

SnO₂-Si 및 CdS-Si Heterojunction 태양전지의 제작과 이의 특성에 관한 연구

홍 성 락 · 박 규 은 · 이 문 원

A Study on Preparation and Characteristics of SnO₂-Si and CdS-Si Heterojunction Solar Cell

Hong, Sung Rak · Park, Gyu Eun · Lee, Moon Won

Summary

SnO₂-Si heterojunctions were prepared by the two process of the evaporation of tin on the substrate which is the wafer of silicon and the oxidation(for several minutes)of the evaporated tin in the furnace (temperature;200°~250°C)

Also CdC-Si hetero junctions were prepared by similar method.

As electrical and optical characteristics had been investigated on two heterojunctions, we knew that SnO₂-Si heterojunctions are generally superior to CdS-Si heterojunctions.

X-Ray diffraction study has shown that the orientation of the polycrystallines of CdS and SnO₂ film is mainly(111) plane which is parallel to the substrate.

I. 序 論

Si를 기판으로 하는 Heterojunction의 연구는 1970 년대에 접어들면서 갑자기 성해졌는데 Si보다 큰 Energy Gap을 가진 반도체인 ZnO(Wasa, K. et al., 1971), ZnSe(WaSa, K. et al., 1973), ZnS(Wndvay, E. et al., 1971), CdO(Kunioka, A. et al., 1968), CdS (Okimura, H. et al., 1970)등을 성장시킨 Heterojunction이 연구되고 있다. 그 이유는 이들 Heterojunction의 특성이 매우 흥미롭고 또한 실제로 광범위한 응용면이 예상되기 때문이다.

Epitaxial Vapor Growth 기술에 의한 반도체 제작이 발전함에 따라 각종의 반도체를 이용한 Heterojunction의 제작이 이루어지고 이들의 연구가 또한 활발해졌으며 이들 Heterojunction 구성의 성과여부는 사용하는 반도체들의 결정구조 전자친화력 및 격자상수와 같은 요인에 의해서 좌우된다는 것은 쉽게 짐작할 수 있는 것이다. 1960년대까지의 실용화한 Heterojunction으로서는 주로 Ge이나 Si위에 III-V 족화

합물 즉, GaAs나 Gap 등을 Epitaxial하게 성장시킨 Ge-GeAs, Si-Gap와 같은 Heterojunction이 주종을 이루었고, II-IV족 화합물은 대개가 n형 반도체이기 때문에 이것을 이용한 Heterojunction은 CdTe-Cu₂Te(Cusano, 1963), CdTe-ZnTe(Aven. et al., 1963) 또는 CdS-CdTe(Muller, et al., 1964; Dutton et al., 1968)을 제외하고는 별로 볼만한 것이 없는 형편이라 할 수 있다. Arai와 Imai는 고온의 기판 위에 SnCl₄ 용액을 뿜어 제작한 SnO₂ 전도막의 전기적 광학적 특성조사를 함으로써 이 전도막은 약 4eV의 Band Gap Energy를 가지며 10¹⁹~10²⁰cm⁻³의 Free Carrier Density를 가진 축퇴된 N형 반도체임을 밝혔으며 또한 이 전도막은 Nesa Glass로 불려지며 투명한 도체로 알려져 있다. 그 후 Arai는 진공에서 증착한 Sn을 산화시켜 만든 SnO₂ 전도막에 대한 세밀한 측정으로부터 Band Gap Energy가 3.6eV이며 Free Carrier Density가 7×10¹⁸~1.7×10¹⁹cm⁻³이 됨을 밝혀 내었다. 본 실험에서는 N형 Si위에 진공증착법으로 SnO₂ 박막을 성장시켜 SnO₂-Si Heterojunction

※ 이 논문은 1978년도 문교부 연구조성비를 지급받고 수행한 연구의 보고논문임

을 제작하고 또한 p형 Si위에 같은 방법으로 CdS 박막을 성장시켜 CdS-Si Heterojunction을 제작하여 이 두 Heterojunction의 전기적 특성 및 광기전력 효과를 비교 검토하였다.

