

n-CdS/p-InP 태양전지에 관한 연구

논문
8-4-2

(A Study on the n-CdS/p-InP Solar Cells)

송복식, 최영복, 한성준, 문동찬,
김선태

(Bok-Sik SONG, Young-Bok CHOI, Sung-Jun HAN, Dong-Chan MOON,
Seon-Tai KIM)

Abstract

A n-CdS thin films were evaporated by thermal evaporation method and their structure, optical transmission spectra and electrical characteristics were investigated. The photovoltaic characteristics of solar cells which were fabricated in optimum conditions measured. The evaporated CdS thin films showed in hexagonal structure and above 80% of optical transmission spectra regardless of impurity doping. The high quality thin films could be obtained at 150°C temperature of substrate, which is useful for solar cell window layer with low resistivity of $6 \times 10^{-2} (\Omega \text{ cm})$ by In doping

We measured the electrical and optical characteristics of the n-CdS/p-InP heterojunction solar cells. The most efficient photovoltaic characteristics of heterojunction solar cells had the open circuit voltage of 0.66V, short circuit current density of 13.85 mA/cm^2 , fill factor of 0.576 and conversion efficiency of 8.78% under 60 mW/cm^2 illumination.

Key Words(중요 용어) : CdS, Photovoltaic(광기전력), Solar Cell(태양전지), Heterojunction (이종접합), Fill Factor(채움인자), Conversion Efficiency(변환효율)

1. 서 론

미래의 에너지원으로서 저 가격, 고 효율의 태양 전지를 제작하기 위해 많은 연구가 실행되어 왔으며, 특히 II-VI족과 III-V족 화합물 반도체로 구성된 이종접합 태양전지는 고효율 태양전지의 가격을 낮추기 위해 많은 연구의 대상이 되어왔다¹⁾. 이 중, II-VI족 화합물 반도체인 CdS는 실온에서 에너지 갭이 2.42eV로서 대부분의 태양광을 통과시킬 수 있기 때문에 CdS/CdTe, CdS/Cu₂S 와 CdS/CuInSe₂ 태양전지의 창층(window layer) 재

료로서 널리 이용되어 왔다^{2,3)}. CdS 박막은 spraying⁴⁾, CVD(chemical vapor deposition)⁵⁾와 Screen-Print법⁶⁾ 등으로 제작되고 있으나, 위의 방법에 의해 제작된 CdS 박막은 비저항이 매우 높으므로 소자 제작에 있어서 많은 문제점을 가지고 있어 지금까지 높은 광투과도와 낮은 비저항을 가지는 CdS 박막을 제작하기 위해 많은 연구가 실행되어왔다.

한편, III-V족 화합물 반도체인 InP는 금지대 폭이 실온에서 1.34eV로서 태양 스펙트럼과 잘 부합되며, 이론적 효율이 높고(23~24%), 직접천이형 에너지 밴드 구조를 이루고 있으며, 내열성이 우수하고, 표면 재결합 속도($\sim 10^3 \text{ cm/sec}$)가 작다는 점에서 Si이나 GaAs에 비해 우수한 성질을 기대할 수 있으며⁷⁾, 특히 방사선(예: ⁶⁰Co γ -ray 등)에 대한 저항성이 GaAs나 Si보다 우수하므로 통신위성 및 우주공간에서의 응용이 기대되고^{8,9)}, 무공해 자동차 등 무공해 시대를 추구하는 미래의 에너지원으로도 기대되어진다.

광운대학교 전자재료공학과 박사과정

*한국통신 선로기술연구소 광케이블팀 연구원

** 광운대학교 전자재료공학과 대학원 졸업

*** 광운대학교 전자재료공학과 교수

**** 대전산업대학교 조교수

접수일자 : 1995년 1월 19일

심사완료 : 1995년 4월 29일

위와 같은, 태양전지 소재로서 우수한 특성을 가진 InP를 기판으로 사용하여 비저항이 낮고 광투과성이 우수한 CdS 박막을 성장시키면, 격자부합(lattice mismatch)이 매우 낮고(0.32%), 전도대에서 "interfacial spike"가 없는^{10,11)} 우수한 n-CdS/p-InP 이종접합 태양전지를 제작할 수 있다.

