항, 우수한 격자정합 및 고농도 도핑 접합이 가능한 소재 및 소자를 개발하여야 한다.



Thick, Materials	Process
3 μm, Al / 50nm, Ni	E-beam evaporation
100nm, MgF_2	E-beam evaporation
500nm, n-AZO / 50nm, i-ZnO (BZO, GZO)	RF sputtering (MOCVD)
50nm, CdS (Cd-free $Zn(O,S,OH)_x$,In(OH)S)	CBD
2-3 μm Cu(In,Al,Ga)(Se,S) (Wide bandgap, CZTS)	Co-evaporation (Sputtering + Selenization, Sulphurization)
1 μm, Mo	DC sputtering
2-3mm, SLG (Sus, Ti, Polymide)	Cleaning

Fig. 17 Basic Structure of CIGS Thin Film Solar Cell.

CIGS는 구리(Cu)-인듐(In)-갈륨(Ga)-셀레늄(Se)의 4원소로 이루어진 칼코게나이드계 화합물 반도체이다. 이 소재는 직접천이 반도체 화합물이기 때문에 태양광 에너지 변환효율이 좋다(이론적인 최고효율은 25% 이상). 또한 Al, S 등의 원소를 첨가 도핑함으로써 에너지 밴드갭을 1.0~2.7eV까지 광대역으로 변환할 수도 있어서 광변환효율을 더욱 향상시킬 수가 있다. CIGS는 3원소(Ternary) 반도체 $CuInSe_2$ (CIS)에 갈륨 원소를 In치환으로 도핑하여 효율을 증가시킨 것이다.그렇지만 핵심 원소인 인듐의 가격이 너무 높아 대량 생산에 불리하며, 4원소인 만큼 2원소 박막 태양전지(CdTe)에 비하여 제조공정이 훨씬 복잡하다는 단점이 있다.

버퍼층은 일반적으로 50nm 두께의 CdS를 사용하며 CIGS와 이종접합을 하는데 매우 중요한 역할을 한다. CIGS 박막은 다결정 성장 특성을 보이고 있어서 표면이 고르지 못하다. 따라서 소자를 안정적으로 하기 위해서는 울퉁불퉁한 표면을 모두 덮을 수 있어서 소자상 결함을 노출시키지 않는 소재 및 박막 증착기술이 필요하다. 이 해결방안으로 CdS 소재를 화학용액증착(CBD)으로 성막하는 것이 최적화된 비율로 알려져 있다.

CIGS 박막 태양전지가 고효율 및 대면적 가능성의 장점에도 불구하고 산업화가 부진한 이유는 산업적으로 믿을만한 CIGS 제조 공정이 확립되지 못하였기 때문이다. 4원소 화합물인 CIGS는 다양한 제조방법이 활용되고 있다. 그 종류로는 진공증착방법 및 비진공방법(나노프린팅, 전기도금, CBD 등)이 있다, 이 중에 가장 많이 활용되고 있는 진공증착방법으로는 증발법(Vacuum Evaporation)과 2단계 공정(Two-Step Process)법 2가지가 대표적인 공정으로 알려져 있다.

증발법은 단위원소인 구리, 인듐, 갈륨 및 셀레늄을 열 증발원(Thermal Evaporator)을 이용하여 동시에 증발시켜(Co-Evaporation) 고온 기판에 박막을 형성하는 방법이다. 원소의 제어가 용이하고, 특히 도핑 소재인 갈륨의 최적 조성비율 Ga/(In+Ga)=0.3을 제어하는 데에 편리하다. 그러나 기본적으로 증발원이 점원(Point Source)이기 때문에 수천 제곱 센티미터의 대면적 기판에 박막을 형성하기 위해서는 선형증발원(Line Evaporation Source)의 개발이 시급한 실정이다. 대면적 박막의 대량 생산을 위해서는 기판이 선형증발원 위에서 인라인

(In-line)으로 수평 이동하면서 박막이 제작되어야 하는데, 이 경우 조성 제어가 정지상태에서 보다 매우 어려우며, 이는 효율 향상에 가장 큰 장애요인이 되고 있다.

2단계 공정 방법은 그림 18과 같이 CIG 혹은 CIGS 전구체(Precursor) 제작과 셀렌화(Selenization) 혹은 황화(Sulfurization)에 의한 공정이다. 먼저 전구체를 제작하여, 전구체의 CIGS 화합물 반도체 조성을 완성하기 위해서 고온 열처리 과정을 거치게 된다. 즉, 증발법이 CIGS 증착과 동일한 챔버에서 셀렌화가 이루어지는 것과 달리 2단계 공정은 독립된 서로 다른 두 개의 챔버에서 셀렌화가 이루어진다는 것이 공정상의 차이점이다. 이 방법은 증발법에 비하여 박막의 균일성이 좋고 소재의 활용도도 높일 수 있기 때문에 제작공정의 저가화가 가능하다고 알려져 있다.

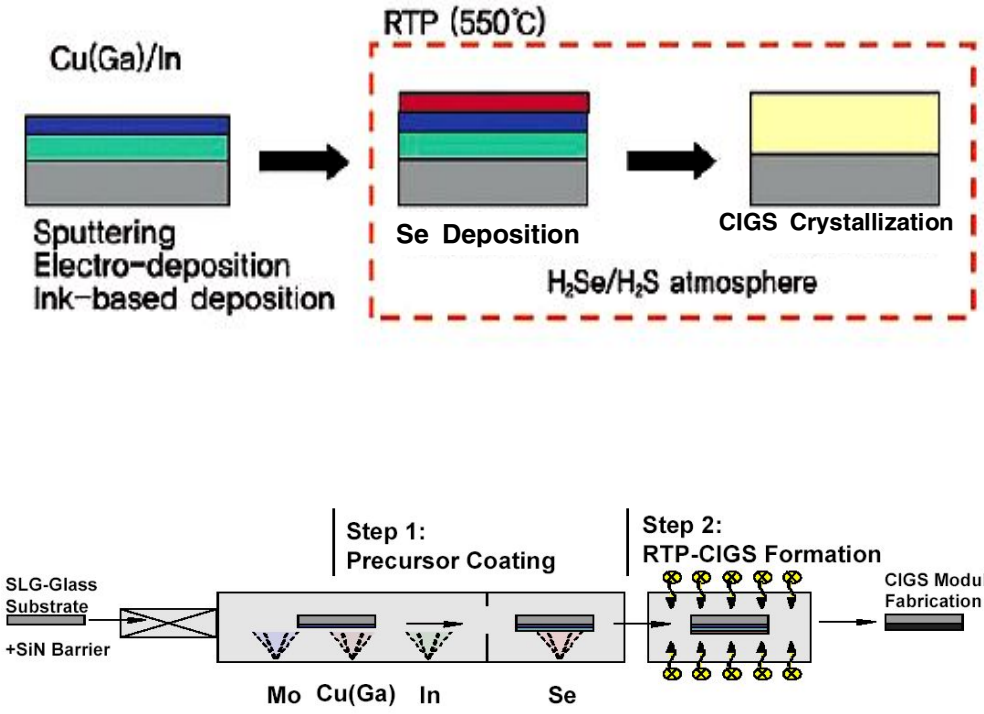


Fig. 18 Two-step Process for CIGS Thin Film.[3,4]

3. CdTe 박막 태양전지

주기율표상의 II족의 원소(Zn, Cd 등)와 VI족 원소(S, Se, Te 등)로 구성되는 II-VI족 화합물 반도체는 모두 직접천이형 에너지 밴드구조를 가지고 있으며, 흡수단(Absorption edge) 이하의 파장영역에서 광흡수계수가 매우 크다. CdTe는 에너지 밴드갭이 1.45eV이며, 직접천이형 밴드구조를 갖고 있어서 광흡수계수($10^5 cm^{-1}$)가 높은 것이 특징이다. 이상적인 다이오드 이론을 사용하여 계산된 결과에 의하면 밴드갭의 값이 1.5eV 일 때, 태양전지의 최대효율이 얻어진다. 또한 광흡수계수가 높으므로 수 μm 정도의 두께만으로도 입사되는 빛의 대부분을 흡수할 수 있다. 이러한 점들 때문에 CdTe는 비교적 일찍부터 태양전지 재료로서 주목받아 왔다.

CdTe 소재는 p-형(Cu, Ag 또는 I-족, V-족 도핑)과 n-형(B, Al, In, Ga 도핑) 모두 제작할 수 있는 몇 안되는 II-VI 화합물 중 하나이다. 다결정질 박막의 주요 문제점은 대부분의 금속 도핑물질이 쉽게 입자 경계 영역으로 분리될 수 있어서, 높은 전도성을 갖는 상이 만들어질 수있다는 것이다. 이 분리 문제는 CdTe 합성공정 중에서도 있고, CdTe/CdS 기반 태양전지가 빛에 노출되는 동안에도 발생한다. 이와 같은 이유로 태양전지에 사용되는 CdTe와 CdS 박막소재는 보통 도핑되지 않은 채로 성장된다. 대신에 CdTe는 Cd과 Te 정공들이 도핑역할을 하기 때문에 시작 물질의 순도와 조성이 중요하다. CdTe 막을 제조하기 위한 방법으로는 진공증착법(Vacuum Evaporation), 원자층증착법(ALD, Atomic Layer Deposition), 전해도금법(Electro-Deposition), 스프레이열분해법(Spray Pyrolysis), 금속유기화학기상증착법(MOCVD, MetalOrganic Chemical Vapor Deposition) 등이 활용되고 있다.

CdTe를 이용하여 태양전지를 제작할 경우 광흡수 거리가 짧고 표면 재결합 속도가 크기 때문에 대부분 동종접합(Homojunction) 보다는 이종접합(Heterojunction) 형태로 제작된다. 이종접합 형태의 태양전지에 요구되는 조건은 접합을 형성하는 두 반도체의 격자상수(Lattice Constant) 및 열팽창계수(Thermal Expansion Coefficient)의 정합이 좋고, 광흡수층과 창층(Window Layer)의 밴드갭 차이(ΔE_g)가 될수록 크고, 큰 밴드갭을 갖는 창층으로 빛의 입

사가 가능한 것 등이다. 이러한 조건들을 만족하는 II-VI족 화합물 반도체의 이종접합 중에서 (n)CdS/(p)CdTe의 경우 ΔE_g도 크고, 접합 근방에 에너지 스파이크도 없다는 점에서 태양전지로 기대되는 접합이다.[21]

CdTe 태양전지는 일반적으로 광흡수층인 CdTe, 투명전극과 광투과층인 CdS 박막을 사용하고 있으며, 그 구조는 그림 19와 같다. 2001년도 미국의 NREL 연구팀이 투명전극 및 광투과층의 특성개선을 통하여 16.4%의 최고효율을 보고한 바 있다. 향후 후면전극의 전기저항을 낮추는 등의 기술적인 문제가 해결되면 18%까지 향상될 것으로 전망된다. 또한 기존의 CIS와의 탠덤구조를 통하여 고효율 태양전지 제조에 대한 연구도 진행하고 있다.

CdTe 태양전지는 그림 19에서 보듯이 일반적으로 2가지 다른 화합물 반도체층(CdS, CdTe)과 1개의 투명전극(ITO 또는 SnO_2:F) 및 전면과 후면의 금속전극으로 구성되어 있고, 각 구성 요소들의 전기적, 광학적 특성 및 각 층간의 계면상태에 따라서 태양전지의 효율 및 안정성이 결정된다. CdTe 태양전지를 구성할 때에는 일반적으로 빛이 입사되는 층을 먼저 코팅하는 소위 'Superstrate' 구조를 채택한다. CdS가 2.4eV의 에너지 밴드갭을 가지고 있기 때문에 가시광 영역의 빛은 창층인 CdS를 통과하여 CdTe에 의해 흡수되며, 전하를 생성하게 된다. CdTe에 비해 CdS의 도핑농도는 매우 높고, 두께 또한 얇아서 공핍층(Depletion Layer)은 거의 CdTe 영역에 형성된다. 빛에 의해 생성된 전하는 공핍층에 형성된 전기장에 의해 움직이게 된다. 이때 전자는 CdS 쪽으로, 정공은 CdTe 쪽으로 움직이고, 이로 인해 에너지 준위의 차가 발생하는데, 이 에너지 준위 차이가 광기전력에 해당한다.

이러한 태양전지로서의 성능을 결정짓는 요인으로 여러 가지가 있지만, 가장 중요하다고 알려져 있는 것은 CdTe/CdS 접합 특성과 후면 전극 특성이다. 앞서 언급했듯이 CdTe는 광흡수계수가 매우 커서 CdS를 투과한 빛은 CdTe 표면 즉, 결합 근처에서 모두 흡수되어 전하가 생성되며, 이러한 전하들은 전기장의 영향으로 이동하게 된다. 따라서 접합 특성이 우수하지 못하면 전하를 잘 생성하기 어렵고 잘 이동시키지도 못한다. 한편 CdTe는 높은 일함수로 인해 좋은 저항성접촉(Ohmic Contact)을 형성하기 어렵다. 접합 특성이 좋더라도 후면 전극에서의 저

항이 커지게 되면 전체적으로 전지 특성이 저하된다.

CdTe를 사용한 태양전지는 다결정 박막 형태로 제작되며, 비정질 Si 전지와 CiS계 전지와 함께 가장 실용화 가능성이 있는 박막형 태양전지로 평가 받고 있다. 특히 비정질 Si 태양전지에 비해서는 에너지 변환효율이 높고 성능의 안정성이 우수하며, CIS계 태양전지에 비해서는 대량 생산에 용이한 장점을 가지고 있다.

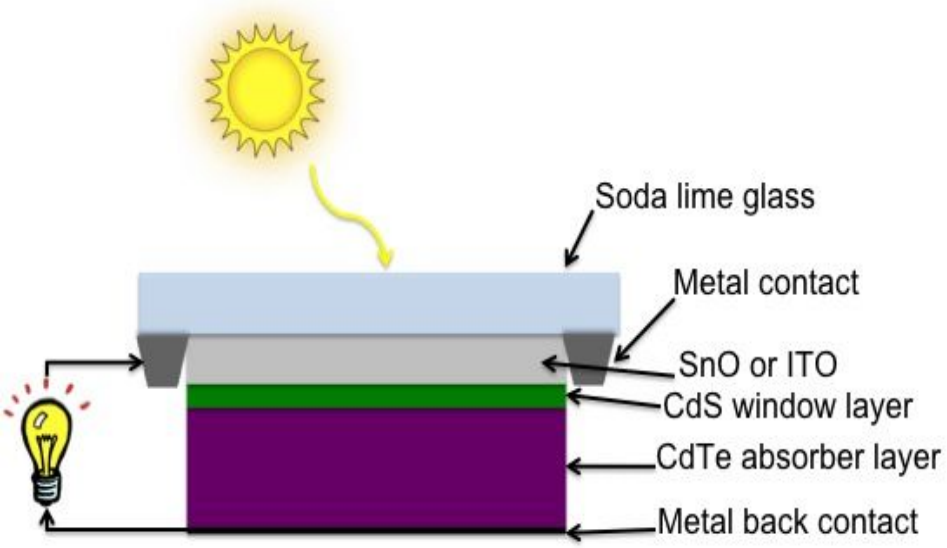


Fig. 19 Structure of CdTe Thin Film Solar Cell.

III. CdTe 박막 증착 및 도핑 공정

CdTe 기반 태양광 소자는 일반적으로 다결정 박막의 구조 및 표면 형태(surface morphology)에 기인한 불균일성에 상당한 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 따라서 고효율 태양광 소자의 제작을 위해서는 CdTe 박막의 증착 방법 및 제작 조건이 대단히 중요하다. 기존에 CdTe 박막의 제작을 위해서 근접승화법(close spaced sublimation, CSS), 물리기상증착법(physical vapor deposition, PVD), 진공증착법, 기상수송증착법(vapor transport deposition, VTD), 근접기상수송법(closed space vapor transport), 전착법(electrodeposition), 스크린프린팅법(screen printing), 스프레이열분해법(spray pyrolysis), 금속유기화학기상증착법(metalorganic chemical vapor deposition, MOCVD), and RF스퍼터링법(RF sputtering) 등이 사용되었음이 보고되었다.

일반적으로는 근접승화법이 장치가 간단하고 유지가 간편하며, 특히 소스와 기판과의 간격이 수 mm 정도에 지나지 않아 빠른 증착 속도로 대면적 태양전지를 제조하기에 적합한 방식으로 알려져 있다. 최근에는 근접승화법보다 양산에 적합한 기상수송증착법 공정이 적용되기도 한다. 기상수송증착법은 원소재를 가열하여 vapor를 만든 후 기판에 공급하는 방식이다. 한편 저비용 대량 생산 및 대면적 적용이 가능한 증착 방법이 필요하고 스퍼터링 방법이 적합한 방법으로 판단된다.

CdS를 증착하는 방법으로는 진공증착법, 스퍼터링법, 화학기상증착법, 스프레이열분해법, 화학용액성장법(chemical bath deposition, CBD) 등이 있다. 화학용액성장법은 CdS 박막이 성장하는 기판을 비롯하여 여러 종류의 화학종을 포함한 수용액에서 화학반응을 이용하여 증착 속도를 조절하는 것이 특징이다. 역시 저비용 대량 생산 및 대면적 적용을 위하여 스퍼터링 방법으로 CdS 박막을 증착하는 방법에 대한 연구가 필요하다.

A. 스퍼터링 공정

스퍼터링법은 스퍼터링 가스를 진공분위기로 이루어진 챔버 내로 주입하여 플라즈마를 생성시킨 후 성막하고자 하는 타겟(target) 물질과 충돌시켜 이를 기

판(substrate)에 증착시키는 방법이다. 일반적으로 사용되는 스퍼터링 가스는 불활성 가스(inert gas)인 Ar을 사용한다. 스퍼터링 장치의 시스템은 타겟 쪽을 음극으로 하고 기판 쪽을 양극로 한다. 전원을 인가하면 주입된 스퍼터링 가스(Ar)는 음극쪽에서 방출된 전자와 충돌하여 여기되어 Ar^+로 되고 이 여기된 가스는 음극인 타겟 쪽으로 끌려서 타겟과 충돌한다. 이때 여기된 가스 하나하나는 $h\nu$만큼의 에너지를 가지고 있으며 충돌시 에너지는 타겟 쪽으로 전이되며 이때 타겟을 이루고 있는 원소의 결합력과 전자의 일함수를 극복할 수 있을 때 타겟으로부터 원자와 분자가 떨어져 나오게 된다. 떨어져 나온 타겟의 원자와 분자는 자유행정거리만큼 부상하고 타겟과 기판과의 거리가 자유행정거리 이하일 때 성막된다.

따라서 스퍼터링 시 기판과 타겟과의 거리는 중요한 인자가 된다. 여기서 인가된 전원이 직류일 경우를 직류스퍼터링법(DC sputtering methode)라 하며 일반적으로 전도체의 스퍼터링에 사용된다. 절연체와 같은 부도체는 교류 전원을 사용하여 박막을 제조한다. 이때 교류전원은 13.56 ㎒의 주파수를 가지며 이를 RF라 한다. 이러한 교류 전원을 인가전원으로 사용하는 스퍼터링법을 교류스퍼터링(RF sputterig)법이라 한다. RF 스퍼터링법은 다른 디지털 회로에 노이즈의 발생원인이 될 수 있으므로 시스템적으로 노이즈 필터나 절연체에 의한 차폐와 접지가 중요하다.

마그네트론 스퍼터링(magnetron sputtering)이란 발생된 플라즈마를 영구자석에서 발생하는 자속에 의해 집진하여 기판에 성막시키는 방법이다. 이러한 집진이 이루어질 경우 전체가 발생한 플라즈마는 균일하게 되어 결과적으로 균일한 박막을 제조할 수 있다. 영구자석은 NbFeB계가 주로 사용되며 과거에는 링형태를 여러개 합쳐서 제조하였지만 현재는 평판형태로 제작한다. 마그네트론은 타겟 밑에 놓으며 인가된 전원에 따라 RF · DC magnetron sputtering이라 한다.

이러한 스퍼터링법의 장점은 넓은 면적에서 균일한 박막두께로 증착이 가능하며 박막 두께의 조절이 비교적 용이하고 다른 증착법에 비하여 보다 정확한 합금 성분 조절 가능하다는 것이다. 그림 20은 이러한 스퍼터링법의 원리를 나타낸 것이다.

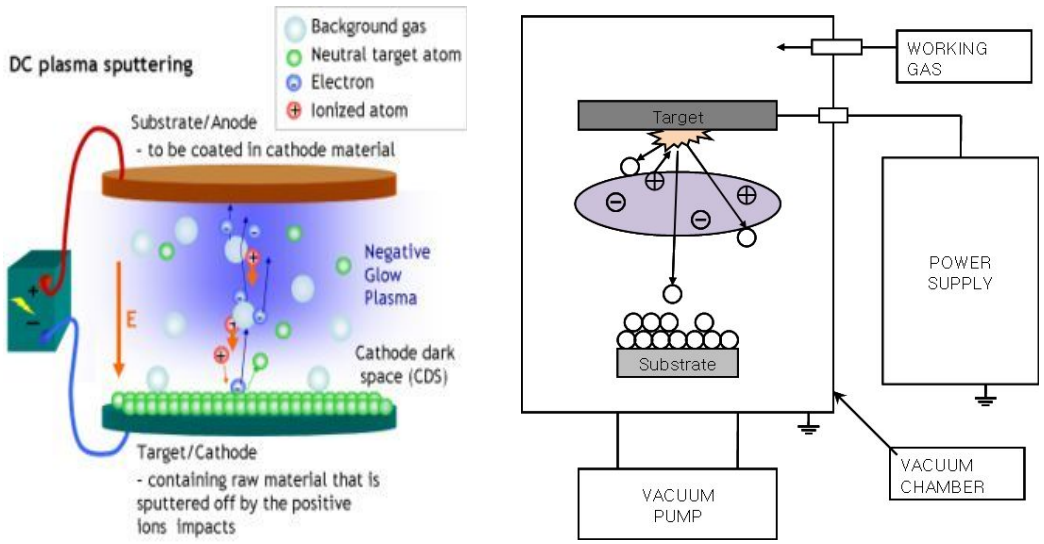


Fig. 20 Structure of RF-Magnetron Sputtering.

B. 레이저확산 도핑 공정

632.8nm의 파장을 가지는 He-Ne(헬륨-네온) 레이저는 최초의 가스 레이저이다. 주로 간섭, 회절, 굴절 등 기초 광학 실험용으로 가장 흔히 사용되고 잇으며 작은 것은 출력이 0.1mW 에서 큰 것은 100mW에 이르는 대형 레이저까지 다양한 출력이 있다. He-Ne 레이저의 매질은 He과 Ne의 혼합 기체로서 Ne 가스에서 레이저가 발진된다.

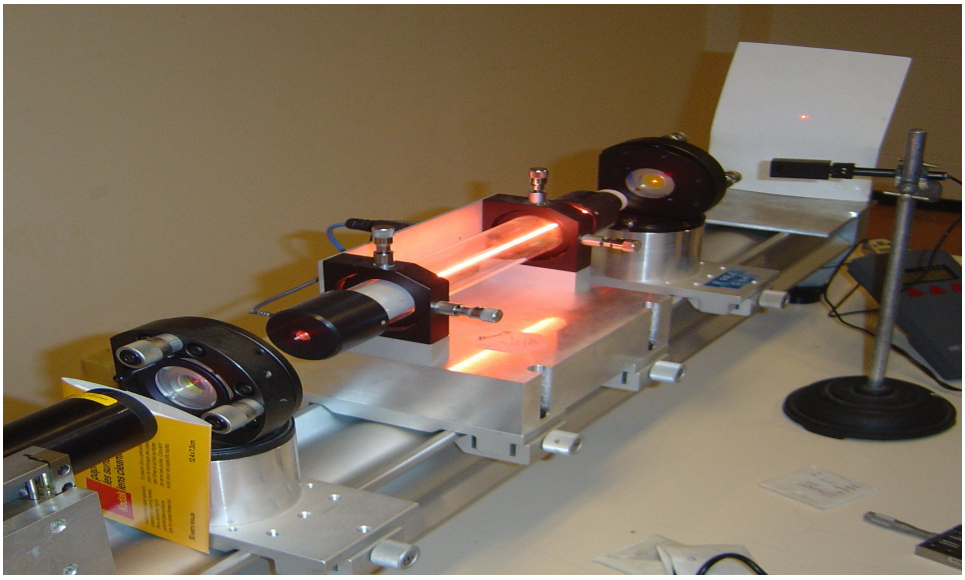


Fig. 21 He-Ne Laser Equipment

He 가스는 Ne 가스를 여기시키기 쉽게 하기 위한 것으로서 길이가 수십cm 되는 모세관에 약 수 torr(mmHg) 이하의 He과 Ne을 채우고 수 천 볼트의 직류 고전압을 가하여 방전시키면 전자가 He 원자와 충돌하여 He이 2^1s 와 2^3s의 높은 에너지 상태로 들뜨게 된다.