II. 材料 및 方法

1. 재료 및 측정기기

본 실험에서 사용한 Si-wafer는 Arsenic을 첨가한 비저항 $5\Omega\cdot\text{cm}$ 인 N형 Si와 Boron를 첨가한 비저항 $6\Omega\cdot\text{cm}$ 인 p형 Si를 사용하였으며 이들 두 Si-Wafer의 기판면은 (111)면과 평행이다. 또한 CdS 분말은 일본 고순도 연구소에서 제작한 순도 99.999%의 것과 Sn은 미국 ESPI사에서 제작한 순도 99.9999%의 것을 사용했다. Si-Wafer의 결정구조와 SnO_2 및 CdS 증착면의 결정구조를 보기 위하여 Shimadzu Model VD-1 X-Ray Diffractometer를 사용했고 제작한 Heterojunction의 I-V 특성은 Keithley 602 Electrometer와 YEW Class 1.0 Microammeter와 Kokuyo Electric Type TcT-913 Transistor Curve tracer, YEW X-Y Recorder를 사용하여 조사하였고 C-V 특성의 조사에는 Boonton Electronics 1 MHz Capacitance-Inductance Bridge와 Rikadenshi Model F-3E X-Y Recorder를 사용했으며 증착장치로서는 NRC-3115 고진공증착기를 사용하였다.

2. SnO_2 -Si 및 CdS-Si Heterojunction의 제작

먼저 사용하는 Si-Wafer의 결정면을 알기 위하여 X-Ray Diffractometer로 회절도를 그려본 결과 비저항 $5\Omega\cdot\text{cm}$ 와 $6\Omega\cdot\text{cm}$ 가 공히 <그림 1>과 같이 (111)면으로 단결정구조를 이루고 있음을 확인하였다.

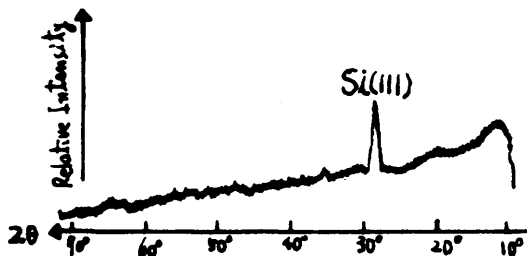


Fig. 1. X-ray Diffraction Pattern of Si-Wafer

먼저 비저항 $6\Omega\cdot\text{cm}$ 인 Si-Wafer를 1) H_2O 에 5분간 세척 2) Acetone에 5분간 초음파세척 3) Trichloro-

ethylene에 3분간 세척 4) Acetone에 3분간 초음파 세척 5) H_2O 에 5분간 세척 6) HNO_3 에 10분간 끓임 7) Etching 용액($\text{HF}:\text{H}_2\text{O}=1:10$)에 10초간 세척 8) H_2O 에 10분 세척 9) N_2 Gas에 건조 등의 방법으로 Etching하여 표면 산화층을 제거한 후 Bell-Jar에 넣고 $P=1\times 10^{-5}\text{mmHg}$ 인 진공 속에서 Si기판 온도를 약 200°C 로 유지하면서 CdS분말 300mg를 두께 측정용 유리 기판과 함께 가열증착 시키는데 약 30분이 걸렸으며 0.5~1.2 μ 정도의 두께를 가진 CdS 박막을 얻었다. 이때 CdS 증착원의 온도는 대체로 $750^\circ\sim 800^\circ\text{C}$ 로 유지하였으며 이와 같이 증착된 CdS 막에는 In을 증착하고 또한 Si기판에는 Al을 증착하여 전극으로 하였으며 이들은 모두 CdS와 Si에 대하여 Ohmic 접촉을 형성하는 것으로 알려져 있기 때문에 본 실험에서는 이들을 전극물질로 사용하였으며 두께는 Angstromscope을 사용해서 측정 하였다. 비저항 $5\Omega\cdot\text{cm}$ 인 Si-Wafer를 위와같은 방법으로 세척한 후 진공속에서 100°C 로 가열하여 표면의 수분등을 증발 제거한 다음 Si-Wafer 뒷면에 An와 Sb를 증착하였는데 이것은 Si와 Ohmic 접촉을 시키기 위해서이다. 다음에는 Si-Wafer 앞면에 30mg의 Sn을 두께 측정용 유리기판과 나란히 하여 동시에 증착시켰으며 600 \AA ~700 \AA 정도의 두께를 가진 박막을 얻었다. Si 기판위에 증착된 Sn과 기판뒷면의 An와 Sb박막을 $230\sim 250^\circ\text{C}$ 의 전기로에 넣어 3분동안 산화시켜 Sn은 SnO_2 로 변화시키고 An와 Sb는 일부분이 합금이 되어 Si와 Ohmic접촉을 하도록 하였다