본 연구에서는 불순물 In₂S₃의 첨가량에 따른 CdS 박막을 열증착법으로 제작하고, 전기광학적 특성을 조사하여 최적의 증착조건에 대하여 고찰하였다. 또한, n-CdS/p-InP 이종접합 태양전지를 제작하고 광기전력 특성을 조사하여 그에 따른 물성을 규명하고 광소자 개발에 필요한 기초적 자료를 제공하고자 한다.

2. 실험 방법

2-1. CdS 박막의 제작

CdS 박막의 전기광학적 특성 측정을 위한 기판은 현미경 유리(76mm×26mm×2mm, Gluei Co)를 사용하였으며, 중성세제로 씻어낸 뒤 삼염화에틸렌(Trichloroethylene), 아세톤(Acetone), 메탄올

(Methanol) 순으로 5분간 세척한 후 탈이온수로 20회 이상 씻어내고 건조시켰다. 이때, 기판은 XRD와 광투과도 측정을 위한 직사각형 형태와 홀 효과 측정을 위한 클로버 형태의 두 가지를 사용하였다.

불순물이 첨가되지 않은 CdS powder (Mitsubishi Metal Corporation Omiya Plant, 5N)와 불순물 In₂S₃의 첨가량을 0.5wt.%, 1.0wt.%, 1.5wt.%, 2.0wt.% 로 하여 CdS powder와 혼합한 것을 각각 프레스로 100kg/cm²의 하중을 가하여 펠렛(pellet)을 제작하였다.

제작된 펠렛으로 기판온도(30℃, 100℃, 150℃, 200℃)를 변화시키면서 10⁻⁶torr의 진공도에서 텅스텐 보우트를 사용하여 열증착법으로 undoped CdS 박막과 In-doped CdS[CdS:In] 박막을 각각 제작하였다. 제작된 박막의 두께는 α-step을 사용하여 측정하였으며, 이상과 같은 제작 과정을 그림 1에 도시하였다.

제작된 박막은 X-선 회절장치(Rigaku, Geigerflex: CuKα1-1.5405Å)를 사용하여 X-선 회절도를 기록하였으며, JCPDS(Joint Committee on Pow-

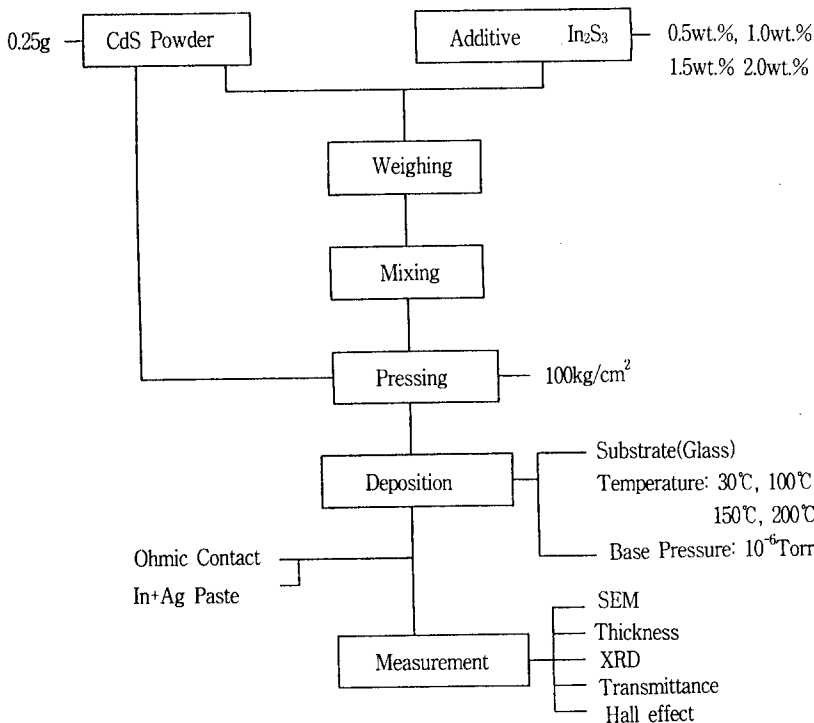


그림.1. CdS박막의 제작도.