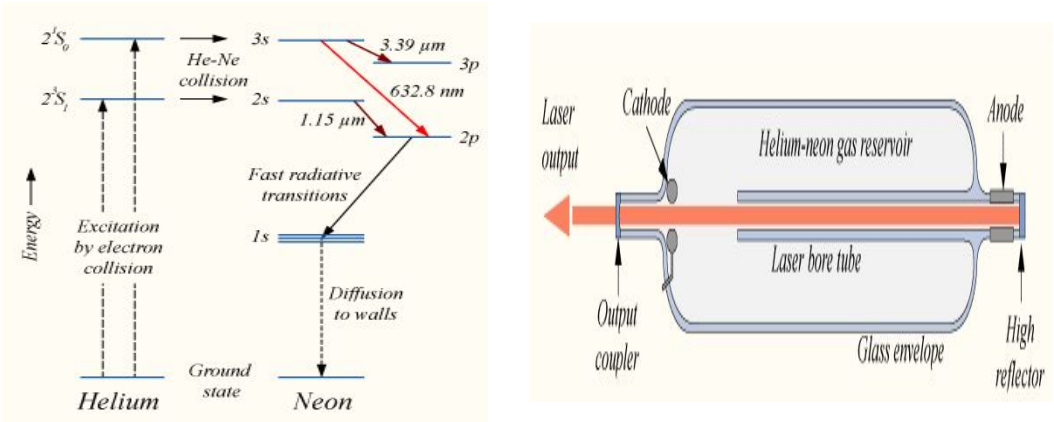


Fig. 22 Fundamental Principle and Basic Schematic of He-Ne Laser

이 들뜬 He 원자는 Ne 원자와 충돌하여 He의 에너지가 Ne 에 전달된다. 충돌 후 He은 낮은 에너지 상태로 떨어지고 Ne은 각각 5s 와 4s 상태로 들뜨게 되는데, 이들보다 낮은 4p와 3p 상태는 수명이 이들보다 짧아서 쉽게 낮은 에너지 상태로 떨어지므로 결국 5s와 4p 사이에서 밀도 반전이 일어나게 되고 4s와 3p 또는 5s와 3p 사이에서도 밀도 반전이 형성된다. 이 때 공진기의 선택에 따라서 5s와 4p 사이에서 적외선인 3.39㎛의 파장 및 5s와 3p 사이의 632.8nm의 붉은 파장, 또는 4s와 3p 사이의 1.15㎛의 파장을 선택할 수 있게 된다. 일반적으로는 632.8nm의 가시광 영역의 붉은 파장만을 발진 시키는 공진기를 사용하는 경우가 많으며, 본 논문에서도 632.8nm의 가시광 영역 붉은 파장의 He-Ne 레이저를 조사 시간을 조절하며 시료에 노출시켜 Ag 및 Al을 도핑하였다.

IV. 실험

현재 태양 전지 시장은 복잡한 제조 공정과 높은 가격에도 불구하고 실리콘을 이용한 태양 전지가 전체 생산량의 99%를 차지하고 있다. 실리콘은 간접 천이형 에너지 밴드갭을 가지고 있고, 광 흡수율이 낮아서 태양광 발전의 이상적인 물질은 아니라고 알려져 있다. 따라서 경제성 향상을 위해서 수백 μm 두께의 기존 실리콘 태양 전지의 효율을 상회할 수 있는 태양 전지 재료 및 제조 공정의 개선을 통한 저가의 고효율 및 고신뢰도 박막 태양 전지의 개발 연구에 관심이 집중되고 있다.

박막 태양 전지의 재료로써 CdTe는 직접 천이형 에너지 밴드갭을 가지고 있고, 광흡수 계수가 $1x10^5cm^{-1}$로 반도체 중에서 가장 높아서 수 μm 이하의 박막으로 고효율의 태양 전지 제조가 가능하고, 또한 장기적으로 전기 광학적 안정성이 매우 우수하며, 1μm 내외의 두께로도 가시광의 99% 이상을 흡수할 정도로 광 흡수율이 높고, 다결정 박막 형태로 제작되어 실용 가능성이 높은 박막 태양 전지로 평가받고 있다. CdTe 태양 전지는 에너지 변환 효율이 높고 안정성이 우수하며, 대량 생산이 용이하다는 장점을 갖추고 있다. 태양 전지의 실용화를 위해서는 저비용 및 높은 광 흡수율을 가지는 II-VI족 화합물 반도체 태양 전지 박막에 대한 연구가 반드시 필요하다. 따라서 스퍼터링법을 이용한 CdTe 박막의 균일도가 우수한 대면적 증착법에 대한 연구가 절실하게 요구되고 있다. 또한 대면적 균일도 향상 및 국소적 표면 결함을 해결하여 광투과도 향상, 소자 성능과 신뢰도의 향상, 소자 수명 개선 등의 실현이 필요하다. 한편 윈도층으로 주로 사용되는 CdS 박막의 스퍼터링 공정 진행 후 열처리 공정에 따른 박막 특성에 관한 연구는 미진한 상황이기 때문에 증착 기술의 개발 및 후속 공정의 최적화가 반드시 필요하다.

A. 박막 증착 공정

1. CdTe 박막

RF 마그네트론 스퍼터링(Vacuum Science Co.) 방법을 통해 300nm 또는 550nm의 CdTe 박막을 75×25mm^2 또는 2×2cm^2 크기의 코닝(Corning) 유리 기판에 증착하였다. CdTe 타겟은 LTS Chemical Inc.의 순도 99.999%의 2인치 지름의 타겟을 사용하였다. RF 마그네트론 스퍼터링 공정은 그림 23과 같은 Vacuum Science Co.(Korea)의 스퍼터링 장비를 사용하였다. Ar 가스 유량은 20 sccm, 기본 진공은 1.0×10^{-6} Torr, 기판과의 거리는 5.0 cm, RF 스퍼터링 파워는 35 watt, 공정시 진공 압력은 7.5×10^{-3} Torr로 고정하여 상온에서 5분간 스퍼터링 공정을 수행하였다. 기판은 초음파 세척기로 세정하고 질소로 건조하였고, 타겟은 10분간 프리스퍼터링을 진행하였다. 각각의 CdTe 박막 시료에서 엘립소미터(ellipsometry, J. A. Woollam Co., M-2000 V)를 사용하여 6점의 평균 두께를 측정하였다. 증착직후(as-deposited) CdTe 박막은 400℃에서 1시간 동안 진공 챔버에서 열처리를 진행하였다. 본 실험에서 사용된 CdTe 박막은 선행 연구에서 열처리 이전의 CdTe 박막이 n형 특성을 나타내었던 것과는 달리 모두 p형 특성을 나타내었다. 이상의 실험 조건을 표 3에 요약하여 나타내었다.

Table 1 Process Parameters of CdTe Sputtering.

Substrate	75×25mm^2 / 2×2cm^2 Glass
Pre-sputtering Time	10 minutes
Ar Gas Flow Rate	20 sccm
Sputtering Time	5 / 7 minutes
RF Power	35 watts
Base Pressure	1.0×10^{-6} Torr
Vacuum Pressure	7.5×10^{-3} Torr
Substrate Temperature	20℃

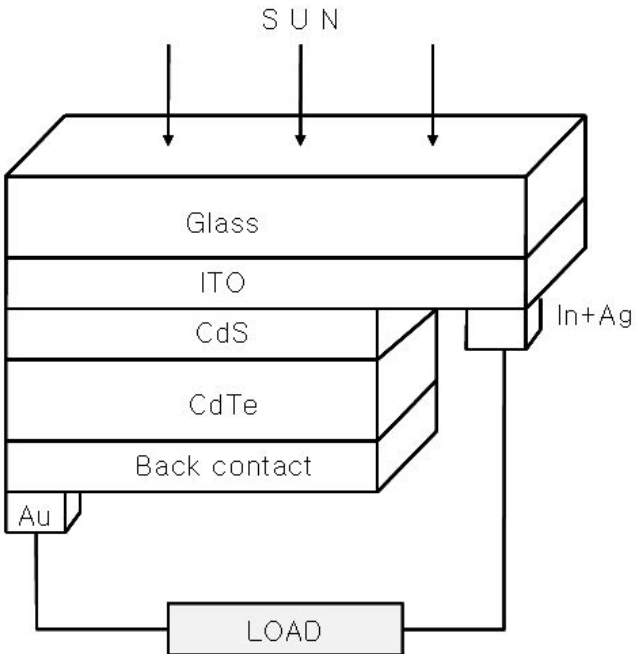


Fig. 23 Structure of CdTe/CdS Heterojunctioned Thin Film Solar Cells

Fig. 24 Sputtering Equipment

2. Ag 및 Al 박막

RF 마그네트론 스퍼터링(Vacuum Science Co.) 방법을 통해 300nm 또는 550nm의 CdTe 박막을 75×25mm^2 또는 2×2cm^2 크기의 코닝(Corning) 유리 기판에 증착하였다. 증착직후(as-deposited) CdTe 박막은 400℃에서 1시간 동안 진공 챔버에서 열처리를 진행하였다. Ag는 Ar 가스 유량 20 sccm, 기본 진공은 1.0×10^{-6} Torr, 기판과의 거리는 5.0 cm, RF 스퍼터링 파워는 20 watt, 공정시 진공 압력은 7.5×10^{-3} Torr로 고정하여 상온에서 15초 스퍼터링 공정을 수행하였다. Ag 박막의 평균 두께는 10nm 이었다. Al는 Ar 가스 유량 20 sccm, 기본 진공은 1.0×10^{-6} Torr, 기판과의 거리는 5.0 cm, RF 스퍼터링 파워는 20 watt, 공정시 진공 압력은 7.5×10^{-3} Torr로 고정하여 상온에서 15초 스퍼터링 공정을 수행하였다. Al 박막의 평균 두께는 10nm 이고 XRR(X-ray reflectometry) 방법을 통하여 측정하였다.

Table 2 Process Parameters of Ag / Al Sputtering

Substrate	75×25mm^2 / 2×2cm^2 Glass/CdTe
Pre-sputtering Time	10 minutes
Ar Gas Flow Rate	20 sccm
Sputtering Time	15 seconds
RF Power	35 watts
Base Pressure	1.0×10^{-6} Torr
Vacuum Pressure	7.5×10^{-3} Torr
Substrate Temperature	20℃

B. 측정 및 분석 공정

1. 두께 측정

각 공정 조건들의 CdTe 박막의 두께를 측정하기 위해서 J.A Woollam 사의 엘립소미터(M-2000V) 장비를 사용하였다. 엘립소미터는 레이저빔을 사용하며 스펙트로미터와는 다른 원리로 측정한다. 레이저빔은 편광(polarization)되어 있는데, 편광된 빔은 박막이 입혀진 웨이퍼에 어떤 각도로 들어오게 되고, 그 빔은 산화막을 통과하여 실리콘과 산화막의 경계에서 반사된다. 박막에 빛이 들어오고 있을 때 빔의 면이 회전하면, 이때 빔이 회전하는 두께와 굴절률을 계산하여 측정하는 장비이다.

하지만 시료 전체의 평균 균일도를 측정하기에 엘립소미터의 박막 표면의 측정 범위가 협소하고 전체적인 평균값을 구할 수 없기 때문에 그림 25와 같은 바둑판 배열 방식으로 시료를 측정함으로써 CdTe 박막 표면 평균 두께를 구하고, 그 평균 두께에 따른 표준 편차 값을 구함으로써 박막의 표면 균일도를 구하였다. 즉 6번을 측정 하여 각 부분별 평균값을 이용하여 구한 표준 편차 값이 작을수록 표면 균일도가 우수함을 뜻한다. 그림 26은 본 논문에서 사용한 J.A Woollam 사의 엘립소미터(M-2000V) 장비의 사진 및 측정원리 모식도이다.

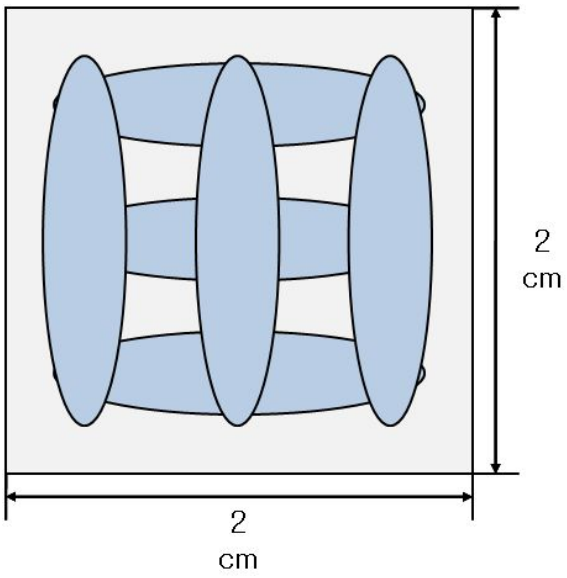
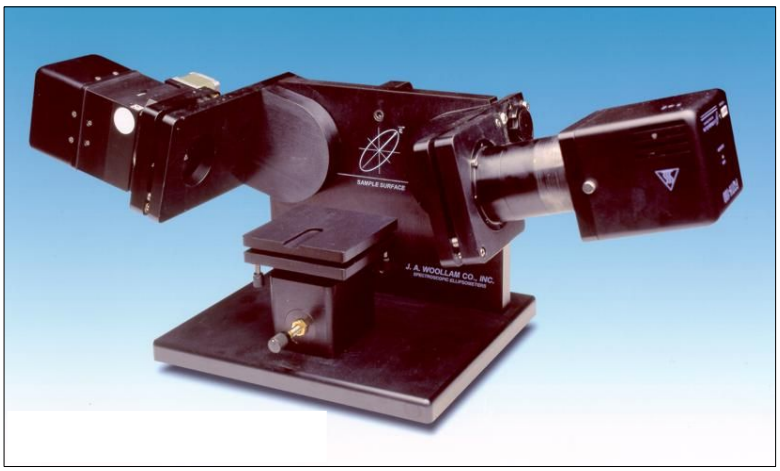


Fig. 25 Range Measured by Ellipsometry.



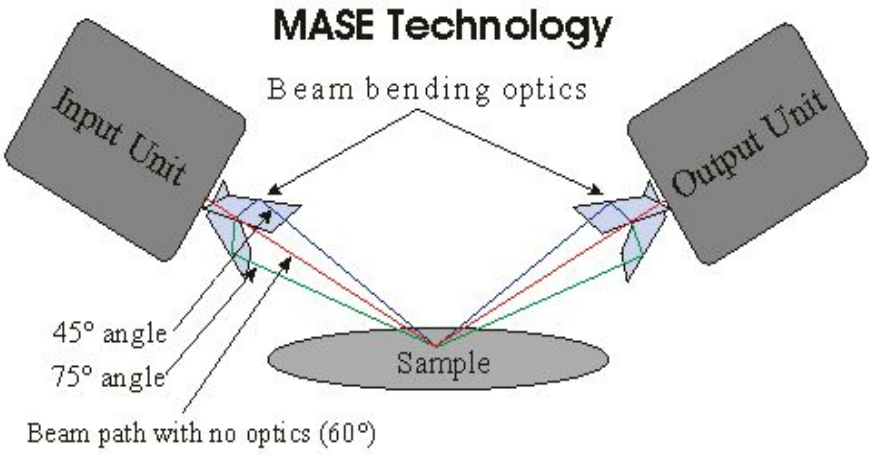


Fig. 26 Photograph and Principle of Ellipsometry Measurement.

2. CdTe 박막의 결정학적 특성

CdTe 박막의 도핑에 따른 결정구조 및 방향성의 특성 변화를 알아보기 위하여 XRD(X-ray Diffractometer) 분석을 실시하였다. XRD는 독일의 물리학자 뢴트겐에 의해 1895년에 발견되었으며, 라우에의 의해 결정에도 이용할 수 있는 X-선의 회절현상이 발견되었다. 이는 계속하여 브래그 부자에 의한 X-선이 원자가 규칙적으로 배열되어 있는 평행면에서 반사된다는 생각에 기인한 유명한 법칙인 브래그 법칙($2d\sin\theta = n\lambda$)을 축으로 한 계속적인 발전을 거듭하여 오늘날에 이르게 되었다.

본 논문에서는 그림 28과 같이 Philips사의 X' pert-PRO-MRD XRD 장비를 이용하여, X-ray 파장 Cu Kα = 0.15405 nm이며, 2θ의 범위는 10° ~ 65° 이고, Scan Speed는 약 3° /min으로 하였으며, 가속전압과 전류는 40kV, 30mA으로 분석하였다.

Fig. 27 XRD Equipment.

3. 오제이분광분석기 분석을 통한 CdTe 박막의 도핑 정도 분석

오제이분광분석기(AES, Auger electron spectroscopy)은 수 백 Angstrom 크기로 집속된 전자빔을 재료의 표면에 입사시켜 방출되는 Auger 전자의 에너지를 측정하여 재료 표면을 구성하고 있는 원소의 종류 및 양을 분석해내는 표면 분석장치이다. 재료의 표면에 입사된 전자는 재료를 구성하고 있는 원자들을 이온화 및 여기시키면서 에너지를 잃고 멈추게 하는데, 이 과정에서 형성되는 excitation volume은 직경 1~2μm에 달하게 되며 그 안에서는 Auger 전자를 포함한 2차 전자 및 X-ray가 발생하게 된다. 투과 거리가 긴 X-ray에 경우, 표면 이하 깊은 곳에서 발생해도 초기의 에너지를 잃지 않고 표면 밖으로 나올 수 있지만 3000eV 이하의 에너지를 갖는 대부분의 Auger 전자를 비롯한 전자의 경우는 약 10단 원자층 이하의 투과거리 때문에 표면 가까이서 발생하는 것만 초기의 에너지를 보유한 채 표면 밖으로 나올 수 있게 된다. 바로 이러한 특성이 AES 표면 선택성(surface selectivity)라 할 수 있다.

Fig. 28 AES (Auger electron spectroscopy) Equipment

Auger 전자의 생성 원리는 전자빔이나 X-ray를 이용, 원자의 하부각 전자를 쳐내면 hole이 생성되고 이 hole은 보다 상부각에 위치한 전자가 내려오면서 채워지게 된다. 이 과정에서 야기되는 binding 에너지의 차이는 X-ray로 방출되거나 아니면 다른 전자를 방출함으로써 해소되게 되는데 2KeV 이하의 binding 에너지를 갖는 얕은 전자각에서 발생되는 hole은 Auger 전자의 방출에 의한 전이가 지배적이다. 이러한 Auger 전자의 kinetic 에너지는 전이(transition)에 관계하는 전자각의 binding 에너지들에 의해 구해진다. 이와 같이 binding 에너지에 의해 결정되는 Auger 전자의 에너지는 원소마다 고유하므로 이를 이용하여 재료의 구성 원소를 구분해 낼 수 있게 된다.

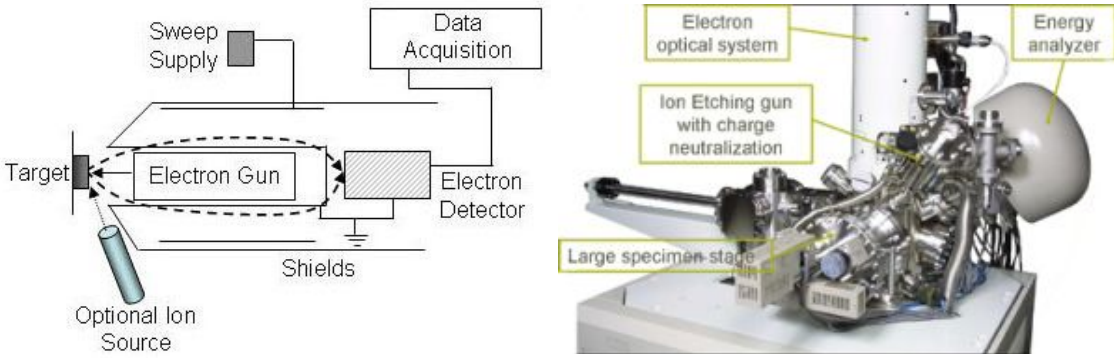


Fig.29 Schematic and Structure of AES

AES 장치는 4부분, 즉 primary beam으로 사용되는 electron gun, sample에서 방출되는 전자의 에너지 스펙트럼을 측정하는 electron analyzer, sample의 표면 cleaning이나 depth profiling을 위한 ion gun 및 sample manipulator로 나눌 수 있는데 이들은 분석 중에 sample 표면의 오염 방지 및 작동을 위해 진공 chamber 속에 장착되어진다. AES의 가장 큰 장점은 집속이 가능한 전자빔을 사용, 표면의 작은 부분만을 선택적으로 볼 수 있다는 점이다. 이는 수 백 angstrom

으로 집속된 electron beam을 재료의 표면에 입사시켜 방출되는 Auger electron의 에너지를 측정함으로써 표면 구성 원소의 종류 및 양을 분석해내는 AES의 표면 선택성 뿐만 아니라 넓이 방향의 선택성(spatial selectivity) 때문에 표면 분석의 3대 기종이라 일컬어지는 AES, XPS, SIMS 중에서도 가장 널리 사용되고 있는 표면 분석 장비가 되었다.

4. CdTe 박막의 광 특성

CdTe 박막의 광투과도(optical transmittance) 및 광흡수도(absorbance) 등을 측정하기 위해서 Varian Techtron사의 Cary500scan UV-Visible spectrophotometer 장비를 이용하여 측정하였다. 측정 파장의 범위는 CdTe 박막의 주된 광흡수 영역인 가시광(400~800nm 범위) 영역으로 국한하였다. UV-Visible spectrophotometer 장비는 시료의 반사도 및 투과도를 특정하는 장비로써 측정 파장의 정확도는 가시광 영역에서 ±0.05nm로 대단히 정확한 계측 장비에 속한다. 또한 측정 온도는 상온이며 사용 광원은 tungsten-halogen, deuterium lamp 등을 사용하는 장비이다. 이렇게 구해진 광투과도를 이론적 고찰에서 설명하였던 Lambert's law에 적용하여 흡광도를 구하고 가시광 영역에서의 평균 흡광도를 산출하였다. 그림 30은 본 논문에서 사용한 UV-Visible spectrophotometer 장비 사진이다.

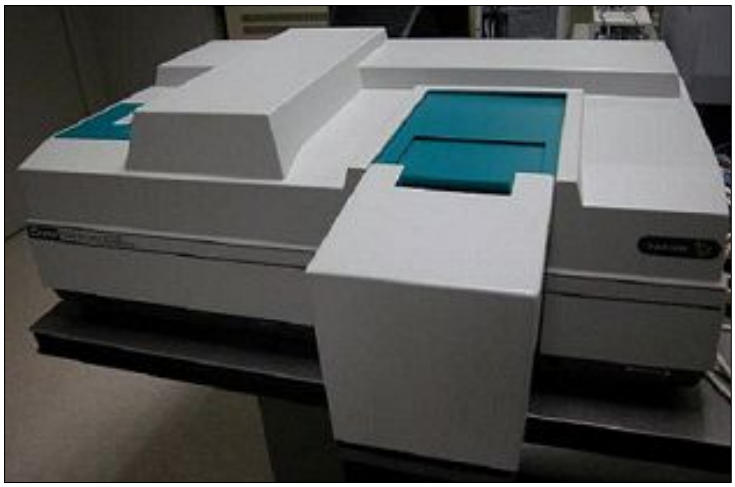


Fig. 30 UV-Visible Spectrophotometer Equipment.

5. CdTe 박막의 전기 특성

CdTe 박막의 캐리어 이동도(carrier mobility), 비저항(resistivity) 및 캐리어 농도(carrier density)는 Accent Optical Technologies사의 HL5500PC Hall effect 측정시스템을 이용하여 분석하였다. Hall effect 측정시스템은 박막의 비저항, 표면 저항, 캐리어 농도, 캐리어 형태, 전하의 이동도 등을 측정할 수 있는 장비로써 측정 온도는 상온이며, 측정 방식은 Van de Pauw, Hall bar로 할 수 있다. 그림 31은 본 논문에서는 CdTe 박막의 표면 저항값과 전하 이동도 등을 측정하는 데에 사용한 Hall effect 측정시스템의 사진이다.