Si 기판위에 성장된 SnO_2 및 CdS 박막의 결정구조를 조사하기 위하여 X-Ray Diffractometer를 사용하여 회절도를 얻었는데 그 결과는 <그림 2>과 같다.

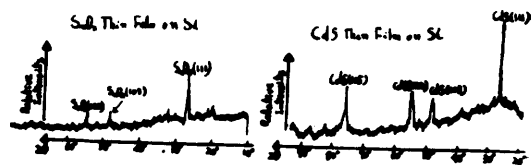


Fig. 2. X-ray Diffraction Patterns of CdS and SnO_2 Thin Film Evaporated on (111) Face of Si

<그림 3, 4>는 제작된 SnO_2 및 CdS Heterojunction의 측면을 나타낸 것이다.

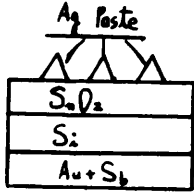


Fig. 3. Side View of SnO_2 -Si Heterojunction

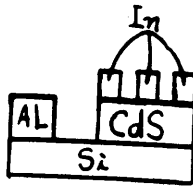


Fig. 4. Side View of CdS-Si Heterojunction

는 약 0.88volt이었고 Junction Capacitance(C)와 인가전압(V)와의 관계는 Borton 1 MHZ Capacitance Inductance Bridge를 사용하여 측정하였다.

Heterojunction의 C와 V와의 관계는 내부상태를 무시하면 Anderson Model(Anderson, 1962)로 주어지며 그 표현식은 다음과 같다.

I. 실험결과

1. SnO_2 -Si 및 CdS-Si Heterojunction의 전기적 성질

〈그림 5〉은 Transistor Curvetracer을 사용하여 얻은 I-V곡선이다. CdS-Si Heterojunction의 경우 기판온도가 낮을 때에는 (80°C)모두 정류특성이 나쁜 동시에 위에서 말하는 광기전력효과도 낮음을 보았으며 기판온도가 대체로 200°C 전후일 때 가장 좋은 특성을 가진 것을 얻을 수 있었다. 기판온도가 이 이상 높아서 300~400°C가 되면 오히려 광기전력 효과가

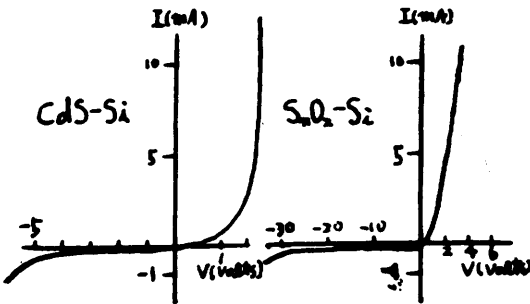


Fig. 5. I-V Characteristic Curves of Heterojunctions

감소하는 것을 볼 수 있었다. CdS-Si Heterojunction의 Reverse Breakdown Voltage는 약 20V이었고 이 Heterojunction의 순방향 저전압 영역에서의 I-V 특성은 〈그림 6〉과 같이 $I = I_s \exp(qV/nkT)$ 로 주어지며, 여기서 I_s 는 Reverse Saturation Current이고 q는 전자의 전하량이며 K는 Boltzman 상수이고 T는 절대온도이며 n은 상수인데 n의 값은 〈그림 6〉에서의 lnI대 V그림의 기울기($\frac{d(qV/nkT)}{d(\ln I)}$)에서 구해지며 그 값을 비저항 6- $\Omega \cdot \text{cm}$ 인 Si위에 성장시킨 CdS-Si Heterojunction에서는 약 1.9를 얻었다. 또한 이 Heterojunction의 순방향 I-V특성에서 Threshold Voltage