Fig. 1. Flowchart for the fabrication of CdS thin films.

der Diffraction Standards) 카드에 주어진 값과 비교하여 제작된 박막의 결정구조를 조사하였다. 또한, 제작된 박막의 표면상태를 알아보기 위하여 전자 주사 현미경(Scanning Electron Microscopy)을 사용하였으며, 자외선-가시광선 분광 광도계(UV-Visible spectrophotometer, Shimazu UV-240)를 사용하여 400nm~800nm의 파장 영역에서 광투과도를 측정하였다.

제작된 시료의 네모서리에 In+Ag paste를 사용하여 직경 0.5mm의 크기로 전극을 입히고, 옴 접촉을 형성하기 위해 시료를 아르곤(Ar) 가스 분위기에서 170°C의 온도로 5분 동안 열처리한 후 실온에서 van der Pauw법에¹²⁾ 의하여 CdS 박막의 전기적 특성을 조사하였다.

2-2. n-CdS/p-InP 태양전지 제작

태양전지 제작을 위한 기판은 지름 2 inch인 p형 InP 웨이퍼(LEC grown Zn doped, (100), $p=2.3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$)를 $5 \times 5 \times 0.4 \text{ mm}^3$ 의 형태로 절단한 후, 삼염화에틸렌(Trichloroethylene), 아세톤(Acetone), 메탄올(Methanol) 순으로 5분간 세척한 후, Br(1%)-Methanol 용액으로 1분동안 에칭한 후, 탈이온수로 세척하고 건조시킨 뒤, 산화막 제거를 위하여 10% HF용액에 에칭시킨 뒤, 탈이온수로 세척하였다.

세척과정을 거친 후, p-InP의 후면전극으로 Au-Zn(2%)를 증착하고, 아르곤(Ar) 분위기에서 450°C의 온도로 5분 동안 열처리하였다. 이런 오염성 후면 전극 형성은 높은 열이 수반되기 때문에 n-CdS/p-InP 접합의 손상을 막기 위해 반드시 CdS 증착 전에 수행하였다. 후면 전극을 형성한 후, p-InP 기판에 불순물인 In_2S_3 가 1.5wt.%와 2.0wt.% 첨가된 CdS 가루(powder)를 펠렛(pellet)으로 만들어 기판온도 150°C에서 열증착하여 이중접합을 형성하였다. 증착된 n-CdS 층은 점전극과 미세패턴 마스크를 사용하여 Al(5N)을 진공증착한 뒤, 그 위에 In+Ag paste로 점전극을 형성한 후 아르곤(Ar) 분위기에서 170°C의 온도로 5분간 열처리하였다.

제작된 태양전지의 광기전력을 조사하기 위해, 광원으로는 텅스텐 램프를 사용하여 파워미터로 입사강도(60 mW/cm^2)를 측정된 후 태양전지 표면에 수직하게 조사시켜 광전류밀도-전압을 측정하였다.

암상태에서 전압과 전류밀도를 각각 측정하여 개방회로 전압(Voc)과 단락회로 전류밀도(Jsc)를

알 수 있었으며, 채움인자(Fill Factor)와 에너지 변환효율(η)을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 열증착법으로 제작한 CdS 박막의 특성

증착된 CdS 박막의 X-선 회절 패턴을 그림 2의 (a),(b)에 나타내었다. CdS는 cubic 또는 hexagonal 구조를 가지는데, 증착된 CdS 박막의 강도 및 d-value를 JCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction Standards) 카드와 비교한 결과 hexagonal 구조임을 확인하였다.¹³⁾

그림 2의 (a)는 불순물을 첨가하지 않고 기판온도만 변화시켰을 때이고 그림 2의 (b)는 불순물로서 In_2S_3 를 첨가하여 기판온도의 변화를 주었다. 그림 2의 (a)처럼 불순물을 첨가하지 않은 CdS박막의 경우 기판온도가 150°C일 때 가장 좋은 박막을 얻을 수 있었다. 또한 그림 2의 (b)에서는 최적의 온도라고 여겨지는 기판온도 150°C에서 In_2S_3 를 0.5wt%, 1.0wt%, 1.5wt%, 2.0wt%씩 첨가하였을 때 불순물을 첨가하지 않았을 경우보다 CdS박막은 (002)면 피크 강도가 더 세게 나타내었는데, 이는 In이 CdS 결정성장시 hexagonal 구조의 C축 방향으로 결정성을 증가시킨 것으로 판단된다.