Fig. 31 Hall Effect Measurement System.

C. 이온교환법을 통한 CdTe 박막의 Ag 도핑

최근 에너지 자원의 주된 연구테마는 친환경, 저비용으로 요약할 수 있으며, 이를 위해 태양광, 바이오, 연료전지, 태양열 등의 신재생에너지에 관한 연구가 활발히 진행 중이다. 그 중 태양전지를 이용하여 광기전력 효과를 통해 태양광을 전기 에너지로 변환시켜주는 태양광 발전은 현재 가장 실용화에 근접한 신재생에너지이지만 높은 발전 비용이라는 문제점을 안고 있다.[29] 따라서 현재 높은 효율로 가장 많은 생산량을 가지고 있는 실리콘 태양전지를 대체하기 위하여 CdTe, CIGS 등의 화합물 흡광층을 이용한 태양전지 연구가 활발히 진행 중에 있다.[5] 특히 Ⅱ-Ⅵ족 화합물인 CdTe를 사용한 이종접합 박막 태양전지는 박막의 증착 시에 스퍼터링법(sputtering), 근접승화법(close-spaced sublimation), 스크린 프린팅법(screen printing), 스프레이법(spraying), 전해석출법(electrodeposition) 등 다양한 방법을 통하여 박막의 제조가 용이한 특징을 가지고 있다.[7,10] 또한 에너지 변환에 가장 적합한 1.45 eV의 밴드갭 에너지를 가지고 있으며, $1\times10^{5}cm^{-1}$의 높은 광흡수계수로 인하여 수 ㎛만으로도 충분한 양의 빛을 흡수할 수 있는 장점을 가지고 있다.[30] 하지만 높은 광흡수계수에 비해 CdTe 태양전지는 소면적, 대면적 모두 이론적으로 도달할 수 있는 최고 효율에 미치지 못하고 있기 때문에 CdTe 박막의 특성을 개선하기 위한 표면 균일도 향상, 증착 공정 조건 개선 및 도핑 등에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.[11,12] 그 중에서 도핑 방법은 CdTe 박막의 광, 전기적 특성을 개선시키기 위해 구리(Cu), 은(Ag) 등의 물질들을 박막 내로 확산시켜 CdTe 박막의 특성을 향상시키는 것이다.[13,14] 그러나 Cu는 수백 ℃의 높은 온도에서만 높은 용해성과 열확산성을 보여주는 문제점을 가지고 있기 때문에 도핑에의 어려움이 있고, 도핑 이후에도 확산에 의한 태양 전지 소자의 특성을 열화시키는 단점이 있다.[11,15] 본 연구에서는 CdTe 박막에 Ag를 도핑 시키기 위하여 이온 교환법(ion exchange method) 공정 조건을 확립하고자 Ag 이온 용액의 온도와 농도의 변화가 CdTe 박막의 광, 전기적 특성에 미치는 영향을 조사 하였다. CdTe 박막의 광특성으로는 가시광 영역에서의 평균 흡광도를 측정하여 비교 분석 하였으며, 전기적 특성의 비교를 위해서는 홀효과(Hall effect) 측정을 통해 표면 저항과 전하 농도를

비교하였다. 또한 오제이전자분광분석기(Auger electron spectroscopy, AES) 정량 분석을 통해 깊이 방향에 대한 Ag의 도핑 정도를 측정하여 비교 분석하였다. 이상과 같은 실험을 바탕으로 CdTe 박막의 이온 교환법을 통한 최적 Ag 도핑 공정 조건과 Ag 도핑에 따른 CdTe 박막의 광, 전기적 특성의 영향에 대해서 연구하였다.

본래 CdTe 태양전지의 구조는 빛이 잘 투과되는 유리나 투명성 재질의 기판에 전면의 투명 전극(In_2O_3, SnO_3, ITO 등), 광투과층, 광흡수층, 후면전극(Au, Cu/Au 등)으로 이루어져 있으나, 본 실험에서는 CdTe 박막 특성 영향 비교에 중점을 두었기 때문에 유리 기판에 CdTe 박막만을 증착하여 실험을 실시하였다. 유리기판은 Corning Co. Inc. (75×25 mm) 슬라이드글라스(slide glass)를 사용하였다. 일반적으로 CdTe 박막의 제작 방법으로는 스크린 프린팅법, 스프레이법, 전해석출법, 스퍼터링법, 근접승화법 등이 알려져 있다.[7,10] 본 실험에서는 RF 마그네트론 스퍼터링법(Vacuum Science Co.)으로 CdTe 박막을 증착했다. 스퍼터링법은 넓은 면적에 균일한 박막 두께의 증착이 가능하고 박막 두께 조절이 비교적 용이 하여 정확한 합금 성분 조절이 가능하다는 장점을 가지고 있다.[18,31] RF 마그네트론 스퍼터링법에 사용된 CdTe 타겟은 LTS Chemical Inc., USA.에서 제조한 순도 99,999%의 2인치 타겟이다. CdTe 박막의 제작 공정 조건은 기판온도, 타겟과의 거리, 스퍼터링 시간, Ar 가스 주입량, 초기진공도를 각각 20℃, 5cm, 8분, 20sccm, 1.0×10^{-6}Torr로 동일하게 고정을 시켰다. CdTe 박막의 증착 전에는 프리스퍼터링을 10분씩 실시하여 타겟의 불순물을 제거하였다. CdTe 박막의 증착 과정에서는 RF source power를 35Watt, Ar 가스압을 7.5×10^{-3}Torr로 동일하게 유지하였다. 증착된 CdTe 박막은 400℃의 진공 상태에서 1시간 동안 열처리를 하였다. 증착된 CdTe 박막은 이온 교환 용액의 Ag 농도에 따라 도핑을 실시하였다. 이온 교환 용액으로는 Sigma-Aldrich의 $AgNO_3$를 DIW(de-ionized water)에 용해하여 사용하였으며, 이 때 용액의 온도와 도핑 시간은 15℃, 5분을 유지하였고 농도는 각각 0.01, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3wt%로 구분하였다. 실험 후 증류수를 통해 세척 후 자연건조를 실시하였다. 그리고 UV-Visible spectrophotometer와 홀효과측정기(Hall effect measurement

system)를 통해 가시광 영역 평균 흡광도와 표면 저항, 표면 홀농도를 측정하였으며, 이를 통해 얻어진 결과를 바탕으로 CdTe 박막의 광, 전기적 특성의 개선이 뚜렷한 농도의 최적 공정 조건을 선정하였다. 온도 변화에 따른 실험은 선정한 최적 농도 조건에서 용액 온도를 변화시키며 실험을 진행하였다. 오스발트의 희석법칙(Ostwald ‘s dilution law)에서 이온화는 온도와 전해질의 농도가 주요 변수로 작용함을 바탕으로 온도와 농도에 따른 특성 변화를 관찰하였다.[32] 온도 조건은 각각 15, 30, 45, 60, 75℃로 구분하였으며, 각 시료들은 동일한 장비를 통해서 광, 전기적 특성을 측정하였다. 한편 AES 분석을 통해 Ag 도핑의 정량 분석 비교를 실시하였다. 표 1은 본 연구를 위한 실험 공정 조건을 나타낸 것이다.

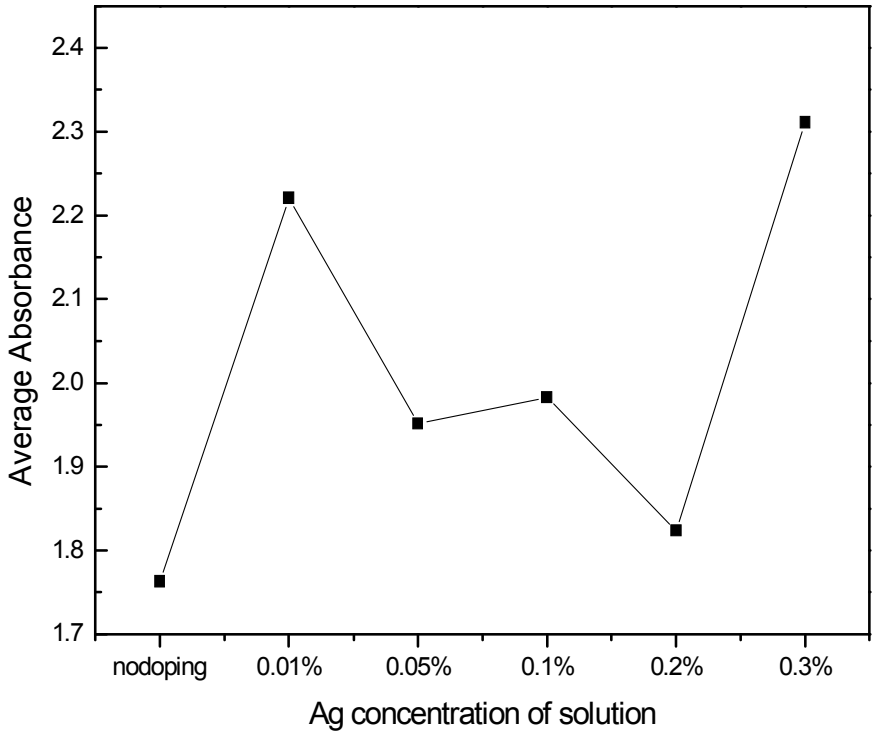


Fig. 32 (a) Average Absorbance(300-800nm) as Ag Concentration at 15℃.

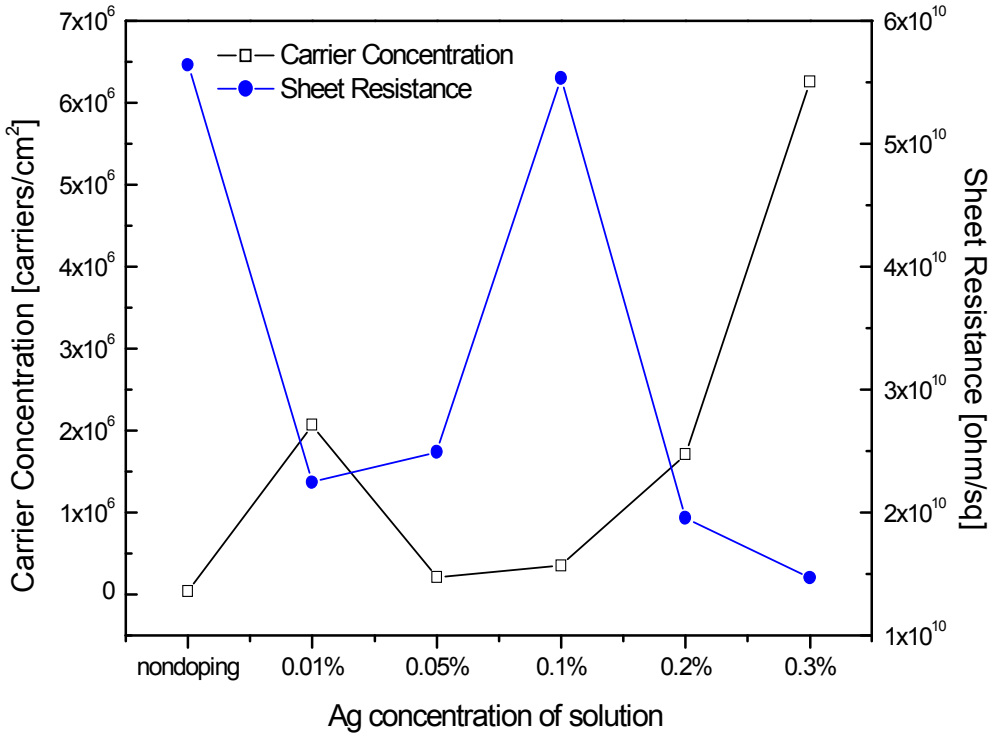


Fig. 32 (b) Sheet Resistance and Carrier Concentration as Ag Concentration at 15℃.

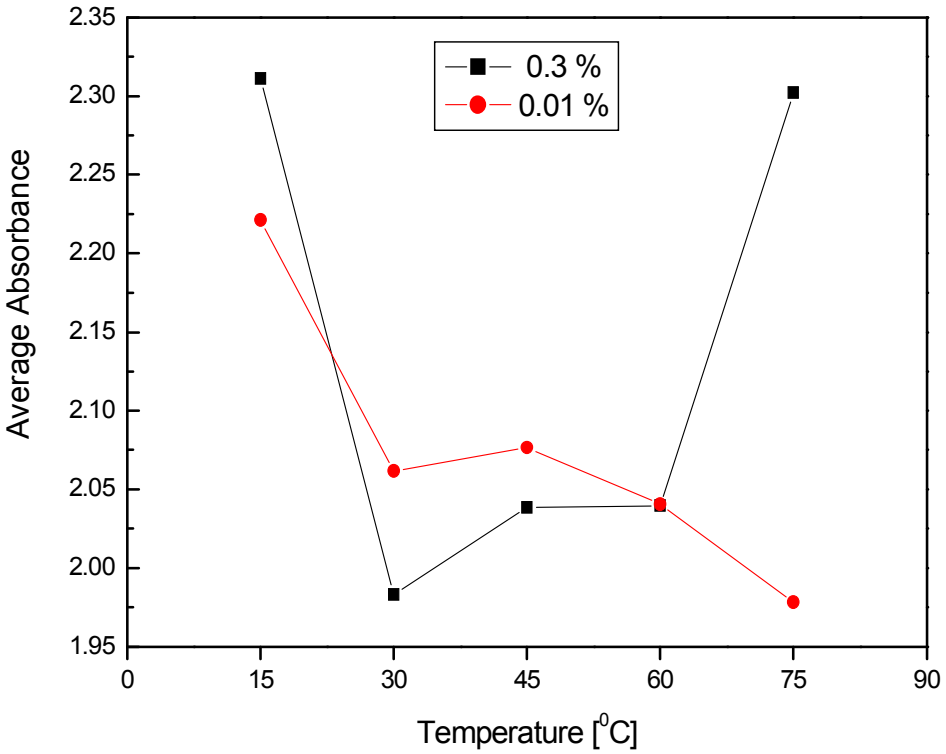


Fig. 33 Average Absorbance as Temperature at 0.01% and 0.3%(300-800nm)

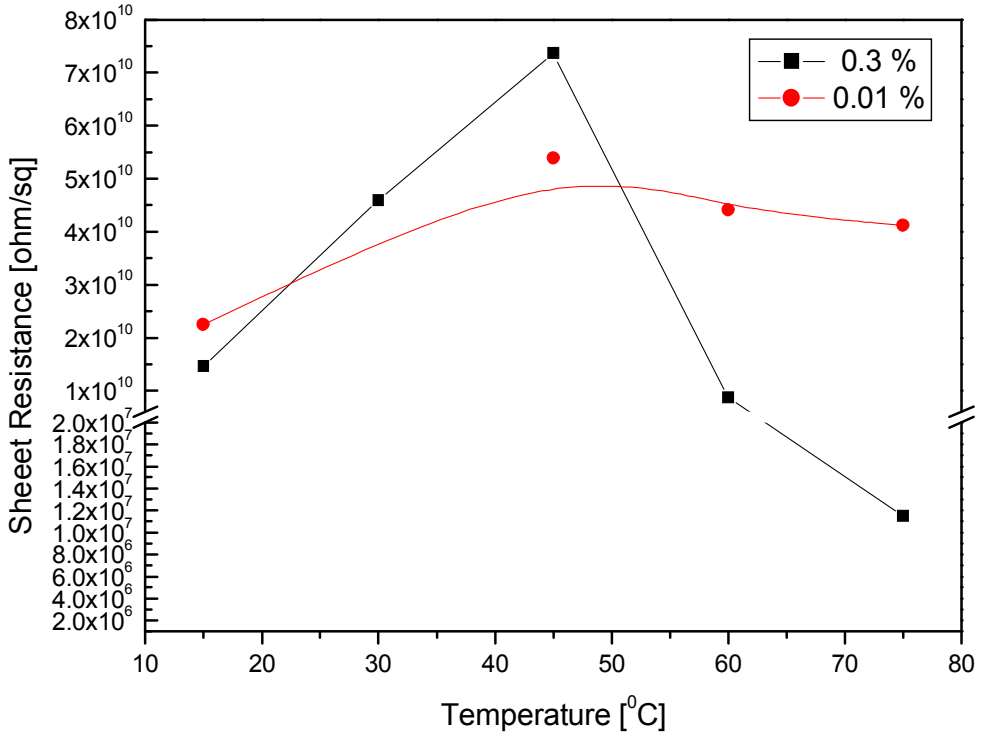


Fig. 34 Sheet Resistance as Temperature at 0.01% and 0.3%

동일한 15℃ 온도에서의 이온 교환 용액의 농도에 따른 광, 전기적 특성을 그림 32에 나타내었다. 광 특성 비교의 지표인 가시광영역(300-800nm)에서의 평균 흡광도를 보면 도핑을 하지 않은 시료는 1.76으로 나타났으며, Ag 도핑을 실시한 모든 조건에서 최소 1.82에서 최대 2.31로 모두 평균 흡광도가 개선 된 것을 확인할 수 있다. CdTe 등의 칼코게나이드 계열 박막에서는 Ag와 같은 금속성 이온종은 광의 빠른 확산과 분해를 야기한다고 알려진 사실과 일치하는 결과이다.[33] 즉 Ag의 도핑이 CdTe 박막의 흡광도를 증가시켰으며, 그 중에서도 0.01%와 0.3%의 농도에서 가장 우수한 특성을 보여 주고 있다. 흡광도가 높다는 것은 얇은 박막으로도 충분한 빛을 흡수할 수 있으므로 광흡수율의 증가를 의미하며, 이는 곧 박막의 두께를 줄임으로써 제조단가의 절감이 가능하게 할 수 있다. 또한 CdTe 박막의 전기적 특성 비교를 위하여 홀효과를 이용하여 표면저항과 전하 농도를 측정하였다. 태양전지의 전기적 특성은 투명 전도막과 전극 사이에 측정된 전지 전체의 직렬저항의 영향을 받는다. 즉 고효율의 태양전지 제조를 위해서는 이 직렬저항이 낮아야 하는데, 직렬저항에 영향을 미치는 요소로는 CdS와 CdTe 박막 사이의 계면저항, CdTe 박막 자체 저항과 CdTe와 전극간의 접촉 저항이 있다.[18] 또한 CdTe 박막의 자체 저항과 전하 농도는 다음 식 (16)과 같은 관계를 가지고 있다.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = n\mu e \tag{16}$$

위 식에서 σ는 전도율, ρ는 고유저항, n은 전하 농도, μ는 전하이동도, e는 전자 한 개의 전하량을 나타내며, 식에서와 같이 전하 농도와 표면 저항은 반비례 관계를 나타낸다.[34] CdTe 박막의 저항이 낮을수록, 즉 전하농도가 높을수록 직렬저항 값을 낮출 수 있다. 그림 32(b)는 CdTe 박막의 표면 저항과 전하 농도를 나타낸 것으로 도핑을 하지 않은 시료보다 Ag 도핑을 수행한 모든 표면 저항은 더 낮게 나타났다. 이 결과는 CdTe 박막에 Ag를 도핑 시킬 경우 고유저항이 낮아진다고 보고된 연구 결과들과 일치하는 결과이다.[35] 또한 CdTe 박막의 전하

농도는 도핑을 수행한 시료들이 더 우수한 결과를 보여주고 있는데, 이 결과 또한 위 식에서 고유저항과 전하 농도와의 관계와 일치한다. 그 중에서도 0.01%와 0.3%의 조건들이 가장 우수한 특성들을 보였다. 이러한 결과를 바탕으로 CdTe 박막에 Ag를 도핑하기 위한 이온 교환 용액의 Ag 농도를 00.1%와 0.3%로 판단하고, 0.01%와 0.3% 각각의 농도에서 이온 교환 용액의 온도에 따른 CdTe 박막의 광, 전기적 특성을 측정하였다.

그림 33은 각각 0.01%와 0.3%의 농도에서 이온 교환 용액 온도에 따른 Ag 도핑을 수행한 CdTe 박막의 가시광 영역에서의 평균 흡광도를 나타낸 것이다. 그림 33에서 나타난 결과에 의하면 0.3% 농도로 15℃와 75℃의 Ag 용액에서 도핑한 CdTe 박막은 0.01%에서 도핑한 모든 실험군 보다도 우수한 결과를 나타내었으며, 최고치는 약 2.3을 나타내었다. 75℃ Ag 용액에서 도핑한 CdTe 박막의 광흡수도가 높게 나온 것은 오스발트의 희석율과 일치하는 결과로 온도가 높을수록 이온화가 활발히 이루어져 확산에 의한 도핑이 잘 이루어졌음을 의미한다.[18] 그러나 15℃의 낮은 온도에서 광흡수도가 높게나온 것은 이온화가 적게되어 소량의 Ag가 도핑되면서 Ag 이온이 CdTe 박막의 깊숙히 확산되지 못함으로써 박막의 얇은 깊이 부분에만 불순물 층을 형성하여 광자결정을 이루는 층이 됨으로써 광의 투과를 방해하고 반사시켜 일종의 후면 광반사 태양전지의 광반사층의 역할을 하여 재흡수를 통한 광흡수도에 기여한 것으로 사료된다.[36,37] 이러한 경향은 CdTe 박막의 전기적 특성에 대한 홀효과측정기에 의해 측정 되어진 전기적 특성 결과들에서도 유사하게 나타난다.

그림 34는 0.01%와 0.3%의 농도에서 CdTe 박막의 이온 교환 용액의 온도에 따른 표면 저항을 나타낸 그림이다. 그림 34에서 0.3% 농도의 15℃, 60℃와 75℃ 조건에서 Ag를 도핑한 CdTe 박막의 표면 저항이 낮게 측정되었는데, 그 중에서도 75℃ 조건이 1.14×10^{7}[ohm/sq]로 가장 우수한 표면 저항값을 나타냈다. 또한 그림 35는 0.01%와 0.3%의 농도에서 Ag 도핑한 CdTe 박막의 온도에 따른 전하 농도를 나타낸 그림으로써 유사한 경향성을 보이며 0.3%, 75℃에서 도핑한 CdTe 박막의 전하 농도가 1.46×10^{9}[carriers/cm^{2}]로 가장 우수하게 측정되었다. 이상의 측정 결과는 그림 33의 결과와 일치하며 Ag 도핑을 수행한 CdTe

박막은 도핑에 의해 전하 농도가 증가함을 확인할 수 있다. 즉, 전하 농도가 증가한 것은 Ag 이온이 CdTe 박막으로 도핑이 잘 이루어 져서 전하 농도의 증가에 의한 CdTe 박막의 저항이 감소하고, 이 때 금속 이온에 의한 빠른 광확산에 의해 광흡수도까지 개선되었다고 사료된다. 이상의 결과와 같이 금속 이온이 증가함으로써 CdTe 박막 자체 저항이 감소하여 CdTe 태양전지의 직렬저항 값을 줄일 수 있고, 광흡수도가 개선됨에 따라 더 얇은 두께의 박막으로 태양전지를 제조할 수 있으므로 Ag 도핑은 에너지 변환 효율의 향상과 생산 원가를 절감할 수 있을 것으로 기대된다.

이와 같은 분석을 통해 확보한 평균 흡광도, 표면저항, 전하 농도에 관련된 결과 값들의 정량적인 비교를 통해 CdTe 박막의 광, 전기적 특성이 최선으로 개선되어진 공정 조건을 0.3% 농도의 15℃와 75℃라 판단하고 도핑을 하지 않은 CdTe 박막의 AES 깊이에 따른 정량 분석을 통해 CdTe 박막의 깊이 방향에 대한 조성 성분이 어떻게 변하였는지를 비교, 분석하였다. 그림 36(a)의 도핑을 하지 않은 시료와 이온 교환 용액의 온도를 달리하여 도핑한 (b)와 (c)에서 다른 원소들의 함량은 거의 변화가 없지만 Ag 성분비가 확연한 차이를 보임을 알 수 있다. 도핑을 하지 않은 CdTe 박막은 Ag를 전혀 포함하지 않고 있으며 0.3% 15℃와 75℃ 공정 조건에서도 특성이 더 우수 했던 0.3% 75℃ 공정 조건이 0.3% 15℃의 공정 조건 보다도 Ag의 도핑 농도가 더 높으며 박막의 깊이 방향으로 상대적으로 균일하게 도핑되어 있다. 이는 더 많은 농도의 Ag 확산에 의해 CdTe 박막의 광, 전기적 특성에 개선 효과를 가져오는 것을 의미하며, 15℃에서 도핑한 (b)의 경우에는 표면에 가까운 특정 영역에만 Ag가 도핑됨으로써 광흡수 개선에 직접적인 영향을 미친 광반사층의 역할을 했음을 확인할 수 있다.