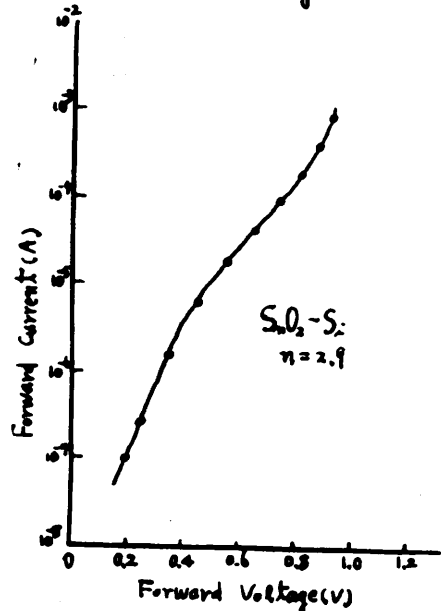
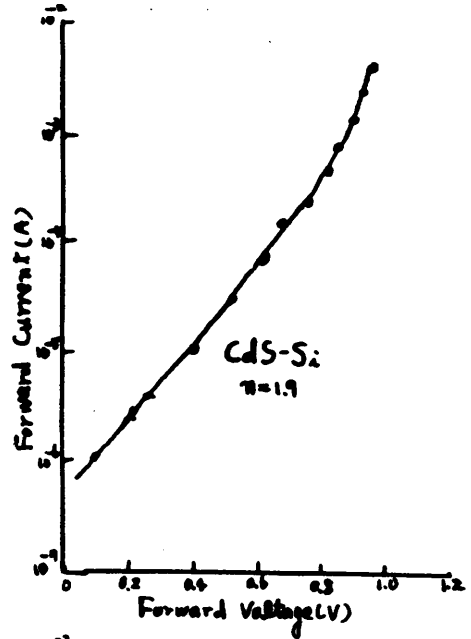


Fig. 6. Forward I-V Characteristics

$$C = \left[\frac{q\epsilon_1\epsilon_2 N_1 N_2}{2(\epsilon_1 N_1 + \epsilon_2 N_2)} \right]^{1/2} (V_b - V_a)^{-1/2}$$

여기서 ϵ_1, ϵ_2 는 Junction를 구성하는 반도체의 유전율이고 N_1, N_2 는 불순물의 농도이며 V_b 는 Built-in Voltage이며 V_a 는 Applied Voltage이다.

또한 SnO₂-Si Heterojunction의 경우 I-V 특성은 <그림 5>과 같으며 CdS-Si Heterojunction보다 비교적 좋은 정류 특성을 나타내었다.

이 Heterojunction의 순방향 I-V특성에서 Threshold Voltage는 약 0.45 Volt이고 이 값은 뒤에 C-V 측정으로부터 얻어진 Built-in Voltage와 비교되는 값이다.

<그림 6>은 순방향의 전압을 걸었을 때의 I-V특성을 조사한 결과이다. 그림에서 볼 때 이 I-V곡선은 두 영역으로 나누어 생각할 수 있다. 즉 Metal-Semiconductor Schottky Barrier Diode(Arai, et al., 1958; Hamakaya, et al., 1960; Anderson, 1962)에서 보는 바와 같이 저 전압영역과 고전압 영역의 두 가지이고 이때 저 전압영역에서의 전류는 앞에서 주어진 것과 같이 변화하며 CdS-Si Heterojunction의 경우와 같은 방법으로 비저항 5-Ω·cm인 Si위에 성장시킨 SnO₂-Si Heterojunction의 n의 값은 약 2.9였다. 이 값은 다른 방법에 의하여 제작된 유사한 SnO₂-Si Heterojunction에서 얻어진 n의 값 2~2.3보다는 약간 큰 값이 된다. 그 이유는 누설전류 및 SnO₂ 전도막의 부분적 비산화 때문에 Junction이 고르게 형성되지 못한 것으로 생각된다. 고 전압영역에서의 순방향 전류는 내체로 $I \propto \exp(\alpha V)$ 로 주어진다. 이러한 결과는 Potential Barrier를 전자나 Hole이 Tunneling Transport Mechanism에 의하여 이동하기 때문이라고 생각된다. 제작된 SnO₂-Si Heterojunction의 Reverse Break-down Voltage는 약 15Volt임을 보았다.