그림 3은 기판온도 150°C일 때 In_2S_3 를 1.5wt% 첨가시켰을 때 증착된 CdS박막의 단면의 SEM사진을 나타내었다. α -step으로 측정된 박막의 두께는 $0.8 \mu\text{m} \sim 1.2 \mu\text{m}$ 이었으며, 사진에서 볼 수 있듯이 CdS박막은 기판에 수직방향인 Column형태로 성장함을 알 수 있다.

그림 4의 (a)와 (b)는 증착된 박막의 광 투과도를 나타내었다. 그림 4(a)는 불순물이 첨가되지 않은 경우이고 그림 4(b)는 불순물을 첨가시킨 경우이다. In_2S_3 의 첨가량이 2.0wt.% 일 경우 금속성분의 증가로 광투과도가 다소 낮아지는 경향이 있으나 전반적으로 In의 첨가와 관계없이 가시영역에서 80~90%에 이르는 높은 광투과도를 나타내었다. 또한 불순물을 첨가하지 않고 기판온도를 변화시켜 증착한 CdS박막의 광학적 에너지 갭은 실온에서 CdS벌크의 에너지 갭인 2.42eV에서 2.45eV까지 증가하였다.

Van der Pauw 법에 의한 홀 효과 측정으로 In이 첨가된 CdS 박막은 모두 n형 반도체임을 알 수 있었다. 표 1은 In_2S_3 불순물 첨가량에 따른 홀 효과 측정 결과를 나타내었다. 불순물이 첨가되지 않은 CdS박막의 비저항은 $10^4(\Omega\text{-cm})$ 의 높은 값을