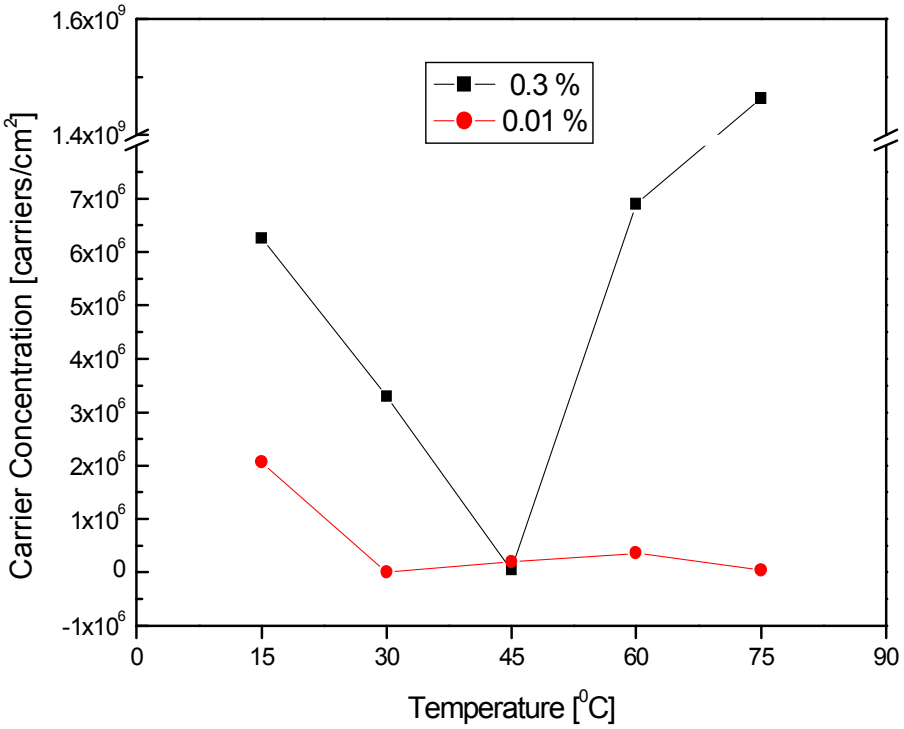


Fig. 35 Carrier Concentration as Temperature at 0.01% and 0.3%

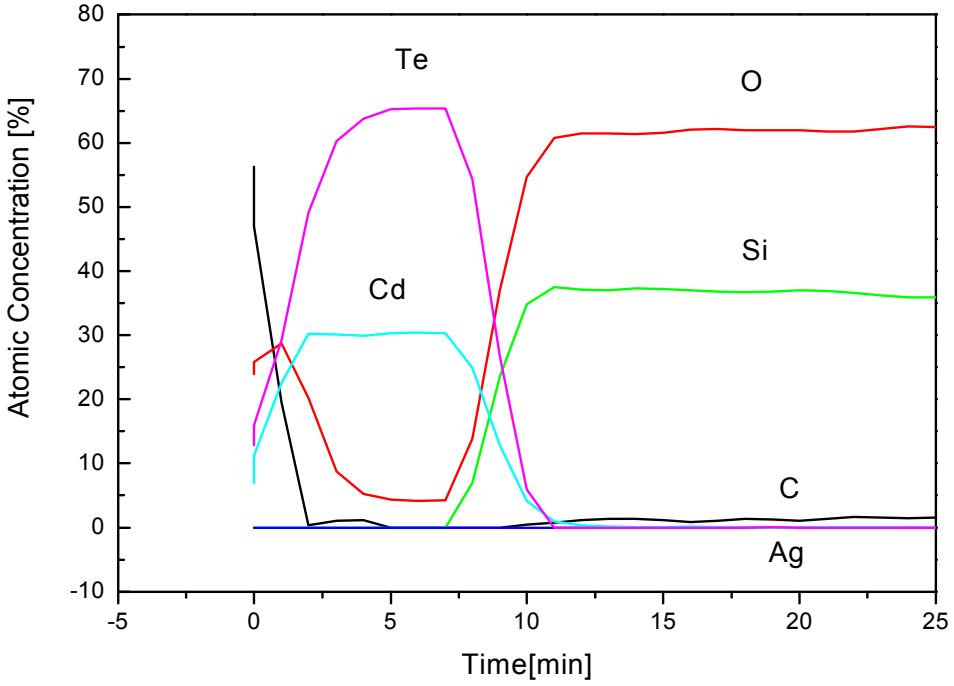


Fig. 36 (a) AES Depth Profile of Non-doping CdTe Thin Film

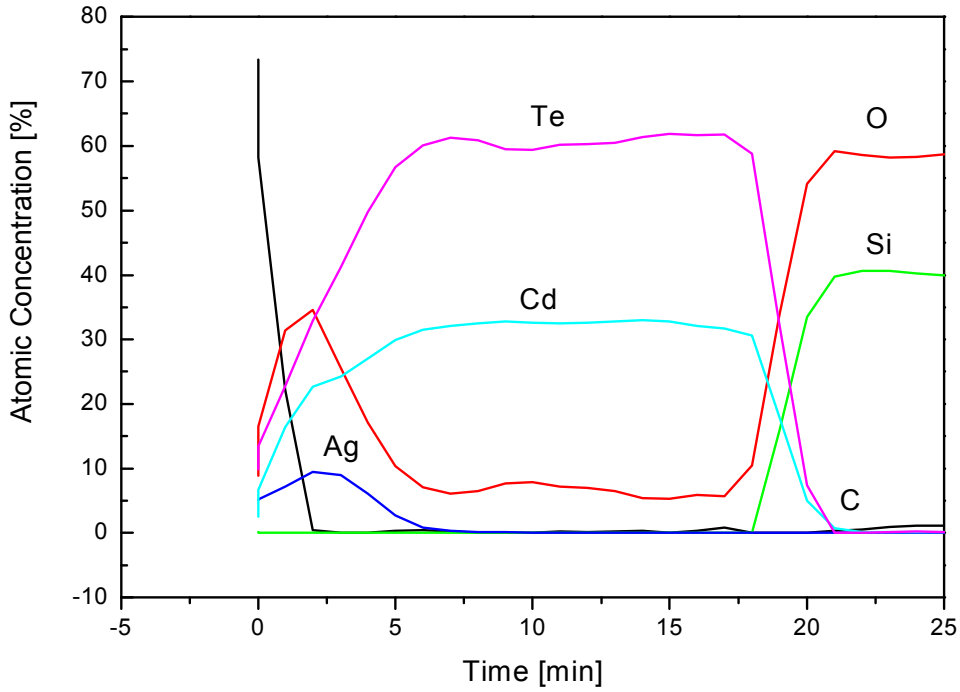


Fig. 36 (b) AES Depth Profile of CdTe Thin Film Doped with 0.3% and 15℃ Process Condition

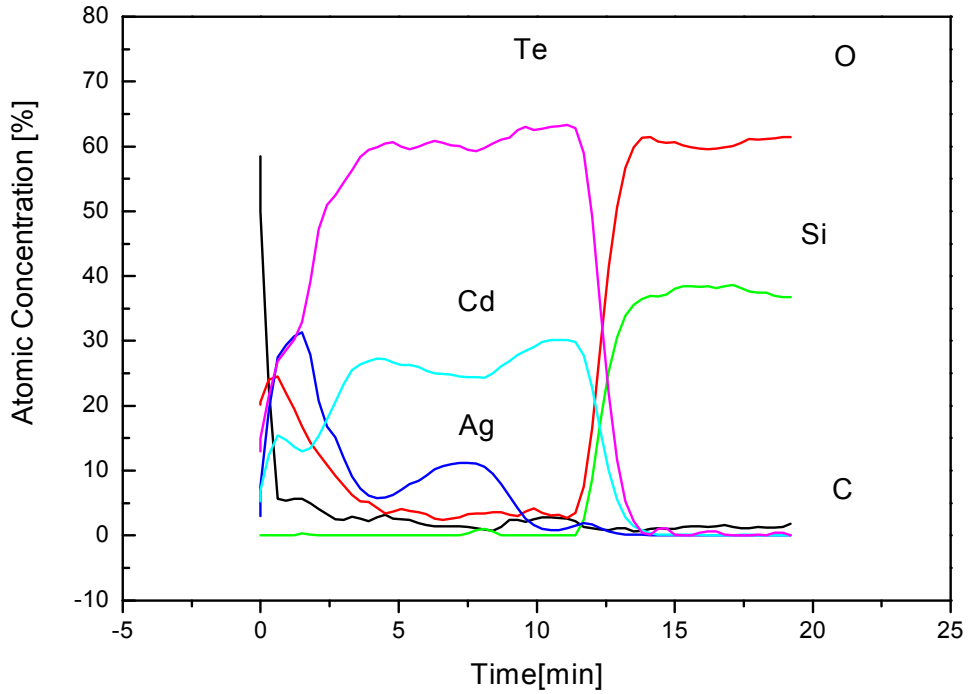


Fig. 36 (c) AES Depth Profile of CdTe Thin Film Doped with 0.3% and 75℃ Process Condition

CdTe 박막의 광, 전기적 특성을 개선시키기 위해 Ag를 도핑하는 방법 중 하나인 이온 교환법의 최적의 공정 조건을 확립하고자 이온 교환법에 사용되는 용액의 Ag 농도와 온도 조건을 변화를 주어가며 각 조건에 따라 CdTe 박막의 광, 전기적 특성을 조사하였다. 광 특성 비교를 위한 가시광 영역 평균 흡광도, 전기적 특성 비교를 위한 표면 저항, 전하 농도 모두 0.3% 15℃와 75℃가 가장 우수한 특성을 나타냈으며 그 중에서도 0.3% 75℃ 공정 조건은 다른 공정 조건들에 비해 광 및 전기적 특성 모두가 월등히 개선됨을 보여주었으며, Ag의 도핑 정도를 위한 AES 분석에서 Ag가 더 높은 농도로 박막 전체에 균일하게 도핑된 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과를 종합해 볼 때, CdTe 박막에 이온교환법을 통해 Ag를 도핑하기 위한 최적의 이온 교환 용액의 wt%농도와 온도는 0.3% 75℃ 공정 조건으로 판단되며, CdTe 박막에 도핑된 Ag 금속 이온은 광의 빠른 확산과 분해를 통한 광 흡수도의 향상 및 전하 농도의 증가를 통한 박막의 저항 감소에 기여함을 확인할 수 있었다.

D. 레이저확산법을 통한 CdTe 박막의 Ag 도핑

카드뮴텔루라이드(cadmium telluride, CdTe)는 박막 태양전지로써 최적인 1.45eV의 직접천이형 밴드갭 에너지를 가지고 있기 때문에 이론적으로는 31%의 최대 에너지 변환 효율이 달성될 수 있을 것으로 기대된다.[11,38] CeTe 박막은 단지 2μm의 활성 두께만으로도 99% 이상의 입사광에 대한 높은 광흡수율을 가지고 있다.[39,40] 따라서 CdTe 박막 태양전지는 생산원가를 줄일 수 있을 뿐만 아니라 발전단가를 줄일 수 있는 그리드 패리티(grid parity)의 달성이 가장 유력한 물질이다.

하지만 윈도층(window layer)으로 카드뮴황화물(cadmium sulfide, CdS)을 사용한 CdTe 박막 태양전지의 최대 효율은 CdTe 박막이 우수한 흡수율을 가짐에도 불구하고 여전히 16.5%에 머물고 있다.[41] 태양전지의 효율은 박막의 광학적 및 전기적 특성에 의해 결정되어 진다고 잘 알려져 있다.[42]

선행 연구를 통해서 스퍼터링(sputtering) 방법으로 증착된 1.3μm 두께를 가지는 CdTe 박막의 평균 흡광도는 공정조건과 관계없이 모두 4를 초과하였다. 이는 해당 박막을 통해서 99.99%~99.999%의 가시광(400~800nm) 영역 입사광이 흡수될 수 있다는 것을 의미한다.[11] 즉 에너지 변환 효율에 보다 중요한 변수는 CdTe 박막의 전기 특성들에 기인한 광기전력 효과라 할 수 있다. 전기 특성들 가운데 비저항(resistivity)은 고효율 CdTe 흡수층을 위해서는 반드시 감소되어져야 하는 특성이다.[43]

CdTe 박막의 전기 특성들은 특히 도판트(dopant) 원자들의 유무와 그 수에 의해 결정된다.[35] 카드뮴(Cd), 안티몬(Sb), 텔루리움(Te)등과 같은 여러 원소들에 의해서 도핑된 CdTe 박막에 관한 연구들이 있었고, 이온교환법이나 $CdCl_2$ 분위기에서 열처리에 의한 방법이 사용되어졌다.[44,45] 한편 구리(Cu)와 은(Ag)과 같은 I족 원소들은 일반적으로 CdTe 박막에서 치환형 억셉터(acceptor)로서 p-도판트로 알려져 있다. 하지만 Cu는 그 자체의 확산성이 매우 높아서 태양전지의 수명과 안정성 및 성능(performance)을 열화시키는 것으로 알려져 있다.[35,42,46]

본 연구에서는 스퍼터링 증착된 CdTe 박막의 도핑을 위해서 Cu의 상기와 같은 고확산 문제의 이유로 Ag를 도핑 물질로 선정하였다. Ag를 CdTe 박막에 도핑하기 위하여 He-Ne 레이저 조사의 새로운 방법을 적용하여 이온교환법이나 열처리 방법 과정에 발생할 수 있는 다층 박막 태양전지에서 CdS 등 다른 박막층으로의 확산을 방지하고자 하였다. Ag 확산의 깊이와 확산 균일도에 따른 박막 특성을 조사하기 위해서 레이저 조사 시간을 변화시켰다. CdTe 박막에 Ag의 도핑 효과를 광투과도, 광흡수율, 평균흡광도, 캐리어 이동도(mobility), 캐리어 농도 및 비저항 등 광학적 및 전기적 특성들을 분석하여 연구하였다.

RF 마그네트론 스퍼터링(Vacuum Science Co.) 방법을 통해 300nm 두께의 CdTe 박막을 $75\times25mm^2$ 코닝(Corning) 유리 기판에 증착하였다. CdTe 타겟은 LTS Chemical Inc.의 순도 99.999%의 2인치 지름의 타겟을 사용하였다. Ar 가스 유량은 20 sccm, 기본 진공은 1.0×10^{-6} Torr, 기판과의 거리는 5.0 cm, RF 스퍼터링 파워는 35 watt, 공정시 진공 압력은 7.5×10^{-3} Torr로 고정하여 상온에서 5분간 스퍼터링 공정을 수행하였다. 기판은 초음파 세척기로 세정하고 질소로 건조하였고, 타겟은 10분간 프리스퍼터링을 진행하였다. 각각의 CdTe 박막 시료에서 엘립소미터(ellipsometry, J. A. Woollam Co., M-2000 V)를 사용하여 6점의 평균 두께를 측정하였다. 증착직후(as-deposited) CdTe 박막은 400℃에서 1시간 동안 진공 챔버에서 열처리를 진행하였다. 본 실험에서 사용된 CdTe 박막은 선행 연구에서 열처리 이전의 CdTe 박막이 n형 특성을 나타내었던 것과는 달리 모두 p형 특성을 나타내었다.[11] Ag는 Ar 가스 유량 20 sccm, 기본 진공은 1.0×10^{-6} Torr, 기판과의 거리는 5.0 cm, RF 스퍼터링 파워는 20 watt, 공정시 진공 압력은 7.5×10^{-3} Torr로 고정하여 상온에서 15초 스퍼터링 공정을 수행하였다. Ag 박막의 평균 두께는 10nm 이고 XRR(X-ray reflectometry) 방법을 통하여 측정하였다.

극성이 없는(non-polarized) He-Ne 레이저(λ_o = 632.8 nm)를 50mW/cm^{2}의 강도로 상온에서 초기 광점(light spot) 지름 5.0mm 크기를 사용하여 1, 3, 5, 15분간 조사하여 Ag가 광용해(photodissolve)되어 균일하게 CdTe 박막 속으로 확산되도록 하였다. 시료 표면에서의 레이저 파워는 2mW/cm^{2}였다. 레이저 조사를 마치고 CdTe 박막 표면의 Ag 잔류물들은 HNO_3:H_2O(1:3) 용액에서 30초간 습식 식각(wet etching) 공정을 통해서 제거하였다.

CdTe 박막의 광투과도 및 흡수도는 UV-Visible spectrophotometer (Varian Techtron, Cary500scan)를 사용하여 300~2100 nm 파장 범위에서 측정하였다. CdTe 박막의 비저항 및 캐리어농도는 Hall effect measurement system(Accent Optical Technologies, HL5500PC)를 사용하여 상온에서 측정하였다. Perkin-Elmer PHI-660 spectrometer 오제이분광분석기(AES, Auger electron spectroscopy) depth profile 분석을 통해 CdTe 박막의 Ag 도핑 프로파일을 조사하였다.

그림 37 및 그림 38은 실험적으로 측정한 조사 시간을 달리하여 He-Ne 레이저로 Ag 도핑한 CdTe 박막의 가시광 영역에서의 광투과율을 나타낸다. 400~800nm 영역의 모든 파장은 매우 낮았고 '0' 에 수렴하였다. 이는 스퍼터링 증착하고 400℃에서 1시간 동안 열처리한 CdTe 박막의 경우에 도핑 유무에 상관없이 가시광 영역에서 상당한 광흡수를 하였음을 의미한다.[11] 흡수단(absorption edge)은 레이저 조사 시간 15분까지 B-M 쉬프트(Burstein-Moss shift)로 잘 알려져 있듯이 보다 높은 파장대로 이동하였다. 이러한 흡수단의 이동은 이종접합 태양전지에서 흡수층으로서 CdTe 박막이 파장의 투과 범위가 태양 방출 스펙트럼의 최소 범위로 작아지기 때문에 유리한 점이 있다.[50] 모든 시료의 광투과도는 약 800nm부터 급격하게 감소하였다. 이는 본 실험에서 모든 CdTe 시료의 광밴드갭에너지(E_g)가 1.4~1.5eV에 해당함을 의미한다. 동일한 두께(300nm)를 가지는 CdTe 박막의 광밴드갭에너지들은 $E_g = hc/\lambda$ 으로 계산되어졌다. 여기에서 h 는 Planck 상수(4.135667×10^{-15} eVs)이고 c 는 광속(3×10^8 m/s)이며, λ 는 흡수 시작 파장(nm)이다. 광밴드갭에너지는 증착직후

(as-annealed/undoped), 레이저 조사 시간 1분 및 15분에 대해서 각각 1.485eV, 1.415eV 및 1.426eV으로 나타났다. 광밴드갭에너지는 Ag 도핑 정도 및 레이저 조사 시간이 증가할수록 서서히 감소하였다. 이는 도핑하지 않은 박막에 비해서 보다 긴 파장들에 대해서 보다 효율적인 광의 확보를 허용함을 나타낸다. Ag의 도핑 농도가 증가함에 따라서 광밴드갭에너지가 감소하는 것은 억셉터 도핑이 되어 페르미레벨(Fermi level)이 가전자대(valence band) 에너지로 이동하는 이유로 불순물 상태(impurity states) 수가 증가하기 때문이다.[51]

그림 39는 광흡수계수(α)를 나타내는 것으로써 광흡수도를 측정하여 결정되고 반도체가 광자(photon)들을 흡수하는 능력을 의미한다.[52] 광흡수계수는 주어진 파장에서 입사 광자가 CdTe 박막의 표면 아래로 얼마나 멀리까지 흡수되어지는가를 측정한다. 그 값은 또한 간단한 관계식인 Beer-Lambert의 법칙에 의해서 높은 흡수 영역에서 계산되어지는데, $\alpha(\nu) = (2.303/d)A$ 이고, 여기에서 $\alpha(\nu)$, d 및 A 는 각각 광흡수계수, 박막 두께 및 박막 흡수도를 의미한다.[53,54] 본 실험에서 광흡수계수는 그림 39에서와 같이 Ag 박막을 He-Ne 레이저로 15분간 조사하였을 때에 가장 높은 값을 나타냈고, He-Ne 레이저로 1분간 조사한 시료에서 가장 낮은 값을 나타냈다. 광흡수계수의 최대값이 He-Ne 레이저로 15분간 조사한 조건에서 나타난 결과는 불순물 산란(impurity scattering)에 의해 광여기된(photogenerated) 전자들의 수명(lifetime)이 증가한 것에 기인한다고 사료된다.[55]

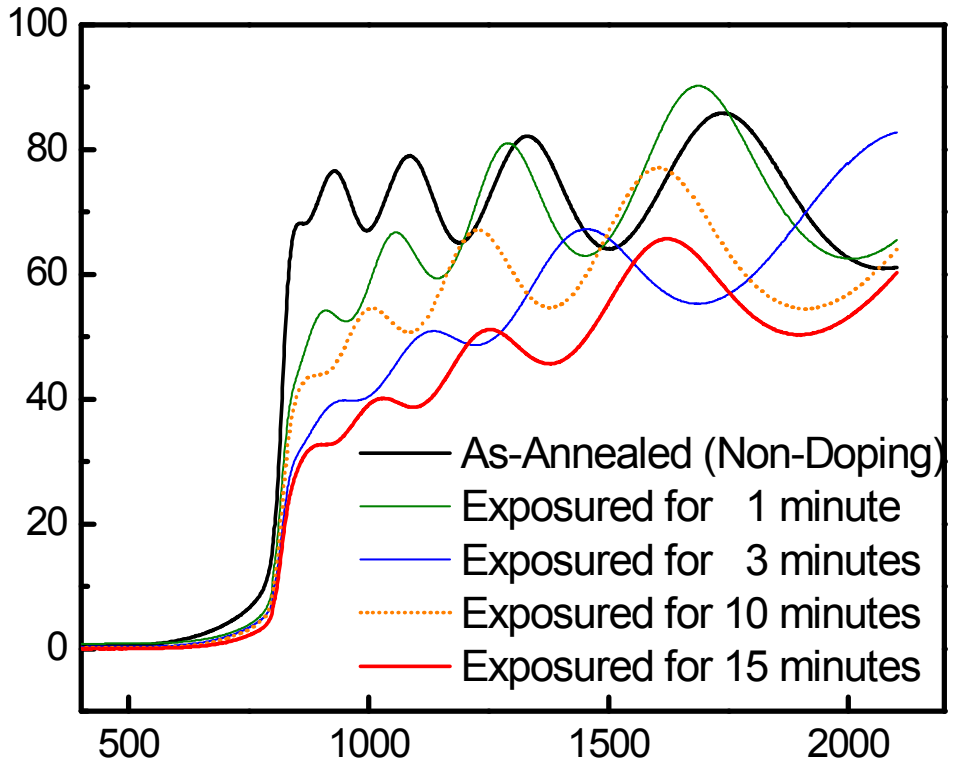


Fig. 37 Optical Transmittance of the CdTe Thin Films As-annealed and Doped with Ag by He-Ne Laser Exposure as a Function of the Exposure Time over a Wider Wavelength Range