SnO₂-Si Heterojunction의 Junction Capacitance

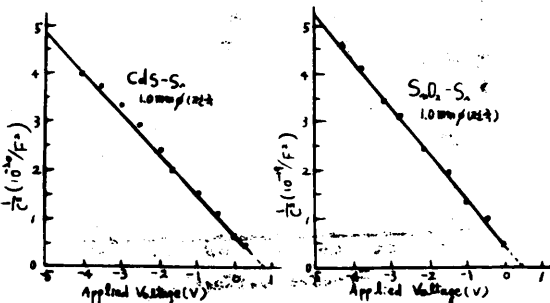


Fig. 7. C⁻²-V Characteristics of Heterojunctions

(C)와 인가전압(V)과의 관계는 앞서 사용한 기기로 측정하였으며 이 Heterojunction의 C와 V사이의 관계는 앞의 Anderson Model로 주어진다. 제작한 SnO₂ Si 및 CdS-Si Heterojunction의 C-V 측정결과는 <그림 7>에서 보는 바와 같이 C⁻²이 V에 대하여 직선적으로 변화하는 것을 보았으며 Built-in Voltage의 값은 직선과 전압축과의 교점에서 얻을 수 있으며 그 값은 SnO₂-Si Heterojunction의 경우는 약 0.48Volt, CdS-Si Heterojunction의 경우는 약 0.9Volt이었다.

2. SnO₂-Si 및 CdS-Si Heterojunction의 광기 전력 성질

CdS-Si Heterojunction의 경우 일반적으로 약한 광의 조사로써는 Open-Circuit-Photovoltage(V_{oc})와 Short-Circuit Photocurrent(I_{sc})는 Si Homo junction Solar Cell의 그것과 비슷하다는 보고가 있고 CdS에 불순물을 첨가한 낮은 비저항의 CdS를 사용할 때가 높은 I_{sc}를 얻는데 유리하다는 보고가 있다.(Okimura, et al., 1967)

본 실험에서 기판의 온도가 약 200°C(CdS-Si Heterojunction)일 때 가장 높은 광기전력과 광전류 특성을 가진 것을 얻었다. V_{oc}와 I_{sc}의 조사광량에 따른 광기전력효과는 조사 광원으로서 200W Tungsten Lamp와 Slide Projector를 사용하였는데 V_{oc}는 <그림 8>와 같이 700Lux에서 포함되기 시작하여 약 1000Lux에서 거의 포화되었으며 포화된 V_{oc}의 값은 약 0.35 volt이었다. 또한 <그림 8>에서 보는 바와같이 SnO₂-Si Heterojunction의 광기전력 효과를 같은 방법으로 조사한 결과 CdS-Si Heterojunction의 것보다 좋았으며 이 경우 포화된 V_{oc}의 값은 약 0.4Volt이었다.

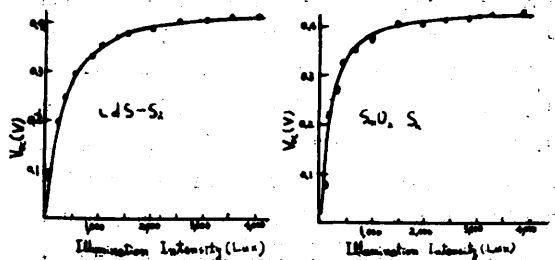


Fig. 8. Voc vs Illumination Intensity

I_{sc}는 <그림 9>과 같이 다같이 조사광량에 비례하여 직선적으로 변화한다.