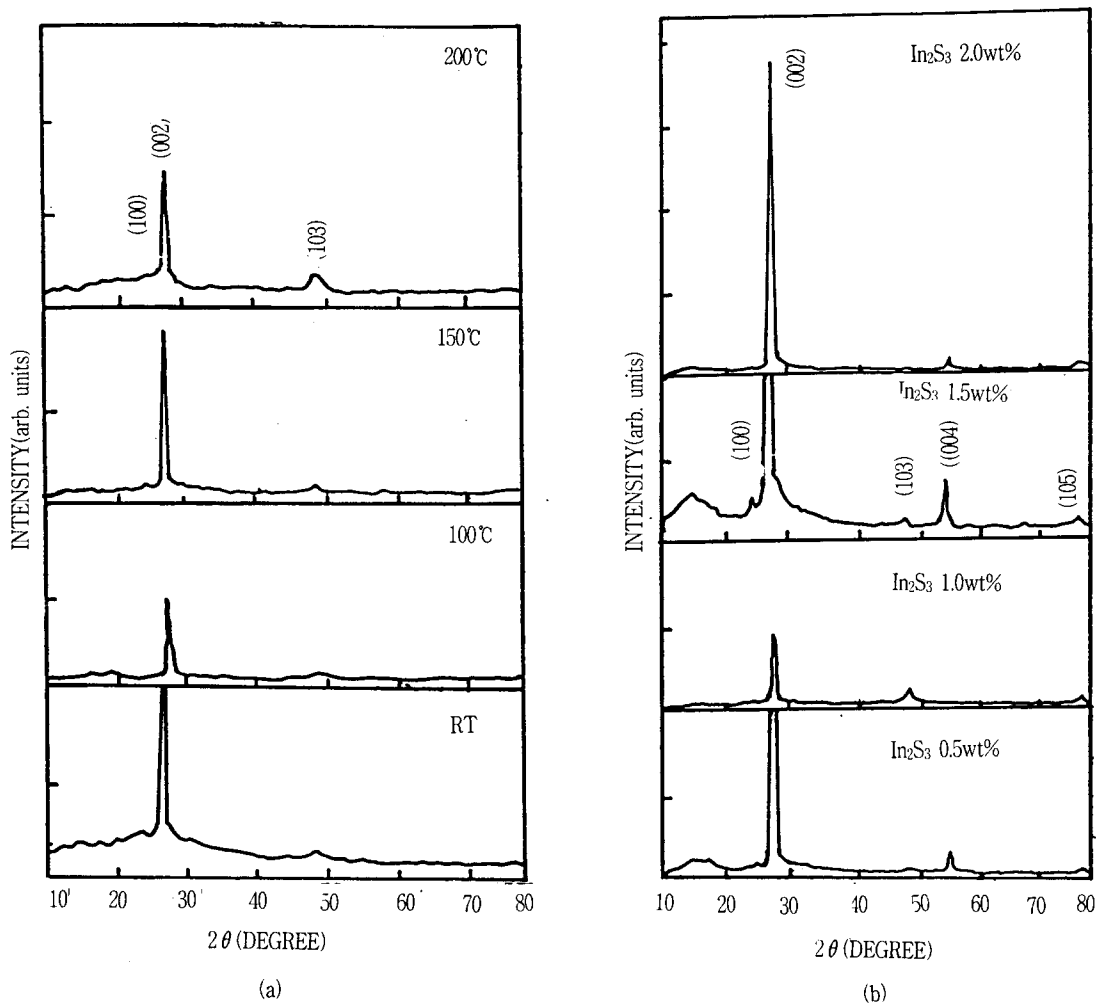


그림 2. 증착조건에 따른 CdS 박막의 X-선 회절 패턴.
(a)undoped CdS 박막. (b) In-doped CdS 박막.

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of CdS thin films with evaporation conditions.
(a)undoped CdS thin films. (b) In-doped CdS thin films.

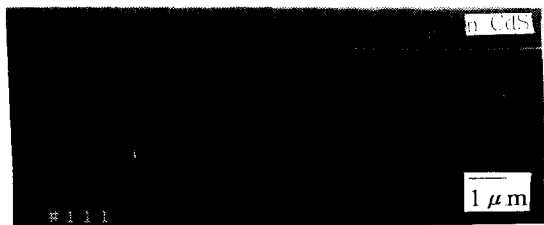


그림 3. 기판온도 150°C에서 In₂S₃ 1.5wt% 도핑된 CdS박막의 단면 SEM사진.

Fig. 3. Cross-sectional SEM photograph of 1.5wt% In₂S₃ doped CdS thin film at substrate temperature of 150°C.

보였으나, In₂S₃가 0.5wt.% 첨가되었을 때 비저항은 $8 \times 10^{-1}(\Omega\text{-cm})$ 이었으며 첨가량이 2.0wt.%일 경우 $6 \times 10^{-2}(\Omega\text{-cm})$ 까지 감소하였다. 이와 같이, In₂S₃의 첨가량 증가에 따라 비저항의 감소현상은 In이 Cd와 치환되거나 Cd vacancy를 채워줌으로써 전기적 전도성을 증가시키는 현상으로 판단된다.¹⁴⁾ In₂S₃의 첨가량 증가에 의해 이동도가 $246.6(\text{cm}^2/\text{V}\text{-sec})$ 에서 $20(\text{cm}^2/\text{V}\text{-sec})$ 까지 감소하였는데, 불순물 In의 양이 증가로 인해 발생된 운반자와 불순물의 산란에 의한 것으로 사료되어진다.