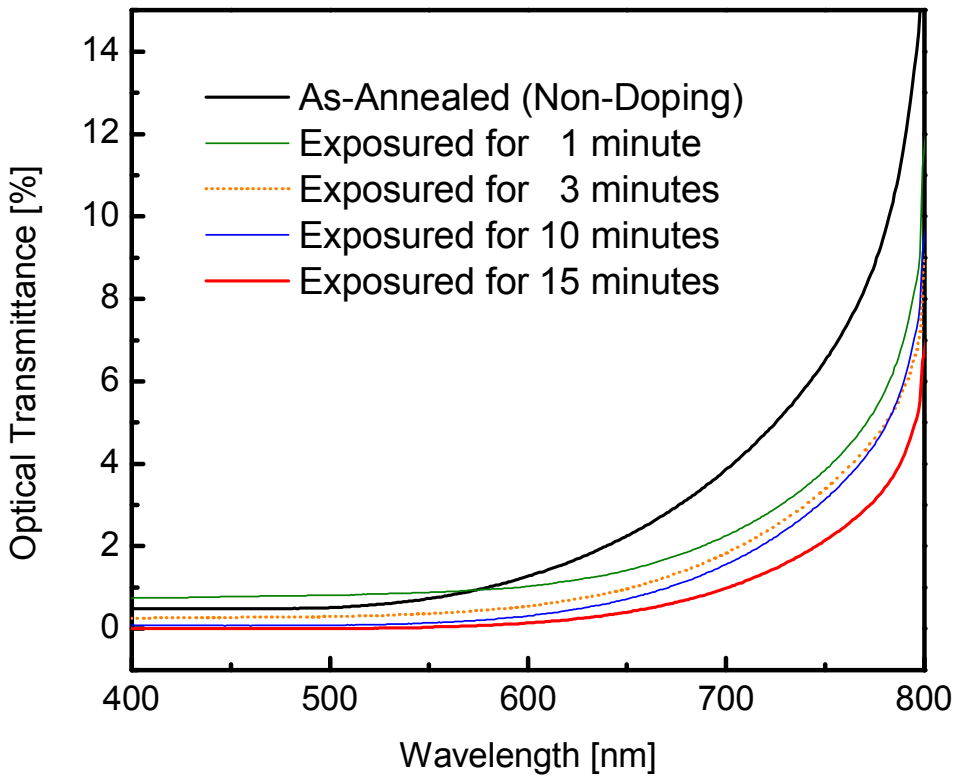


Fig. 38 Optical Transmittance of the CdTe Thin Films in the Range of 400 - 800 nm As-annealed and Doped with Ag by He-Ne Laser Exposure as a Function of the Exposure Time

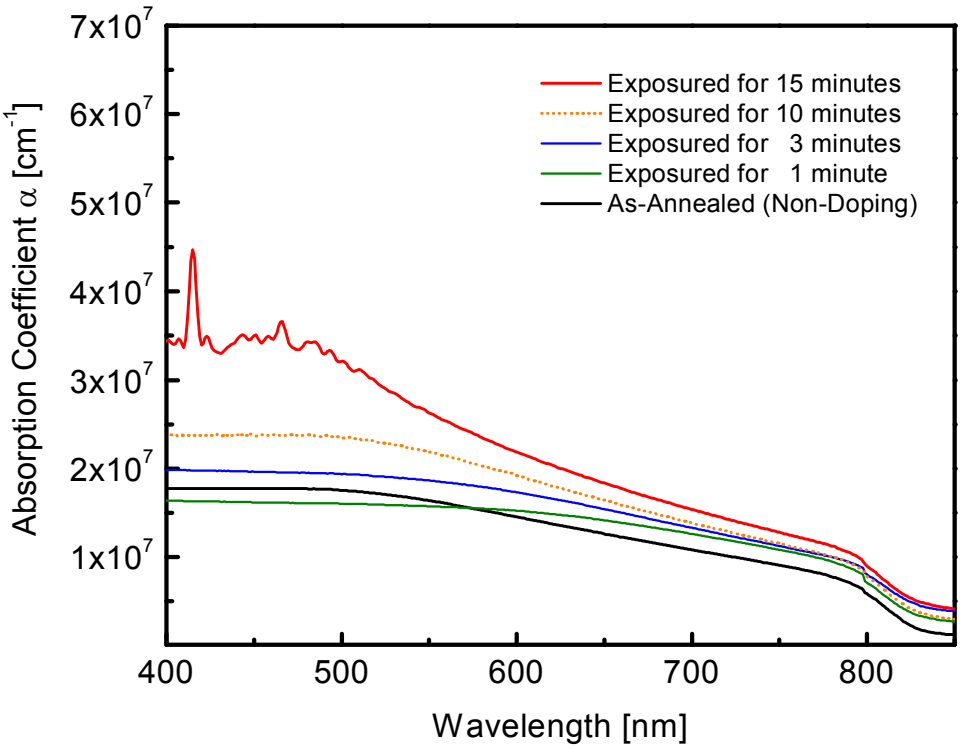


Fig. 39 Absorption Coefficient of the CdTe Thin Films As-annealed and Doped with Ag by He-Ne Laser Exposure as a Function of the Exposure Time

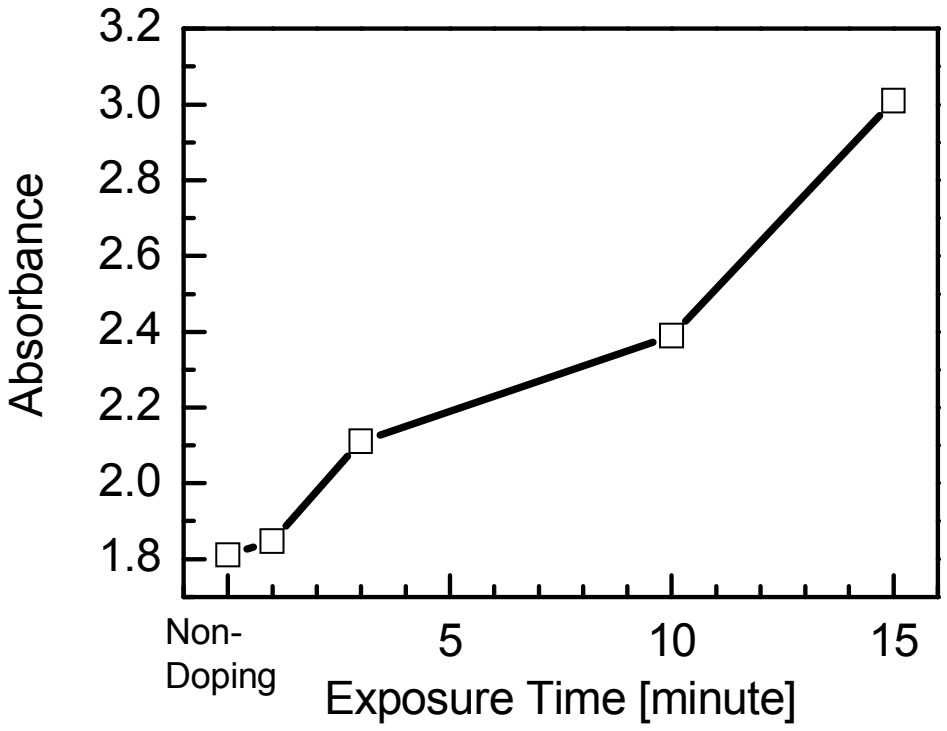


Fig. 40 Average Absorbance of the CdTe Thin Films As-annealed and Doped with Ag by He-Ne Laser Exposure as a Function of the Exposure Time in the Range of 400 - 800 nm

각기 다른 He-Ne 레이저 조사 시간에 따른 CdTe 박막의 광흡수도를 측정하였다. 그림 40은 400~800nm 파장 범위에서 광흡수도의 평균값을 나타낸다. 열처리직후(as-annealed) CdTe 시료의 평균 광흡수도 값은 1.81이었고, 이는 가시광 영역에서 95.0~99.0%의 입사 광자들이 이 300nm 두께의 CdTe 박막에 흡수될 수 있음을 의미한다. He-Ne 레이저의 조사 시간을 달리하였을 때에 광흡수도는 그림 40에서 보는 바와 같이 1분에서 1.85의 최소값에서 15분에서 3.01의 최대값으로 변한다. 최대 광흡수도인 3.01은 He-Ne 레이저 15분 조사 조건에서 확보하게 되었는데, 이는 가시광 영역에서 99.9%의 입사 광자가 이 300nm 두께의 CdTe 박막에 흡수될 수 있음을 의미한다. 일반적으로 광흡수는 시료 표면에서 산란이 증가하거나 트랩 레벨(trap level)이 증가한 것에 기인한다고 알려져 있다.[52,56] 박막 깊이 균일하게 불순물이 도핑됨으로써 격렬한 불순물 산란이 CdTe 박막으로 하여금 광흡수를 증가시킨 것으로 판단된다. CdTe 박막에 있어서 Ag 도핑은 전기적 영향(대전된 캐리어의 생성)을 증가시키는 것뿐만 아니라 광학적 특성(입사광의 흡수)도 향상시키는 것을 확인할 수 있었다.

CdTe 박막의 몇가지 전기적 특성들이 CdTe 박막의 Ag 도핑 시에 He-Ne 레이저 조사 시간의 변화에 따라서 측정되어졌다. 본 실험에서 CdTe 박막은 400℃에서 1시간 열처리 이후 Hall 측정 결과 모두 p형 전도 특성을 나타내었다. Ag의 도핑 이후 도핑 이전의 CdTe 박막과 현저한 차이가 발견되었다. 그림 41과 그림 42는 캐리어 농도와 비저항을 나타낸다. 도핑하지 않은 시료의 열처리 직후의 캐리어 농도는 $10^{9}cm^{-3}$이었고 이는 기존에 보고된 값(10^{8}~$10^{15}cm^{-3}$)과 비교하여 굉장히 작은 값이다.[40,56] 이상적인 캐리어 농도는 약 $10^{16}cm^{-3}$으로서 CdS/CdTe 이종접합 박막 태양전지에서 내장전압(built-in voltage)을 증가시키는 데에 도움을 주게 된다.

캐리어 농도는 단지 1분간 Ag 도핑을 하였을 때부터 급격하게 증가하여서 $10^{14}cm^{-3}$ 오더(order)까지 증가하였다. 또한 캐리어 농도는 그림 41에서 볼 수 있듯이 더욱 오랜 He-Ne 레이저 조사 시간에 따라서 증가하여 15분간 조사하였을 때에 최대값인 $1.6\times10^{18}cm^{-3}$을 나타내었다. 이 값은 이상적인 값보다도 현저히 높은 값이다. 캐리어 농도는 CdTe 박막의 Ag 편석계수(segregation coefficient)를 고려한 CdTe 결정격자(crystal lattice) 속의 Ag 원자 농도와 잘 부합한다.[58] 억셉터와 같이 동작하는 Ag의 농도는 p형 CdTe 박막에서 He-Ne 레이저 조사 시간이 증가함에 따라서 급격하게 증가하고, 이는 CdTe 박막의 광기전효과에 영향을 미치게 된다.

그림 42는 CdTe 박막의 비저항을 나타낸다. 열처리 직후의 도핑하지 않은 CdTe 박막의 비저항은 $2.97\times10^{4}\Omega-cm$이었다. 도핑한 이후에 CdTe 박막의 비저항은 He-Ne 레이저로 15분 도핑한 시료에서 $5.16\times10^{-2}\Omega-cm$의 최소값을 나타내었다. Ag 도핑된 p형 CdTe 박막은 비저항이 감소된 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 캐리어 농도와 정반대의 경향이었고, Ag가 p형 CdTe 박막에서 억셉터로서의 역할을 하고 있음을 입증하는 결과이다.

몇몇 논문들은 이종접합 박막 태양전지의 접합에서 전류밀도-전위($J-V$) 특성이 전극 영역과 도핑 농도에 영향을 받는다고 보고하였다.[59,60] Wary 등은 Sb 도핑된 CdTe 막에서 도핑 농도가 증가하여 내장전압(V_{bi})이 증가함에 따라서 포화 전류밀도(J_s)가 증가하는 것을 보였다.[59] 한편 이동도는 캐리어 농도의 반비례 관계가 있을 뿐만 아니라 불순물 산란과 결함 산란에 의해 영향을 받는 것으로 잘 알려져 있다.[59-64] 낮은 Ag 도핑 농도는 Cd 원자를 대체하는 대신에 Cd 공격자점(vacancy)들을 차지하는 것에 반해서, CdTe 결정격자에서 Cd 원자를 대체하기 위해서는 충분한 Ag 농도가 필요하다.[43] 따라서 그림 43과 같이 Ag 농도가 낮았을 때에는 이동도가 서서히 증가하고, Ag 농도가 높을 때에는 불순물 산란 메커니즘에 의해서 이동도는 감소된다.[43]

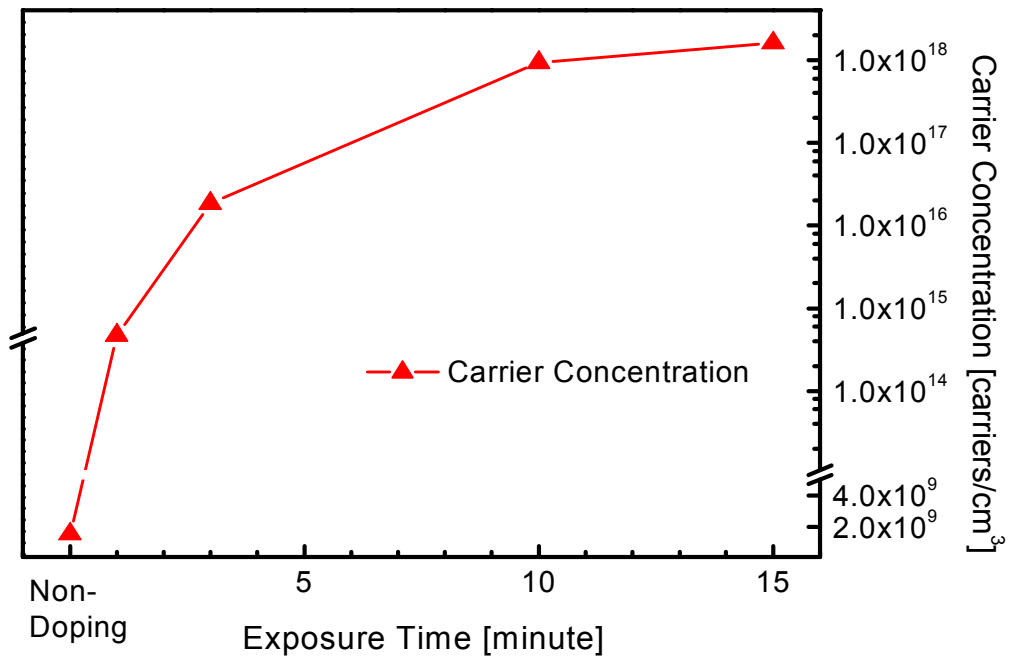


Fig. 41 Carrier Concentration of the CdTe Thin Films As-annealed and Doped with Ag by He-Ne Laser Exposure as a Function of the Exposure Time

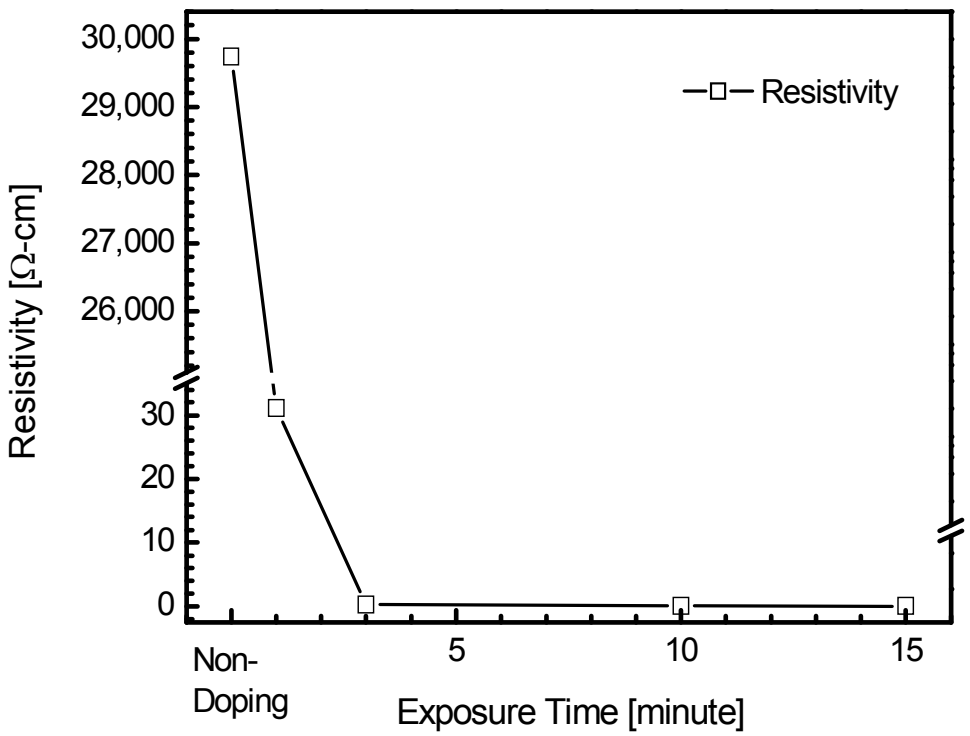


Fig. 42 Resistivity of the CdTe Thin Films As-annealed and Doped with Ag by He-Ne Laser Exposure as a Function of the Exposure Time

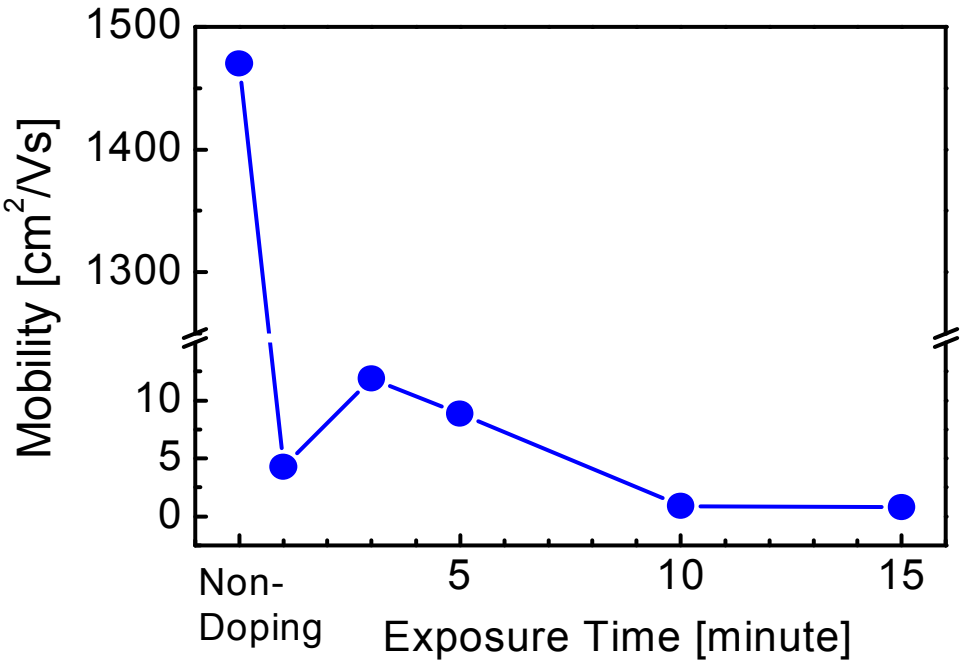


Fig. 43 Mobility of the CdTe Thin Films As-annealed and Doped with Ag by He-Ne Laser Exposure as a Function of the Exposure Time

CdTe 박막과 하부 기판과의 경계에서 확산 거동을 조사하기 위해서 오제이 분광분석기(AES)를 활용하여 He-Ne 레이저 조사 시간에 따라서 Ag 도핑된 CdTe 박막을 AES depth profile 분석을 실시하였다. 열처리 직후 도핑하지 않는 CdTe 박막은 AES depth profile 결과에서 어떤 Ag 신호도 나타나지 않았다. 그림 44는 Ag가 도핑된 CdTe 박막에서 He-Ne 레이저 조사 시간을 1분에서 15분으로 증가시켜가면서 제작된 시료의 AES depth profile을 나타낸다. He-Ne 레이저 조사 시간이 증가함에 따라서 확산 깊이와 Ag의 평균 함량은 더욱 증가하였다. 1분간 He-Ne 레이저를 조사하였을 때에는 그림 44(a)와 같이 Ag가 CdTe 박막의 표면으로부터 약 60~70nm 깊이까지 확산이 되어 있고, CdTe 박막 내의 Ag 함량은 10.28at% 이하였다. 반면에 15분간 He-Ne 레이저를 조사하였을 때에는 그림 44(b)와 같이 Ag가 CdTe 박막의 표면으로부터 약 260~270nm까지 확산되어 있고, CdTe 박막 내의 Ag 함량은 최대치인 22.92at%에 이르렀다. Ag 의 평균 농도 역시 0.867at%에서 4.282at%로 CdTe 박막 전 영역에 대해서 균일하게 분포하며 증가하였다. 이와 같이 CdTe 박막 내로 균일하며 깊게 Ag 도핑이 이루어짐에 따라서 불순물 산란과 억셉터 캐리어의 수가 증가하는 이유로 흡수도가 증가하고 비저항이 감소하게 된다.

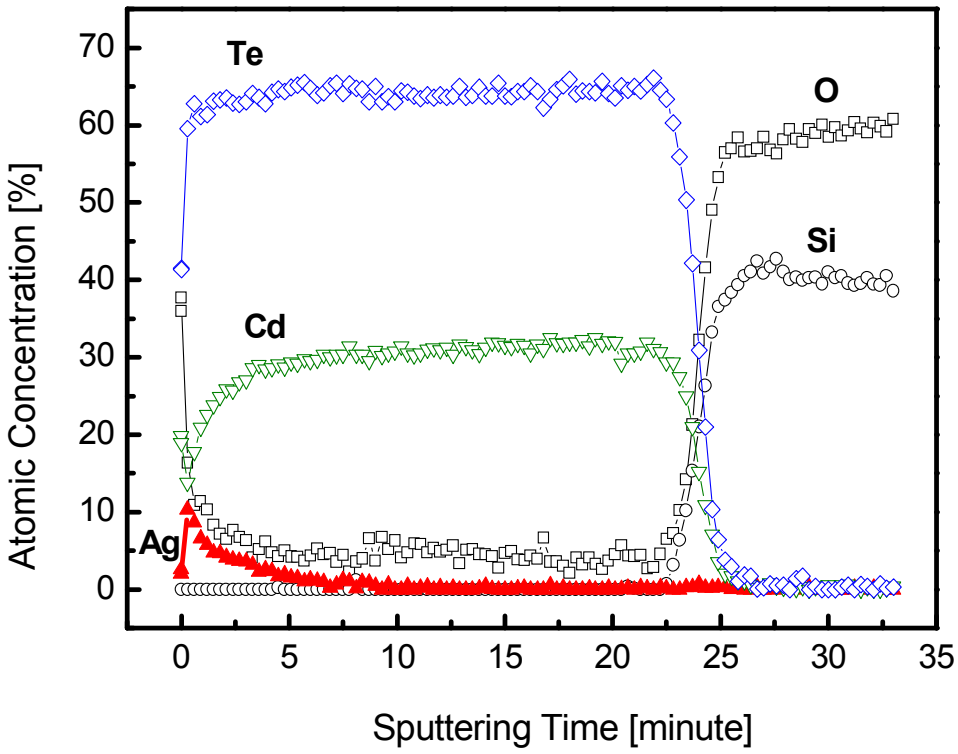


Fig. 44 (a) AES Depth Profile Analysis of Ag-doped CdTe Thin Films for He-Ne Laser Exposure Time of 1 minute

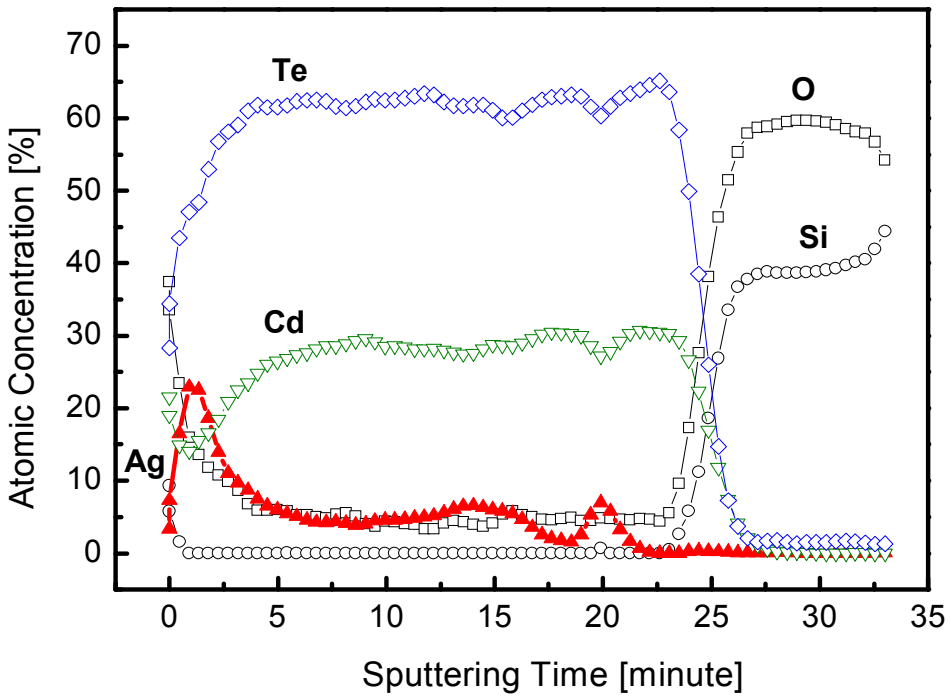


Fig. 44 (b) AES Depth Profile Analysis of Ag-doped CdTe Thin Films for He-Ne Laser Exposure Time of 15 minutes