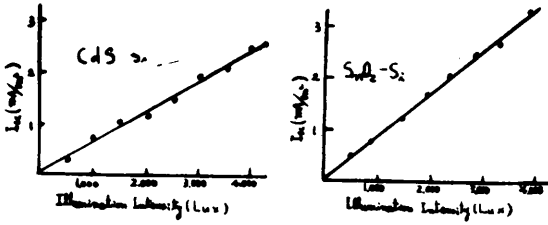


Fig. 9. I_{sc} vs Illumination Intensity

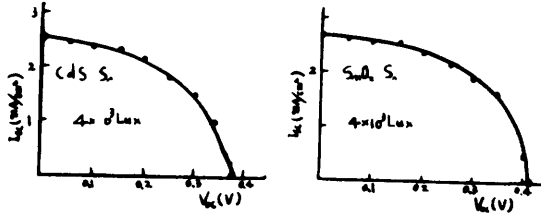


Fig 10. V_{oc}-I_{sc} Load Characteristics of Heterojunctions

〈그림 10〉에 Heterojunction들의 대표적인 부하특성을 표시하였는데 CdS와 SnO₂ 박막의 높은 저항때문에 Fill Factor는 Si Solar Cell에 비하여 그리 좋은 것이 못되었다. 그 이유는 I_{sc}가 적었기 때문이다.

IV. 고찰 및 결론

N형 Si위에 SnO₂박막을 성장시켜 만든 SnO₂-Si Heterojunction과 P형 Si위에 CdS 박막을 성장시켜 만든 CdS-Si Heterojunction은 다같이 적합한 기판은도선택과 Heterojunction의 성장시간을 조절하므로서 I-V 특성이 우수할 뿐만아니라 높은 광기전력 특성을 나타내는 소자를 만들 수 있었다.

비저항이 높은 Si기판을 사용하였을 때가 낮은 비저항을 가진 Si기판을 사용할때보다 일반적으로 좋은 특성의 Heterojunction을 얻을 수 있었으며 그 중에서 Si Solar Cell에 비견만한 광기전력을 발생하는 것도 만들 수 있었다.

SnO₂-Si Heterojunction이 CdS-Si Heterojunction보다는 전기적 광학적 성질이 우수하였으며 또한 CdS는 분해하므로 특성조절이 필요한데 반하여 SnO₂는 기판가열이 필요없고 제작이 CdS-Si보다는 간편하다는 이 점이 있으므로 Solar Cell로써의 실용화 전망은 밝다고 하겠다.

引用 文 獻

- Aven, M and W. Garwacki, 1963. J. Electrochem. Soc. 110, 401.
- Arai Toshihiro, Kozo. Ishiguro, Taizo sakai, Isamu Imai, 1958. J. phys. Society, Japan, 13, 296.
- Anderson, R.L. 1962. Solid State Electronics. 5, 341.
- Cusano, D.A. 193. Solid State Electronics 6, 217.
- Dutton, R.W. and R.S. Muller, 1968 Solid State Electronics 11, 749.
- Hamakawa Yoshihiro and Taneo Nishino, 1960. J. J. Appl. Phys. 15, 916.
- Kunioka, A and Y. Sakai, 1968. J. J. Appl. Phys. 7, 1138.
- Muller, R.S. and R. Zuleeg, 1964. J. Appl. Phys. 35, 1550.
- Nishino Taneo and Yoshihiro Hamakawa, 1970, J. J. Appl. phys. 9, 1085
- Okimura. H, M. Kawakami. and Y. Sakai. 1967. J. J. Appl. phys. 6, 908.
- Okimura. H and R. Kondo, 1970. J. J. Appl. phys. 9. 274.
- Wasa. K. et al., 1071. J. J. Appl. phys. 10, 1732.
- Wasa. K. et al., 1973. J. J. Appl. phys. 12. 408.
- Wndvay. E. et al., 1971. Proc. Intern. Conf. Phys. and Chem. Semiconductor Heterojunction Layer Structure(Budapest) 1. 263.