E. 레이저확산법에 의한 CdTe 박막의 Al 도핑

카드뮴텔루라이드(cadmium telluride, CdTe)는 직접천이형 반도체로서 1.45eV의 밴드갭 에너지를 가지고 있는 등 박막 태양전지에 적합한 독특한 특성을 가지고 있다. 실리콘 태양전지가 비슷한 정도의 광을 흡수하기 위해서는 20μm의 두께가 필요할 때, CeTe 박막은 단지 2μm의 활성 두께만으로도 99% 이상의 입사광에 대한 높은 광흡수율을 가지고 있다.[39,40,65,66] 이러한 독특한 특성은 CdTe 박막이 이론적으로는 31%의 최대 에너지 변환 효율이 달성될 수 있을 것으로 기대하게 한다.[39,40] CdTe는 또한 도핑 농도에 따라서 밴드갭 에너지를 변화시킬 수 있고, 도판트(dopant)의 종류에 따라서 반도체 특성을 n형 또는 p형으로 변화시킬 수 있는 장점이 있다.[35,51,65,67] 알루미늄(aluminum, Al), 갈륨(gallium, Ga), 인듐(indium, In), 요오드(iodine, I), 염소(chlorine, Cl) 등은 도우너(donor)로서, 리튬(lithium, Li), 구리(copper, Cu), 은(silver, Ag), 질소(nitrogen, N), 인(phosphorous, P), 안티몬(antimony, Sb), 비소(arsenic, As) 등은 억셉터(acceptor)로서 사용되어 진다.[51] 일반적으로 다결정 반도체 막에 도핑하는 것이 더욱 어렵다고 알려져 있고, 따라서 보다 효과적인 다결정 반도체 막의 도핑 방법의 개발이 요구되어진다.[68] 다결정 CdTe 막의 도핑을 위해 이온교환법(ion-exchange method), 물리기상전달법(physical-vapor transport method), 진공증착법(vacuum evaporation), 열처리법(thermal annealing method) 등의 방법이 적용되어졌다.[44,69-71] 하지만 이러한 다결정 CdTe 막의 도핑의 경우에 불균일한 도핑 정도, 부정확한 도핑 깊이, 하부층 막에 대한 불필요한 도핑 등의 문제점이 특히 다층 막 구조로 제작되어지는 CdTe 박막 태양전지에서 강력히 제기되어졌다. 따라서 더욱 정확하고 선택적인 도핑 방법이 다결정 CdTe 박막의 도핑을 달성하기 위해서 매우 중요하다. 도핑을 목적으로 용액에 담그거나 열처리하는 과정 중에 다층 구조의 다른 박막으로 도핑되지 않도록 하기 위해서, CdTe 박막에 Al을 도핑 과정에 정확성과 공정의 간결성이 보장된 선택적 도핑 방법인 헬륨-네온(He-Ne) 레이저 조사에 의한 도핑 방법을 적용하였다. 레이저확산법(laser-induced doping)은 높은 캐리어농도를 확보할 수 있고 도판트 자기보상을 배제할 수 있는 장점이 있다.[72] 본 연구의 목적은 스퍼터링 방법

으로 증착된 CdTe 박막의 전기적, 광학적 특성에 레이저확산법으로 도핑된 Al이 미치는 영향에 대해서 조사 및 분석하기 위함이다. CdTe 박막의 Al 도핑 효과를 조사하기 위해서 레이저 조사 시간을 변화시켰다. CdTe 박막에 Al의 도핑 효과를 광투과도, 광흡수율, 평균흡광도, 캐리어 농도 및 비저항 등 광학적 및 전기적 특성들을 분석하여 연구하였다.

RF 마그네트론 스퍼터링(Vacuum Science Co.) 방법을 통해 550nm 두께의 CdTe 박막을 $2\times2cm^2$ 코닝(Corning) 유리 기판에 증착하였다. CdTe 타겟은 LTS Chemical Inc.의 순도 99.999%의 2인치 지름의 타겟을 사용하였다. 각각의 CdTe 박막 시료에서 엘립소미터(ellipsometry, J. A. Woollam Co., M-2000 V)를 사용하여 6점의 평균 두께를 측정하였다. 기판은 초음파 세척기로 세정하고 질소로 건조하였고, 타겟은 10분간 프리스퍼터링을 진행하였다. Ar 가스 유량은 20 sccm, 기본 진공은 1.0×10^{-6} Torr, 기판과의 거리는 5.0 cm, RF 스퍼터링 파워는 35 watt, 공정시 진공 압력은 7.5×10^{-3} Torr로 고정하여 상온에서 7분간 스퍼터링 공정을 수행하였다. 증착직후(as-deposited) CdTe 박막은 400℃에서 1시간 동안 진공 챔버에서 열처리를 진행하였다. 본 실험에서 사용된 CdTe 박막은 선행 연구에서 열처리 이전의 CdTe 박막이 n형 특성을 나타내었던 것과는 달리 모두 p형 특성을 나타내었다.[11] Al는 Ar 가스 유량 20 sccm, 기본 진공은 1.0×10^{-6} Torr, 기판과의 거리는 5.0 cm, RF 스퍼터링 파워는 20 watt, 공정시 진공 압력은 7.5×10^{-3} Torr로 고정하여 상온에서 15초 스퍼터링 공정을 수행하였다. Al 박막의 평균 두께는 10nm 이고 XRR(X-ray reflectometry) 방법을 통하여 측정하였다.

극성이 없는(non-polarized) He-Ne 레이저(λ_o=632.8nm)를 $50mW/cm^2$의 강도로 상온에서 초기 광점(light spot) 지름 5.0mm 크기를 사용하여 1, 3, 10분간 조사하여 Al이 광용해(photodissolve)되어 균일하게 CdTe 박막 속으로 확산되도록 하였다. 시료 표면에서의 레이저 파워는 $2mW/cm^2$였다. 레이저 조사를 마치고 CdTe 박막 표면의 Al 잔류물들은 HNO_3:H_2O(1:4) 용액에서 30초간 습식 식각(wet etching) 공정을 통해서 제거하였다.

CdTe 박막의 광투과도 및 흡수도는 UV-Visible spectrophotometer

(Varian Techtron, Cary500scan)를 사용하여 400~1000 nm 파장 범위에서 측정하였다. CdTe 박막의 비저항 및 캐리어농도는 Hall effect measurement system(Accent Optical Technologies, HL5500PC)를 사용하여 상온에서 측정하였다. Perkin-Elmer PHI-660 spectrometer 오제이분광분석기(AES, Auger electron spectroscopy) depth profile 분석을 통해 CdTe 박막의 Ag 도핑 프로파일을 조사하였다.

CdTe 박막으로의 Al 도핑 정도를 조사하기 위해서 오제이분광분석기(AES)를 활용하여 He-Ne 레이저 조사 시간에 따라서 AES depth profile 분석을 실시하였다. 열처리 직후 도핑하지 않는 CdTe 박막은 AES depth profile 결과에서 어떤 Al 신호도 나타나지 않았다. 그림 45는 Al이 도핑된 CdTe 박막에서 He-Ne 레이저 조사 시간을 1분에서 10분으로 증가시켜 가면서 제작된 시료의 AES depth profile을 나타낸다. 1분간 He-Ne 레이저를 조사하였을 때에는 그림 45(a)와 같이 Al이 CdTe 박막의 표면으로부터 약 170nm까지 확산이 되어 있고, CdTe 박막 내의 Al 함량은 13.49at% 이하였다. 레이저 조사 시간이 증가하게 됨에 따라서 확산 깊이는 비슷해 졌지만 Al의 평균 함량은 보다 작아졌다. 레이저 조사 시간에 상관없이 Al의 CdTe 박막으로의 확산 깊이는 약 170nm로 유사했다. CdTe 박막 내의 Al 함량은 레이저 조사 시간 3분 이후로는 6.50~6.78의 유사한 값으로 감소하였다. Al의 평균 함량과 확산 깊이는 Ag의 도핑과는 달리 He-Ne 레이저의 조사 시간에 의해 결정되어지지는 않는 것으로 확인되었다. 이는 초기 도핑 상태에서는 CdTe 박막의 전도 특성이 p형 특성에서 n형 특성으로 변환되는 공정이 진행됨에 기인한다고 판단된다.[65] He-Ne 레이저 조사 시간이 1분이었을 때에는 170nm 깊이에서의 Al 함량은 3.07at%이었으나 500nm 깊이에서는 0.45at%로 감소하였다. 반면에 He-Ne 레이저 조사 시간이 각각 3분과 10분이었을 때에는 170nm의 깊이에서 Al 함량이 각각 1.82at% 및 2.34at%이었던 것이 500nm의 깊이에서는 각각 0.38at% 및 1.74at%로 감소하는 것을 확인하였다. 이러한 결과는 He-Ne 레이저 조사 시간이 10분이었을 때에 CdTe 박막 내에서 도판트의 균일도가 가장 우수하였음을 의미한다.

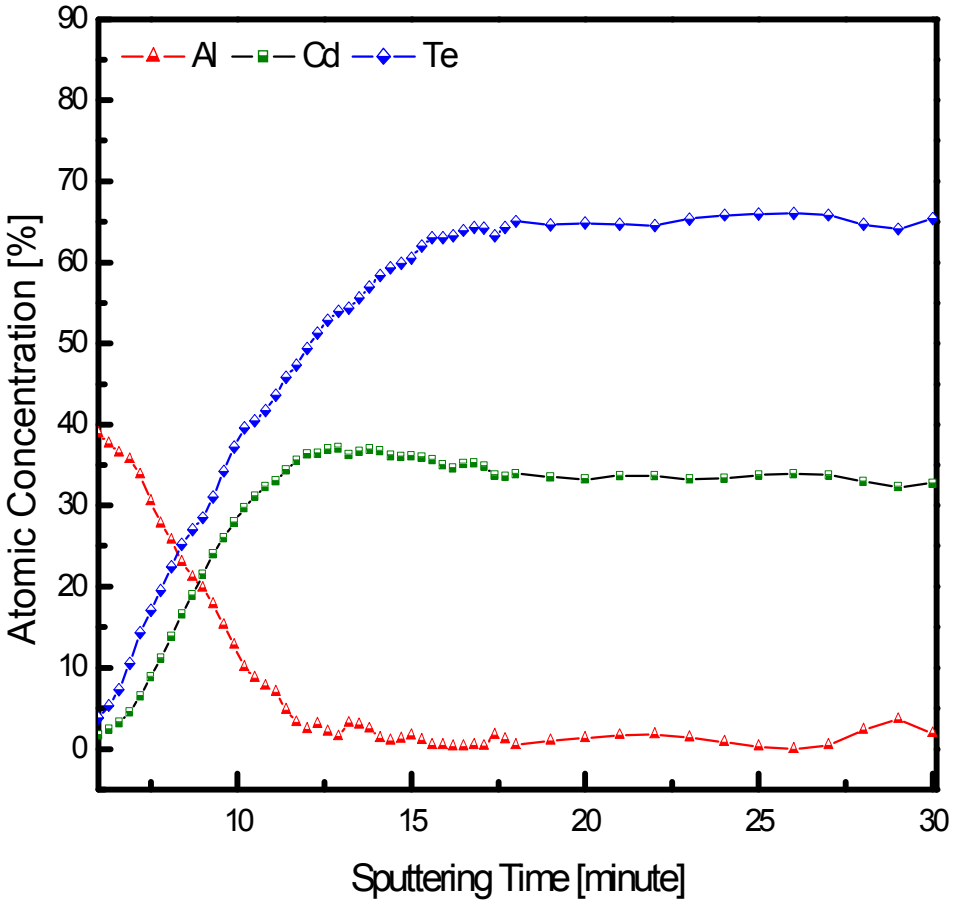


Fig. 45 (a) AES Depth Profile Analysis of Al-doped CdTe Thin Films with Different He-Ne Laser Exposure Times of 1 minute

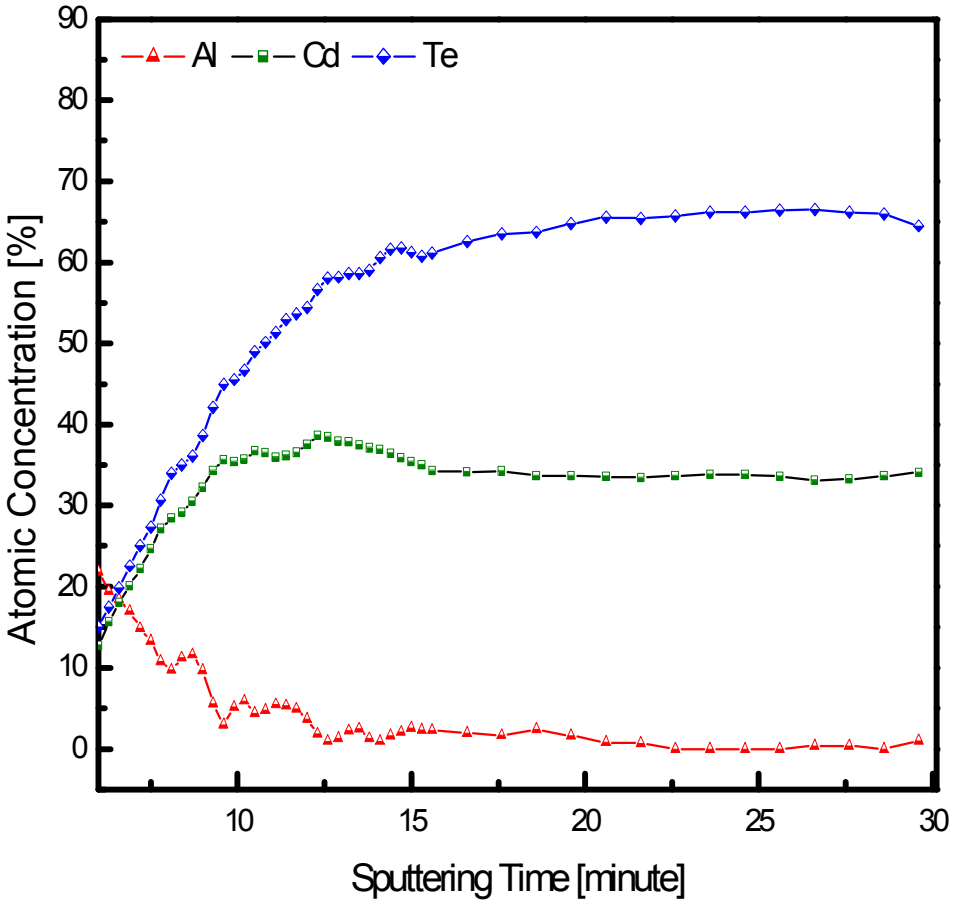


Fig. 45 (b) AES Depth Profile Analysis of Al-doped CdTe Thin Films with Different He-Ne Laser Exposure Times of 3 minutes

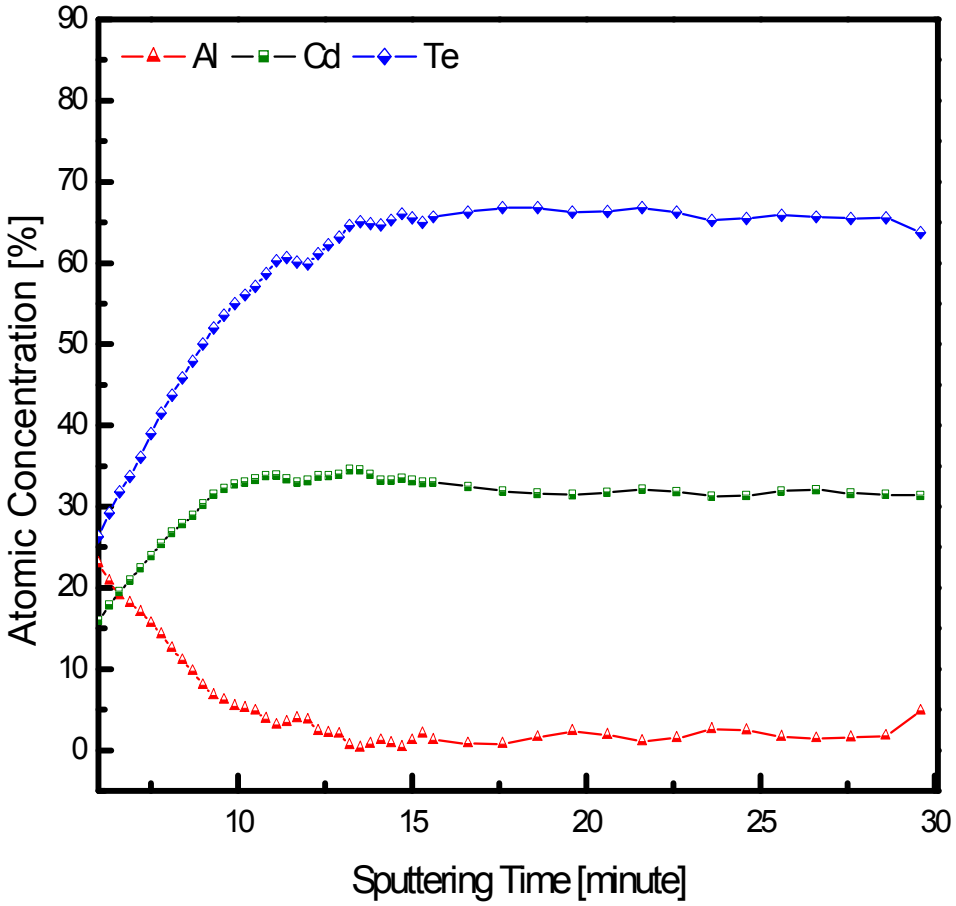


Fig. 45 (c) AES Depth Profile Analysis of Al-doped CdTe Thin Films with Different He-Ne Laser Exposure Times of 10 minutes

그림 46 및 그림 47은 조사 시간을 달리하며 He-Ne 레이저로 Al 도핑한 CdTe 박막의 가시광 영역에서의 실험적으로 측정한 광투과율을 나타낸다. 400~800nm 영역의 모든 파장은 매우 낮았고 '0' 에 수렴하였다. 동일한 영역에서 높은 광투과율을 확보하였는데, 이는 비록 앞의 D장 연구에 비해서 박막의 두께가 두꺼워 졌지만 기판의 차이가 발생한 이유이다. 스퍼터링 증착하고 400℃에서 1시간 동안 열처리한 CdTe 박막의 경우에 도핑 유무에 상관없이 가시광 영역에서 상당한 광흡수를 하였음을 의미한다.[40] 흡수단(absorption edge)은 레이저 조사 시간 3분 이상에서는 보다 높은 파장대로 이동하였고, 이종접합 태양전지에서 흡수층으로서 CdTe 박막이 파장의 투과 범위가 태양 방출 스펙트럼의 최소 범위로 작아지기 때문에 유리한 점이 있다.[47-49] 모든 시료의 광투과도는 약 800nm부터 급격하게 감소하였다. 이는 본 실험에서 모든 CdTe 시료의 광밴드갭 에너지(E_g)가 1.4~1.5eV에 해당함을 의미한다. 동일한 두께(550nm)를 가지는 CdTe 박막의 광밴드갭에너지들은 $E_g = hc/\lambda$ 으로 계산되어졌다. 여기에서 h 는 Planck 상수(4.135667×10^{-15} eVs)이고 c 는 광속(3×10^{8} m/s)이며, λ 는 흡수 시작 파장(nm)이다. 광밴드갭에너지는 증착직후(as-annealed/undoped), 레이저 조사 시간 1분, 3분 및 15분에 대해서 각각 1.451eV, 1.460eV, 1.443eV 및 1.418eV으로 나타났다. 이러한 결과는 광밴드갭에너지는 Al의 도핑 농도와 반비례한다는 Al-Douri의 주장과는 정확하게 일치하지 않는 경향성을 나타내었다.[51] 감소된 광밴드갭에너지는 긴 파장대에서 보다 효율적인 광의 확보를 허용함을 나타낸다. 광밴드갭에너지는 He-Ne 레이저 조사 시간이 1분이었을 때에는 다소 증가하였는데, Al과 같은 금속성 이온들이 충분하지 않은 도핑에 의해서 CdTe 박막의 표면 영역에 집중됨으로써 입사광을 빠르게 광용해 시키기 때문이다. 이후로 광밴드갭에너지는 He-Ne 레이저 조사 시간이 3분 이후로 15분까지 증가함에 따라서 비슷한 경향성으로 감소하였다. 레이저 조사 시간이 1분이었을 때에 광밴드갭에너지가 증가한 또다른 이유는 Al 도판트가 이온화될 준비가 되어 있지 않아서 그것들 중에 일부가 CdTe 박막 내에서 중성 불순물(neutral impurities)로 작용하기 때문이다.[73]

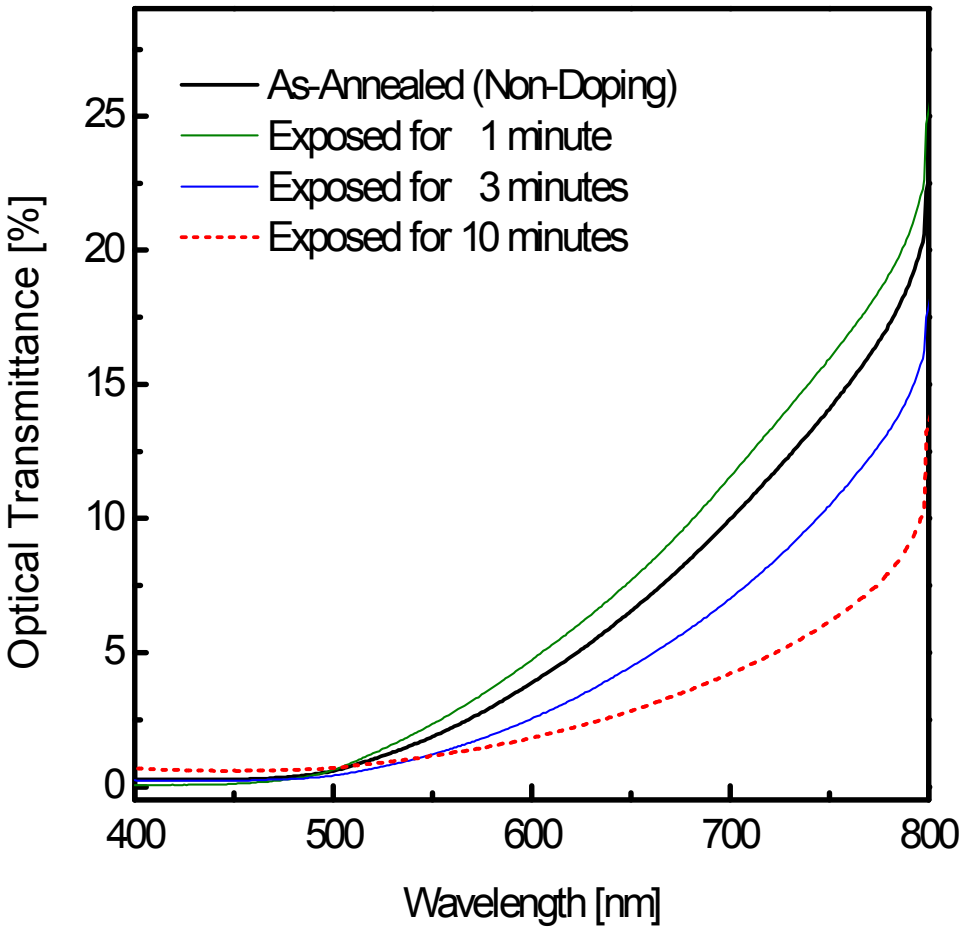


Fig. 46 Optical Transmittance of the CdTe Thin Films in the Range of 400 - 800 nm As-annealed and Doped with Al by He-Ne Laser Exposure as a Function of the Exposure Time

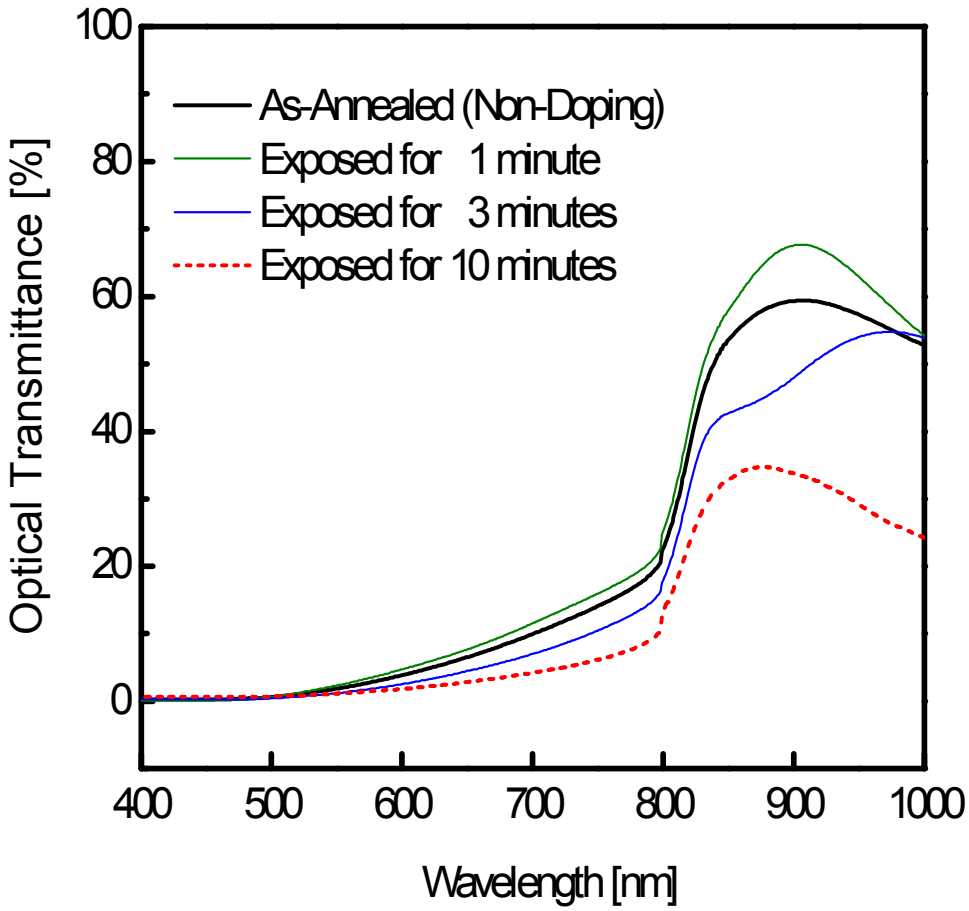


Fig. 47 Optical Transmittance of the CdTe Thin Films **over a Wider Wavelength Range** As-annealed and Doped with Al by He-Ne Laser Exposure as a Function of the Exposure Time

광흡수계수(α)는 광흡수도를 측정하여 결정되고 반도체가 광자(photon)들을 흡수하는 능력을 의미한다.[47] 광흡수계수는 주어진 파장에서 입사 광자가 CdTe 박막의 표면 아래로 얼마나 멀리까지 흡수되어지는가를 측정한다. 그 값은 또한 간단한 관계식인 Beer-Lambert의 법칙에 의해서 높은 흡수 영역에서 계산되어지는데, $\alpha(\nu) = (2.303/d)A$ 이고, 여기에서 $\alpha(\nu)$, d 및 A 는 각각 광흡수계수, 박막 두께 및 박막 흡수도를 의미한다.[48,49] 본 실험에서 광흡수계수는 그림 48에서와 같이 Al 박막을 He-Ne 레이저로 10분간 조사하였을 때에 가장 높은 값을 나타냈고, He-Ne 레이저로 1분간 조사한 시료에서 가장 낮은 값을 나타냈다. 광흡수계수의 최대값이 He-Ne 레이저로 10분간 조사한 조건에서 나타난 결과는 불순물 산란에 의해 광여기된 전자들의 수명이 증가한 것에 기인한다고 판단된다.[50]

각기 다른 He-Ne 레이저 조사 시간에 따른 CdTe 박막의 광흡수도를 측정하였다. 그림 49는 400~800nm 파장 범위에서 광흡수도의 평균값을 나타낸다. 열처리직후(as-annealed/undoped) CdTe 시료의 평균 광흡수도 값은 1.58이었고, 이는 가시광 영역에서 95.0~96.0%의 입사 광자들이 이 550nm 두께의 CdTe 박막에 흡수될 수 있음을 의미한다. He-Ne 레이저의 조사 시간을 달리하였을 때에 광흡수도는 그림 49에서 보는 바와 같이 1분에서 1.61의 최소값에서 10분에서 1.72의 최대값으로 변한다. 최대 광흡수도인 3.01은 He-Ne 레이저 10분 조사 조건에서 확보하게 되었는데, 이는 가시광 영역에서 97.5%의 입사 광자가 이 550nm 두께의 CdTe 박막에 흡수될 수 있음을 의미한다. 광흡수도의 차이가 Ag 도핑 실험과 비교시 비교적 완만한 변화를 보이는데, 약 2.0~2.5% 증가하였다. CdTe 박막에 있어서 Al 도핑은 전기적 영향을 증가시키는 것뿐만 아니라 광학적 특성(입사광의 흡수)도 향상시키는 것을 확인할 수 있었다. 일반적으로 광흡수는 시료 표면에서 산란이 증가하거나 트랩 레벨(trap level)이 증가한 것에 기인한다고 알려져 있다.[52,56] 박막 깊이 균일하게 불순물이 도핑됨으로써 격렬한 불순물 산란이 CdTe 박막으로 하여금 광흡수를 증가시킨 것으로 판단된다.

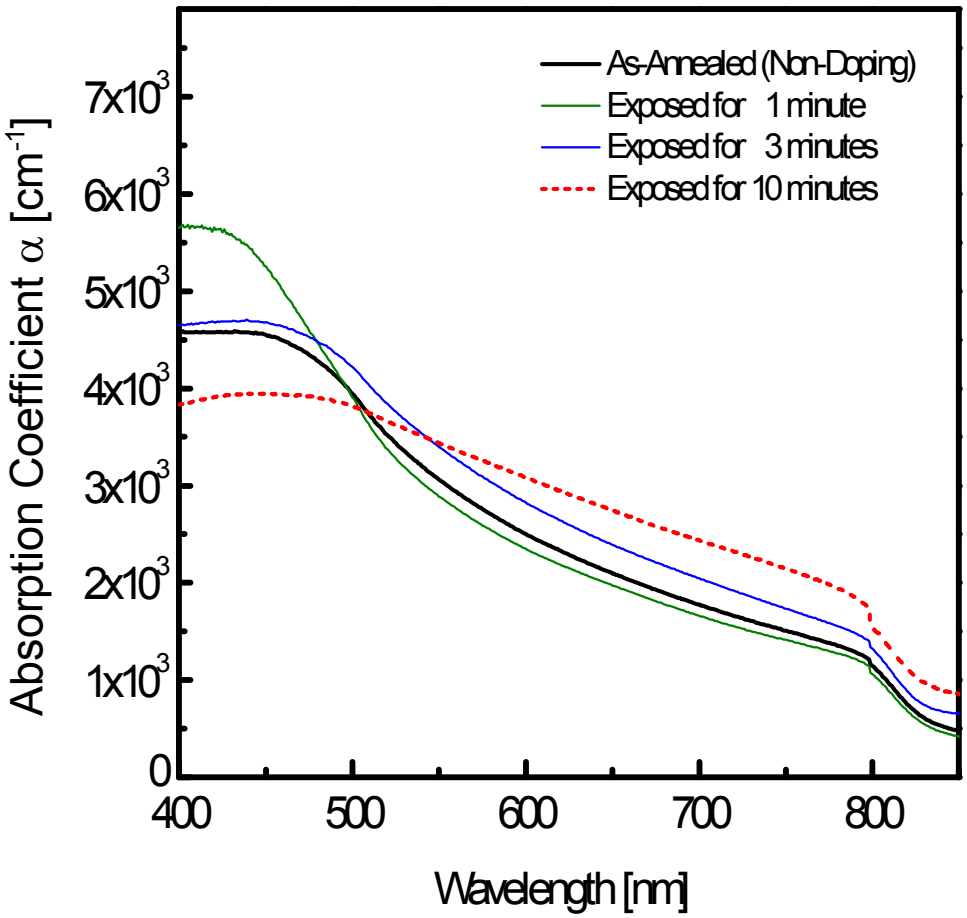


Fig. 48 Absorption Coefficient of the CdTe Thin Tilms As-annealed and Doped with Al by He-Ne Laser Exposure as a Function of the Exposure Time

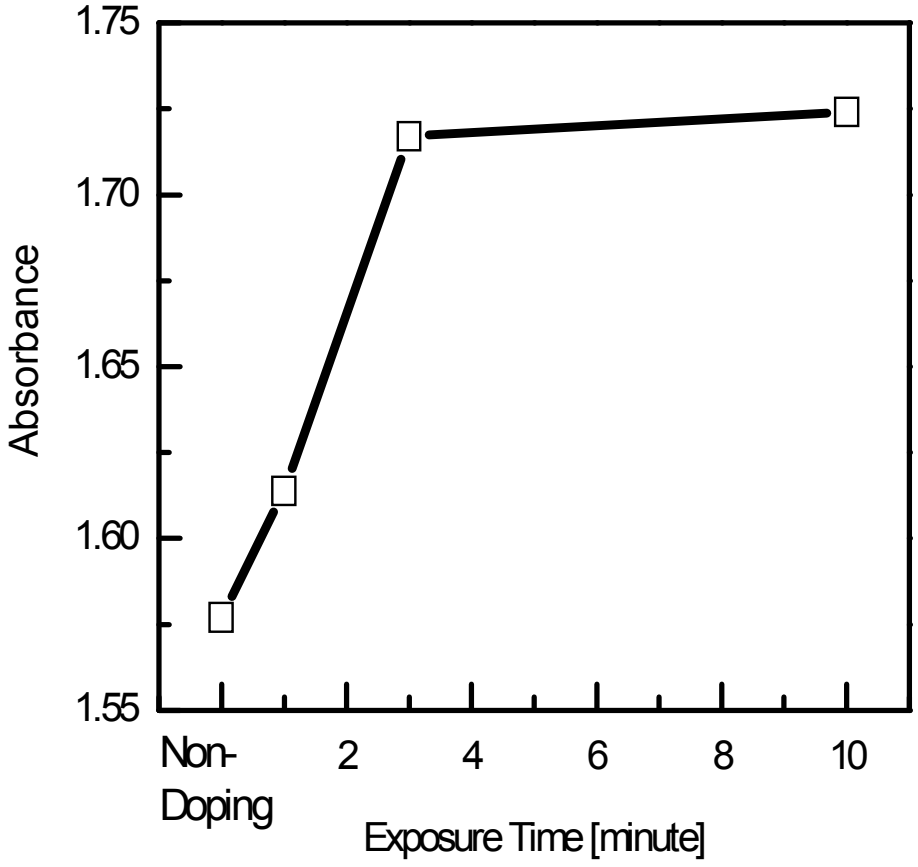


Fig. 49 Average Absorbance of the CdTe Thin Films in the Range of 400 - 800 nm with the Same Changes

CdTe 박막은 400℃에서 1시간 열처리 이후 Hall 측정 결과 모두 p형 전도 특성을 나타내었다. Al 도핑 시에 CdTe 박막의 전도 특성 및 캐리어 농도 등 몇 가지 전기적 특성들이 Hall 측정 장치에 의해서 He-Ne 레이저 조사 시간의 변화에 따라서 측정되어졌다. Al의 도핑 이후 도핑 이전의 CdTe 박막과 현저한 차이가 발견되었다. 그림 50과 51은 각각 캐리어 농도와 비저항을 나타낸다. 도핑하지 않은 시료의 열처리 직후의 캐리어 농도는 $10^{8}cm^{-3}$이었고 이는 기존에 보고된 값(10^{8}~$10^{15}cm^{-3}$)과 비교하여 매우 작은 값이다.[40,56] 이상적인 캐리어 농도는 약 $10^{16}cm^{-3}$이다. Al 도핑된 모든 CdTe 박막들은 Ag 도핑된 모든 CdTe 박막들이 p형 전도 특성을 나타냈었던 결과와 상이하게 모두 n형 전도 특성을 나타내었다. 이러한 결과는 III족 원소인 Al이 Cd 원자들을 대체하는 도너(donor)로서의 역할을 하기 때문에 발생하며, 다른 연구 결과들과도 일치하고 있다.[65,68] CdTe 박막의 캐리어 농도는 단지 1분간 Al 도핑을 하였을 때에 급격하게 증가하여서 $10^{20}cm^{-3}$ 오더(order)까지 증가하였다. 또한 CdTe 결정격자 내에서 도너로서 역할을 하는 Al의 캐리어 농도는 그림 50과 같이 더욱 오랜 He-Ne 레이저 조사 시간에 따라서 서서히 증가하여 10분간 조사하였을 때에 $1.2\times10^{21}cm^{-3}$의 최대 값에 도달하였다. 이와 유사한 경향성이 Becerril에 의해서 10^{21} 오더까지 증가된 보고가 있다.[68] Al의 캐리어 농도 증가는 CdTe 박막의 광밴드갭에너지를 감소시키게 되어, 긴 파장대의 입사광을 흡수하는데 보다 효율적으로 동작할 수 있게 한다. CdTe 박막 내의 Al 캐리어 농도와 광밴드갭에너지 사이의 관계에 대한 논쟁이 여전히 존재하지만, 본 연구에서는 Al-Douri가 주장한 Al 캐리어 농도와 광밴드갭에너지가 반비례하는 관계와 일치하고 있다.[65,68]

그림 51은 CdTe 박막의 비저항을 나타낸다. 열처리 직후의 도핑하지 않은 CdTe 박막의 비저항은 $10^4\Omega$-cm 오더이었다. Ak 도핑한 이후에 CdTe 박막의 비저항은 He-Ne 레이저로 1분 도핑한 시료에서도 $10^{-6}\Omega$-cm 오더로 급격히 감소하였다. Al 도핑된 n형 CdTe 박막은 캐리어 농도가 증가함에 따라서 비저항이 감소된 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 Al 도핑이 CdTe 박막 내에서 Cd 보다 1개의 원자가전자를 더 가지고 있기 때문에 자유 전하 캐리어의 농도를 증가시키게 되는 이유에서 기인한다. 이러한 결과는 캐리어 농도에 반비례하는 것과 부합하며, n형 CdTe 박막 내에서 Al이 Cd 원자를 대체하거나 틈새사이(interstitial sites)를 차지하고 있다는 도너 행동의 증거가 될 수 있다.

레이저 확산법으로 유리 기판 위에 증착된 CdTe 박막에 Al을 도핑하였다. He-Ne 레이저(632.8nm) 조사 시간에 따른 Al 도핑이 스퍼터링 증착한 CdTe 박막의 전기적 및 광학적 특성에 미치는 영향에 대해서 조사하였다. CdTe 박막은 높은 에너지변환효율을 확보하기 위해서 비저항을 낮춰야만 한다. 도너로서의 Al을 CdTe 박막에 도핑하기 위해서 CdTe 박막 표면에 나노 스케일로 증착된 Al 박막에 He-Ne 레이저를 조사하였다. 이러한 방법론은 다층 박막 태양전지에 있어서 상대적으로 짧은 공정시간이 소요되어 선택적이고 효과적인 도핑을 가능하게 한다. Al의 도핑은 550nm 두께의 CdTe 박막에 단 10분만에 균일하게 수행되었다. 오제이분광분석기(AES)를 활용하여 He-Ne 레이저 조사 시간이 증가함에 따라서 CdTe 박막 내에 Al이 보다 균일하게 도핑되었음을 확인할 수 있었다. 열처리 직후 도핑하지 않는 CdTe 박막의 광밴드갭에너지는 1.451eV이었고 이는 10분간의 Al 도핑 이후에는 1.418eV로 감소하였다. 모든 Al 도핑된 CdTe 박막은 p형 전도 특성에서 n형 전도 특성으로 변화하였다. Al 도핑된 CdTe 박막의 비저항은 단 1분간의 도핑으로도 $10^4\Omega$-cm에서 $10^{-6}\Omega$-cm으로 급격하게 감소하였다. CdTe 박막의 캐리어 농도는 10분간의 He-Ne 레이저를 이용한 도핑 이후에 $1.2\times10^{21}cm^{-3}$의 최대값까지 증가하였다. CdTe 박막의 평균 광흡수도는 CdTe 박막 내에 도핑된 Al 원자들의 불순물 산란에 의해서 1.58에서 1.72로 향상되었다.

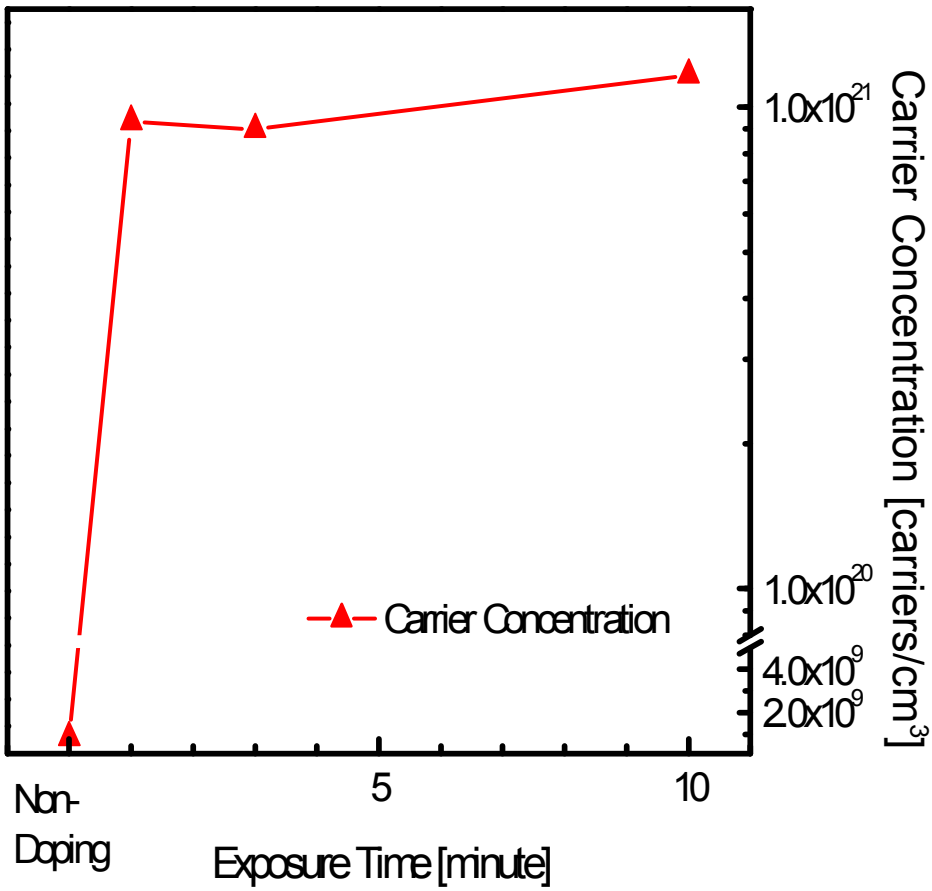


Fig. 50 Carrier Concentration of the CdTe Thin Films As-annealed and Doped with Al by He-Ne Laser Exposure as a Function of the Exposure Time

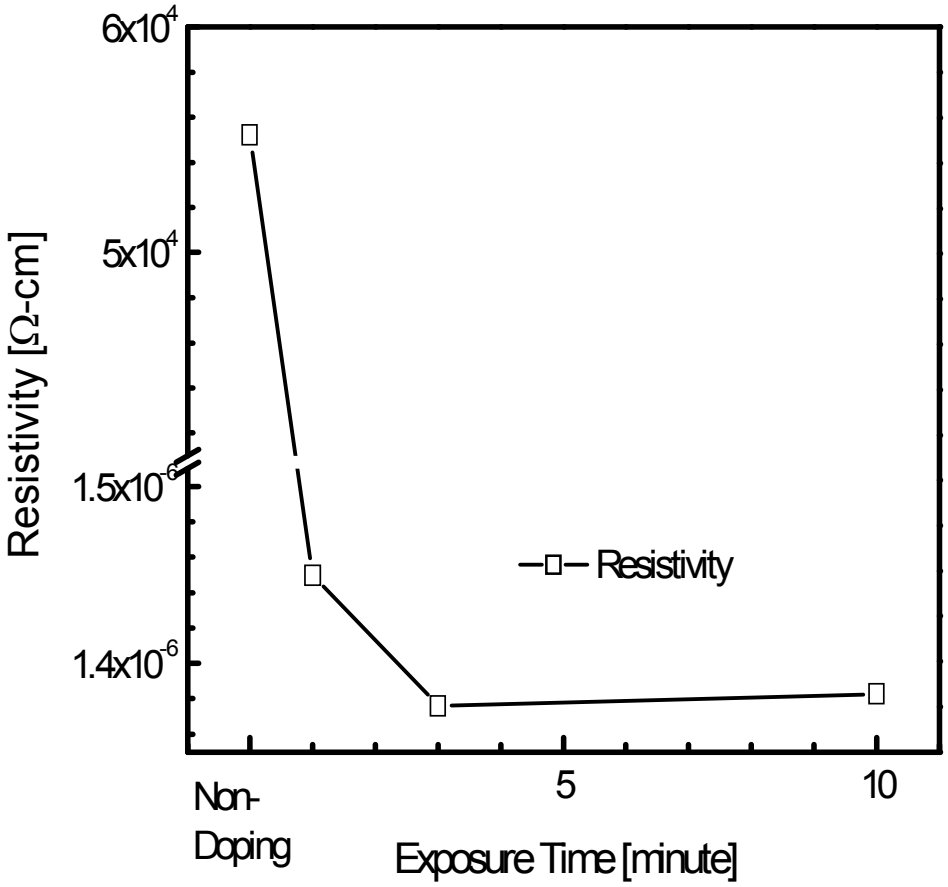


Fig. 51 Resistivity of the CdTe Thin Films As-annealed and Doped with Al by He-Ne Laser Exposure as a Function of the Exposure Time.

V. 결 론

본 논문은 이종접합 박막 태양전지 적용을 위하여 CdTe 재료를 대면적 증착하기 위하여 박막 스퍼터링(sputtering) 증착하고, 에너지 변환 효율을 향상시키기 위하여 CdTe 박막에 이온교환법(ion exchange method) 및 레이저확산법(laser-induced doping method)를 활용하여 Ag 및 Al를 도핑하여 우수한 에너지 변환 효율과 높은 신뢰성을 확보한 이종접합 박막 태양전지를 제작하였다. 제작된 CdTe 박막 태양전지의 광학적 및 전기적 특성 및 화학조성 특성 분석을 통해 박막 태양전지의 도핑이 광학적/전기적 특성에 미치는 영향에 대한 메커니즘을 규명하기 위해 다음과 같이 연구를 수행하였다.

기존 이종접합 다층구조의 CdTe/CdS 박막 태양전지의 선택적이고 효과적인 도핑 방법 확보 및 최적의 광학적, 전기적 특성을 확보할 수 있는 최적 공정을 개발하였으며, 본 연구를 통하여 다음과 같은 최종적인 결론을 얻을 수 있었다.

1. CdTe 박막 태양전지 적용을 위한 최적의 CdTe 박막 스퍼터링 증착 공정 조건을 적용하여 증착하고, 최적의 도핑 공정 확보를 위하여 이온교환법을 통한 Ag 도핑 공정을 체계화하고 Ag 도핑에 따른 박막의 광학적 전기적 특성을 분석하였다. 결과적으로 $AgNO_3$ 이온교환법에서 0.3% 75℃ 공정 조건은 다른 공정 조건들에 비해 광 및 전기적 특성 모두가 월등히 우수함을 알 수 있었다.

2. 스퍼터링 방법으로 증착된 CdTe 박막의 Ag 도핑이 CdTe 박막의 광학적 및 전기적 특성에 미치는 영향 및 그 메커니즘을 규명하였다. He-Ne 레이저를 사용한 레이저확산법으로 Ag를 CdTe 박막에 도핑하여 15분간의 도핑으로 300nm의 박막에 균일하게 도핑할 수 있었다. 모든 Ag가 도핑된 CdTe 박막은 p형 전도 특성을 보였다. Ag 도핑된 CdTe 박막의 비저항은 $2.97\times10^{4}\Omega$-cm에서 $5.16\times10^{-2}\Omega$-cm으로 감소하였다. CdTe 박막의 캐리어 농도는

$1.6\times10^{18}cm^{-3}$의 최대값까지 증가하였다. 광흡수도는 1.81에서 3.01로 급격히 증가하였다.

3. 다층 박막 태양전지에 있어서 상대적으로 짧은 공정시간이 소요되어 선택적이고 효과적인 도핑을 가능하게 하는 레이저 확산법으로 유리 기판 위에 증착된 CdTe 박막에 Al을 도핑하였다. 최적의 도핑 공정 확보를 위하여 He-Ne 레이저 조사 시간을 변화시키며 CdTe 박막의 박막의 광학적 전기적 특성을 분석하였다. Al의 도핑은 550nm 두께의 CdTe 박막에 단 10분만에 균일하게 수행되었다. 열처리 직후 도핑하지 않는 CdTe 박막의 광밴드갭에너지는 1.451eV이었고 이는 10분간의 Al 도핑 이후에는 1.418eV로 감소하였다. 모든 Al 도핑된 CdTe 박막은 p형 전도 특성에서 n형 전도 특성으로 변화하였다. Al 도핑된 CdTe 박막의 비저항은 단 1분간의 도핑으로도 $10^{4}\Omega-cm$에서 $10^{-6}\Omega-cm$으로 급격하게 감소하였다. CdTe 박막의 캐리어 농도는 $1.2\times10^{21}cm^{-3}$의 최대값까지 증가하였다.

4. 다층박막 구조로 제작되어지는 CdTe/CdS 박막에 있어서 선택적이고 효과적인 도핑 방법의 개발이 요구되어진다. 따라서 본 연구 결과, 이온교환법보다는 레이저확산법으로 도핑하는 방법이 보다 선택적이고 효과적인 방법으로 판단된다. Al 및 Ag 도핑 조건 모두 도핑하지 않은 CdTe 박막에 비해서 향상된 광특성을 확보할 수 있었지만, CdTe/CdS 박막 태양전지의 에너지 변환 효율 향상을 위해서는 p형 전도 특성을 유지하며 캐리어 농도의 증가 및 비저항을 감소시켜야 하는 이유로 Ag를 억셉터로 도핑하는 것이 적합하다고 사료된다. 따라서 레이저확산법으로 Ag를 도핑하는 것이 CdTe 박막의 에너지변환효율 향상을 위하여 최적의 도핑 조건으로 판단된다.

본 연구를 통해서 불순물 도핑이 CdTe 광흡수층의 에너지변환 효율에 직접적인 영향을 미치는 요인이 될 수 있음을 규명하였다. 다층구조의 박막 태양전지 소자 제작을 위해서는 반드시 선택적이고 균일하며 효과적인 도핑 방법의 개

발이 필요한데 본 연구를 통해서 최적의 도핑 공정이 개발되었고, 해당 도핑 방법에서의 최적 공정 조건도 실험적으로 도출할 수 있었다. 본 논문은 향후 대면적 다층구조 박막 태양전지 소자의 제작에 있어서 효율 향상, 에너지 변환 및 공정 수율(Cost 하향) 향상을 위하여 도핑 방법을 개발하여 박막 특성 개선과 최적화에 획기적으로 기여할 것으로 기대된다.

참 고 문 헌

[1] 유권종, 박경은, “미래의 에너지, 태양광발전 기술의 현황과 전망”, 기계저널, 제43권, 제10호, pp. 41~47, 2003년10월.

[2] 김제하, 주무정, 정용덕, 박래만, 성희경, “박막형 태양전지 기술 및 산업 동향”, 전자통신동향분석, 제23권, 제6호, pp. 2~11, 2008년12월.

[3] 김제하, “화합물반도체 박막태양광발전 기술과 산업동향”, IT SOC Maganize, pp. 30~36, 2009년11월.

[4] 윤재호, “화합물 박막 태양전지”, 물리학과 첨단기술, pp. 20~24, 2008년 7/8월.

[5] 안병태, “CdTe 박막태양전지 기술동향”, 한국태양에너지학회지, 제4권, 제3호, pp. 33~39, 2005년8월.

[6] 윤경훈, “CIS계 박막 태양전지 기술개발 현황 및 전망”, 한국태양에너지학회지, 제1권, 제2호, pp. 16~23, 2002년7월.

[7] 윤경훈, "박막 태양전지 기술개발 현황", 한국전기화학회, 전지기술심포지움 학술대회지, pp. 189~210, 2001년.

[8] 윤재호, 안병태, 윤경훈, “화합물 박막 태양전지 기술동향”, 전기전자재료, 제19권, 제7호, pp. 29~38, 2006년.

[9] 김동환, 윤세왕, “박막형 CdTe 태양전지”, 전기전자재료, 제11권, 제8호, pp. 60~64, 1998년.

[10] 이재형, 최성현, 이동진, 이종인, 양동건, 양계준, 이준신, “스퍼터 압력에 따른 태양전지용 CdTe 박막의 구조적, 광학적 특성”, 한국전기전자재료학회, 추계학술대회 논문집, pp. pp. 101~102, 2005년.

[11] Youn-Ok Choi, Nam-hoon Kim, Ju-Sun Park, Woo-Sun Lee, “Influences of thickness-uniformity and optical properties of sputtered CdTe thin film for large-area II-VI semiconductor heterostructured solar cells”, Materials Science and Engineering B, Vol. 171, pp, 73-78, 2010.

[12] N.-H. Kim, Y.O. Choi and W.-S. Lee, "Enhancement of optical properties for CdTe absorber through improving thickness uniformity by CMP process", Electronics Letters, Vol. 46, No. 14, pp. 1019-1021, 2010

[13] Nazar Abbas Shah, Abid AliAsghari, Maqsood, "Characterization of CdTe thin films fabricated by close spaced sublimation technique and a study of Cu doping by ion exchange process", Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 355, pp, 1474-1478, 2009

[14] N. Abbas Shah,A. Ali, A.K.S. Aqili, A. Maqsood, "Physical properties of Ag-doped cadmium telluride thin films fabricated by closed-space sublimation technique", Journal of Crystal Growth, Vol. 290, pp. 452-458, 2006.

[15] Steven S, Hegedus, Brian E,McCandless, "CdTe contacts for CdTe/CdS sollar cells: effect of Cu thickness, surface preparation and recontacting on device performance and stability", Aolar Energy Materials & Solar Cells , Vol. 88, pp. 75-95, 2005.

[16] 김경해, 이준신, "결정질 실리콘 태양전지 연구개발 동향", 전기전자재료, 제20권, 제4호, pp. 39~46, 2007년.

[17] Shell Renewable Energy Information Brochure, 1997.

[18] 정해원, 이천, 신재혁, 신성호, 박광자, "스퍼터링에 의한 CdTe박막 제조 조건이 CdTe/CdS 태양전지의 특성에 미치는 영향", 한국전기전자재료학회 논문지, 제10권, 제9호, pp. 930~937, 1997년.

[19] A. Copaam, M. Shao and A. Fisher, "Effects of Magnetic Field Configuration on RF Sputtering for CdS/CdTe Solar Cells", MRS Proceeding of Spring, 1996.

[20] 이재형, 임동건, 양계준, "태양전지용 CdS 박막의 구조적, 광학적 물성에 미치는 스퍼터 전력 효과", 한국전기전자재료학회 논문지, 제19권, 제4호, pp. 322~327, 2006년.

[21] 이재형, "태양전지 개발동향 및 향후전망", 한국정밀공학회지, 제25권, 제

10호, pp. 7~22, 2008년8월.

[22] M. A. Muntasser, M. F. Bara, H. A. Quadri, R. EL-Tarabelsi, and I. F. La-azebi, "Photovoltaic marketing in developing countries", Applied Energy, Vol. 65, Iss. 1-4, pp. 67~72, April 2000.

[23] 조영화, "나노태양전지", 한국과학기술정보연구원(KiSTi) 심층정보분석보고서, 2003년12월.

[24] Ad. Hoc Panel on Solar Cell Efficiency, Solar cells, Outlook for improved Efficiency, Space Science Board, 2101 Constitution Ave., Washington, D.C. 20418, USA (1972).

[25] Hovel, H. J., "Semiconductors and Semimetals, Solar Cells," Acedemic Press, New York, vol. 11, pp. 99, (1975).

[26] Alan L. Fahrenbruch and Richard H. Bube, "Fundamentals of Solar Cells: Photovoltaic Solar Energy Conversion," Academic press, New York & London, (1983).

[27] 김동호, 권정대, 임동찬, 윤재호, "박막형 태양전지 소재 기술", 기계와재료, 제21권, 제2호, pp. 74~83, 2009년7월.

[28] A.V. Shah, M. Vanecek, J. Meier, F. Meillaud, J. Guillet, D. Fischer, C. Droz, X. Niquille, S. Fay, E. Vallat-Sauvain, V. Terrazzoni-Daudrix, J. Bailat, "Basic efficiency limits, recent experimental results and novel light-trapping schemes in a-Si:H, μc-Si:H and 'micromorph tandem' solar cells", Non-Crystalline Solids, Vol. 338-340, pp. 639~645, 2004.

[29] 조은철, 조영현, 김동섭, 이수홍, 지일환, "실리콘 태양전지의 개발현황", 전기전자재료, Vol. 8, No. 3, pp. 362-371, 1995.

[30] 윤재호, 안병태, 김동환, "CdTe 박막 태양전지의 기술동향", 한국세라믹학회 세라미스트, Vol. 8, No. 5, pp, 47-52, 2005.

[31] 최진영, 이임근, 정종진, 박성준, 이동윤, 김희제, "연료감응형 태양전지의 대면적화에 따른 셀 특성 연구", 한국신·재생에너지학회 춘계학술대회논

문집, pp, 189-191, 2005.

[32] Dr. D. A, MacINNES, "THE INTERIONIC ATTRACTION THEORY OF ELECTROLYTES", SCIENCE, Vol. 86, No. 2219, pp. 23-29, 1937.

[33] 여종빈, 윤상돈, 이현용, "홀로-리소그라피를 이용한 칼코게나이드 박막으로의 Ag 포토도핑의 기판 의존성", 전기전자재료학회 하계학술대회논문집, pp. 189-190, 2007.

[34] S. Calnan, A.N. Tiwari, "High mobility transparent conducting oxides for thin film solar cells," Thin Solid Films, Vol. 518, pp. 1839-1849, 2010.

[35] A. Ali, N. Abbas shah, A. Maqsood, "Characterization of cadmium telluride thin films fabricated by two-source evaporation technique and Ag doping by ion exchange process", Solid-State Electronics, Vol.52, pp. 205-210, 2008.

[36] 윤보경, 박철민, "블록공중합체 광자결정", 고분자과학과 기술, Vol. 15, No. 3, pp. 317-326, 2004.

[37] 임정욱, 윤선진, 이승윤, "박막 실리콘 태양전지의 광 이용률 개선 기술", 정보통신산업진흥원 주간기술동향, pp. 1-13, 2011.

[38] E. Colombo, A. Bosio, S. Calusi, L. Giuntini, A. Lo Giudice, C. Manfredotti, M. Massi, P. Olivero, A. Romeo, N. Romeo, E. Vittone, "IBIC analysis of CdTe/CdS solar cells", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, Volume 267, Issues 12-13, 15 June 2009, Pages 2181-2184

[39] M. Hädrich, C. Kraft, C. Löffler, H. Metzner, U. Reislöhner, W. Witthuhn, "Pathways to thin absorbers in CdTe solar cells", Thin Solid Films 517 (2009) 2282-2285

[40] T.M. Razykov, G. Contreras-Puente, G.C. Chornokur, M. Dybjec, Yu.

Emirov, B. Ergashev, C.S. Ferekides, A. Hubbimov, B. Ikramov, K.M. Kouchkarov, X. Mathew, D. Morel, S. Ostapenko, E. Sanchez-Meza, E. Stefanakos, H.M. Upadhyaya, O. Vigil-Galan, Yu.V. Vorobiev, "Structural, photoluminescent and electrical properties of CdTe films with different compositions fabricated by CMBD", Solar Energy 83 (2009) 90-93

[41] X. Wu, J.C. Keane, R.G. Dhere, C. Dehart, D.S. Albin, A. Duda, T.A. Gessert, S. Asher, D.H. Levi, P. Sheldon, 16.5% Efficient CdS/CdTe polycrystalline thin film solar cell, Proceedings of the 17th European International Conference on Photovoltaic Solar Energy, vol.1, Munich, Germany, pp. 995-999, 2001.

[42] N. Abbas Shah, A. Ali, A.K.S. Aqili, A. Maqsood, "Physical properties of Ag-doped cadmium telluride thin films fabricated by closed-space sublimation technique", Journal of Crystal Growth 290 (2006) 452-458

[43] O. Vigil-Galán, E. Sánchez-Meza, J. Sastré-Hernández, F. Cruz-Gandarilla, E. Marín, G. Contreras-Puente, E. Saucedo, C.M. Ruiz, M. Tufiño-Velázquez, A. Calderón, "Study of the physical properties of Bi doped CdTe thin films deposited by close space vapour transport", Thin Solid Films 516 (2008) 3818-3823

[44] A. Picos-Vega, M. Becerril, O. Zelaya-Angel, R. Ramirez-Bon, F.J. Espinoza-Beltran, J. Gonzalez-Hemandez, S. Jimenez-Sandoal, B. Chao, "Cd self-doping of CdTe polycrystalline films by co-sputtering of CdTe-Cd targets", J. Appl. Phys. 83 (1998), pp. 760-763

[45] U. Reislöhner, M. Hädrich, N. Lorenz, H. Metzner, W. Witthuhn, "Doping profiles in CdTe-CdS thin film solar cells", Thin Solid Films 515 (2007) 6175-6178

[46] T. D. Dzhafarov, S. S. Yesilkaya, N. Yilmaz Canlia, M. Caliskan, "Diffusion and influence of Cu on properties of CdTe thin films and CdTe/CdS cells", Solar Energy Materials and Solar CellsVolume 85, Issue 3, 31 January 2005, Pages 371-383

[47] R. Sathyamoorthy, Sa.K. Narayandass, D. Mangalaraj, "Effect of substrate temperature on the structure and optical properties of CdTe thin film", Solar Energy Materials & Solar Cells 76 (2003) 339-346

[48] Hani Khallaf, Guangyu Chai, Oleg Lupan, Lee Chow, S. Park, Alfons Schulte, "Characterization of gallium-doped CdS thin films grown by chemical bath deposition", Applied Surface Science 255 (2009) 4129-4134

[49] D. Sreekantha Reddy, K. Narasimha Rao, K.R. Gunasekhar, N. Koteeswara Reddy, K. Siva Kumar and P. Sreedhara Reddy, "Annealing effect on structural and electrical properties of thermally evaporated Cd1-xMnxS nanocrystalline films", Materials Research Bulletin,Volume 43, Issue 12, December 2008, pp. 3245-3251

[50] Yanfei Gu, Xiaomin Li, Weidong Yu, Xiangdong Gao, Junliang Zhao, Chang Yang, "Microstructures, electrical and optical characteristics of ZnO thin films by oxygen plasma-assisted pulsed laser deposition", Journal of Crystal Growth 305 (2007) 36-39

[51] A. A. J. Al-Douri, F. Y. Al-Shakily, M. F. A. Alias, and A. A. Alnajjar, "Optical Properties of Al- and Sb-Doped CdTe Thin Films", Advances in Condensed Matter Physics, Volume 2010 (2010), Article ID 947684, 5 pages

[52] S. Chandramohan, R. Sathyamoorthy, P. Sudhagar, D. Kanjilal, D. Kabiraj, K. Asokan, "Optical properties of swift ion beam irradiated CdTe thin films", Thin Solid Films 516 (2008) 5508-5512

[53] Dariush Souria, and Kobra Shomalian, "Band gap determination by absorption spectrum fitting method (ASF) and structural properties of different compositions of $(60-x)V_2O_5$-$40TeO_2$-xSb_2O_3glasses", Journal of Non-Crystalline Solids, Volume 355, Issues 31-33, September 2009, pp. 1597-1601

[54] J. M. González-Leal, A. Ledesma, A. M. Bernal-Oliva, R. Prieto-Alcón, E. Márquez, J. A. Angel, J. Cárabe, "Optical properties

of thin-film ternary $Ge_{10}As_{15}Se_{75}$ chalcogenide glasses", Materials Letters, Volume 39, Issue 4, May 1999, Pages 232-239

[55] L. A. Kosyachenko, A. I. Savchuk and E. V. Grushko, "Dependence of the efficiency of a CdS/CdTe solar cell on the absorbing layer's thickness", Physics of Semiconductor Devices, Volume 43, Number 8, 1023-1027, 2009.

[56] I. Muntele, P. Thevenard, C. Muntele, B. Chhay, R.L. Zimmerman, S. Sarkisov, D. Ila, "Properties of zinc oxide thin films bombarded with 5 MeV silicon ions", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 242 (2006) 512-516

[57] Arturo Morales-Acevedo, "Can we improve the record efficiency of CdS/CdTe solar cells?", Solar Energy Materials and Solar CellsVolume 90, Issue 15, 22 September 2006, Pages 2213-2220.

[58] E. Belas, R. Grill, J. Franc, P. Hlídek, V. Linhart, T. Slavíček, P. Höschl, "Correlation of electrical and optical properties with charge collection efficiency of In-doped and In+Si co-doped CdTe", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated EquipmentVolume 591, Issue 1, 11 June 2008, Pages 200-202

[59] G. Wary, T. Kachary and A. Rahman, "Electrical and Optical Properties of (n)ZnO/(p)CdTe Heterojunction and Its Performance as a Photovoltaic Converter", International Journal of ThermophysicsVolume 27, Number 1, 332-346, 2006

[60] P. C. Sarmah and A. Rahman, "Current-voltage characteristics of Ag, Al, Ni-(n)CdTe junctions", B. Mater. Sci., Vol. 24, No. 4, August 2001, pp. 411-414.

[61] Hani Khallaf, Isaiah O. Oladeji, Guangyu Chai and Lee Chow, "Characterization of CdS thin films grown by chemical bath deposition using four different cadmium sources," Thin Solid Films,Volume 516, Issue 21, September 2008, pp. 7306-7312

[62] Hani Khallaf, Guangyu Chai, Oleg Lupan, Lee Chow, S. Park, Alfons Schulte, "Characterization of gallium-doped CdS thin films grown

by chemical bath deposition", Applied Surface Science 255 (2009) 4129-4134

[63] D. Sreekantha Reddy, K. Narasimha Rao, K.R. Gunasekhar, N. Koteeswara Reddy, K. Siva Kumar and P. Sreedhara Reddy, "Annealing effect on structural and electrical properties of thermally evaporated Cd1−xMnxS nanocrystalline films", Materials Research Bulletin,Volume 43, Issue 12, December 2008, pp. 3245−3251

[64] Yanfei Gu, Xiaomin Li, Weidong Yu, Xiangdong Gao, Junliang Zhao, Chang Yang, "Microstructures, electrical and optical characteristics of ZnO thin films by oxygen plasma−assisted pulsed laser deposition", Journal of Crystal Growth 305 (2007) 36-39

[65] Ala J. Al−Douri, F. Y. Al−Shakily, Abdalla A. Alnajjar, and Maysoon F. A. Alias, The Role of Dopant Concentration on Conductivity and Mobility of CdTe Thin Films, Advances in Condensed Matter Physics, Volume 2011, Article ID 910967, 6 pages, (2011).

[66] C. Polop, I. Mora−Sero, C. Munuera, J. Garcia de Andres, V. Munoz−Sanjose, and C. Ocal, "Twin coarsening in CdTe (111) films grown on GaAs (100)," Acta Materialia, Vol.54, No.16, pp. 4285-4291, 2006.

[67] H. Scheel and T. Fukuda, Crystal Growth Technology, John Wiley & Sons, Sussex, UK, 2003.

[68] M. Becerril, O. Vigil−Gal□n, G. Contreras−Puente, O. Zelaya−Angel, Aluminum doping of CdTe polycrystalline films starting fromthe heterostructure CdTe/Al, Revista Mexicana de F□sica 57 (4) 304-308, (2011).

[69] Cheol−Joon Kim, Ju−Sun Park, Woo−Sun Lee, A Study on Ion Exchange Method for Effective Ag Doping of Sputtering−Deposited CdTe Thin Film, The transactions of the Korean institute of electrical engineers, Vol. 60, No. 6, 1079−1292, 2011.

[70] W. Palosz, K. Grasza, P. R. Boyd, Y. Cui, G. Wright, U. N. Roy and A. Burger, Photoluminescence of CdTe crystals grown by physical−vapor transport, J. Electron. Mater. 32 (2003) 747−751.

[71] S. Lalitha, R. Sathyamoorthy S. Senthilarasu, A. Subbarayan,and K.

Natarajan, Characterization of CdTe thin film – dependence of structural and optical properties on temperature and thickness, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 82 , Iss. 1-2, (2004) 187-199.

[72] V. A. Gnatyuk, T. Aoki, Y. Hatanaka, O. I. Vlasenko, "Defect formation in CdTe during laser-induced doping and application to the manufacturing nuclear radiation detectors," Physica Status Solidi (c), Volume 3, Issue 4, (2006), pp. 1221-1224.

[73] R. Maity, K.K. Chattopadhyay, Synthesis and characterization ofaluminum-doped CdO thin films by sol-gel process, Solar Energy Materials & Solar Cells 90 (2006) 597-606.

[74] B. Saha, S. Das, K.K. Chattopadhyay, Electrical and optical properties of Al doped cadmium oxide thin films deposited by radio frequency magnetron sputtering, Solar Energy Materials & Solar Cells 91 (2007) 1692-1697.

감사의 글

먼저 부족한 저를 세상의 한자리를 잡게 허락하여 주신 주님과 오늘날 세상에 존재하게 한 근원인 고인이 되신 아버님 어머님께 감사의 인사를 드립니다.

학문적으로 미숙한 저를 박사과정 동안 연구에 매진할 수 있도록 아낌없는 격려와 지도를 해주신 이우선교수님께 진심으로 감사드립니다. 그리고 저의 논문 심사를 맡아주시고 소중한 충고와 조언을 해 주셨던 오금곤교수님, 백형래교수님, 조금배교수님, 최효상교수님께 깊은 감사를 드립니다. 또한 본 학위논문 연구를 할 수 있도록 도움을 주신 전기물성실험실 김남훈교수님을 비롯한 관련된 모든 분들께도 감사의 말씀을 전합니다.

본 학위논문이 완성되기까지 한국수력원자력주식회사 영광원자력본부와 조선대학교간 산학협력을 체결하여 연구할 수 있도록 도움을 주신 이임하신 이심교본부장님, 심규열본부장님, 강재열본부장님과 현 김대겸본부장님께도 깊은 감사를 드립니다.

1980년 대학 졸업 후 ROTC장교로 군복무를 마치고 한국전력에 입사하여 영광원자력발전소에서 근무 하면서 삼십대 중반에 주경야독으로 석사과정을 할 때 계속 박사까지 하라고 격려해주셨던 김창석교수님과 오십대에 들어 박사과정을 할 수 있도록 배려해주신 영광원자력본부와 시작부터 끝까지 도움을 주신 영광교육훈련센터 박정기박사님께도 감사를 드립니다.

하늘에서 끝까지 절 응원해주신 아버님 김유환, 어머님 우덕임, 장인 고재구님과, 항상 분에 넘치는 사랑을 주시는 장모 이숙희님과 직장생활하면서 어려

움속에서도 최선을 다해 뒷바라지까지 해준 아내이자 인생의 동반자인 고윤순 님, 교수를 목표로 피아노 전공으로 미국 유학 준비중인 나의 사랑하는 큰보물 김경은, 언니와 12살차이 늦둥이 작은보물 김성령 그리고 김점순(권기열), 김금단(고영관), 김금순(김종일), 김금자(천재성), 김금안(이양수) 형제와 처남 고창은(윤경숙)변호사, 고진성(김지숙), 처제 고희숙 등 사랑하는 가족들의 도움으로 이 논문을 완성할 수 있었습니다. 이러한 가족들의 소중한 사랑을 마음속 깊이 간직하겠습니다.

마지막으로 일일이 언급을 하지 못했지만 그 동안 저를 아끼고 사랑해주신 모든 분들께 다시 한 번 감사의 인사를 드립니다. 지금도 살아계신 나의 하나님 사랑에 감사드립니다.

2012년 1월 4일 영광원자력 제2발전소 기술실장실에서

김 철 준