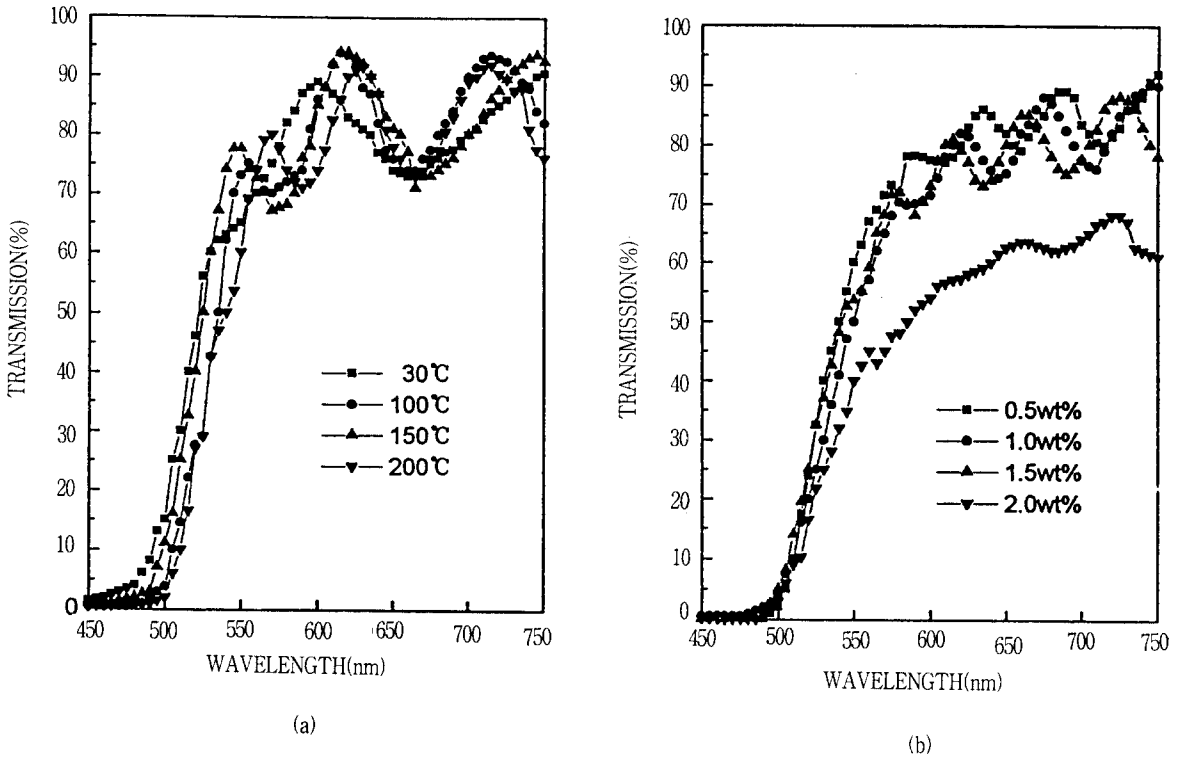


그림 4. CdS 박막의 광투과도. (a)undoped CdS 박막. (b) In-doped CdS 박막.

Fig.4. Optical transmission spectra of CdS thin films.

(a)undoped CdS thin films. (b) In-doped CdS thin films.

표. 1. In이 도핑된 CdS 박막의 홀-효과 결과

Table.1. Results of Hall effect in In doped CdS thin films.

Properties \ Sample	Resistivity (Ω -cm)	Mobility ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$)	Carrier Concentration (cm^{-3})
CdS:In(In ₂ S ₃ 0.5wt% doped)	0.80	246	3.2×10^{16}
CdS:In(In ₂ S ₃ 0.5wt% doped)	0.26	155	1.6×10^{17}
CdS:In(In ₂ S ₃ 0.5wt% doped)	0.10	80	7.63×10^{17}
CdS:In(In ₂ S ₃ 0.5wt% doped)	0.06	20	5.21×10^{18}

3-2. n-CdS/p-InP 태양전지의 특성

위의 실험에서 얻어진 최적의 조건으로 여겨지는 기판온도 150°C, 불순물인 In₂S₃가 1.5wt%, 2.0wt%를 첨가된 n-CdS/p-InP 이중집합구조의 태양전지를 제작하여 XRD와 암상태 및 입사광의 세기가 60mW/cm²에서 광기전력 특성을 측정하였다.

그림 5는 p-InP기판위에 증착된 XRD 패턴을 나타내었다. 2θ가 51° 부근의 피크는 기판인 InP의 (311)방향이며, 26° 부근의 피크는 증착된 CdS 박막의 (002)방향의 피크이다. 따라서 glass기판과

마찬가지로 InP기판에서도 진공증착법에 의한 CdS박막 증착은 C축 방향으로 우선적으로 성장됨을 알 수 있다. 점전극과 미세패턴전극을 사용하여 실온에서 60mW/cm² 입사광을 입사시키어 태양전지의 광전류밀도-전압 특성을 조사한 결과 점전극의 경우 In₂S₃가 1.5wt%와 2.0wt%씩 첨가하여 제작된 태양전지의 변환효율은 각각 3.46%, 4.33%이었다. 그림 6은 미세패턴 전극을 사용한 태양전지의 광전류밀도-전압 특성을 조사하여 나타내었다.

CdS박막에 In₂S₃를 1.5wt.%첨가하여 n-CdS/p-InP 구조 위에 미세패턴 전극을 사용하여 제작한 태양전지는 6.73%, In₂S₃의 첨가량이 2.0wt.%일

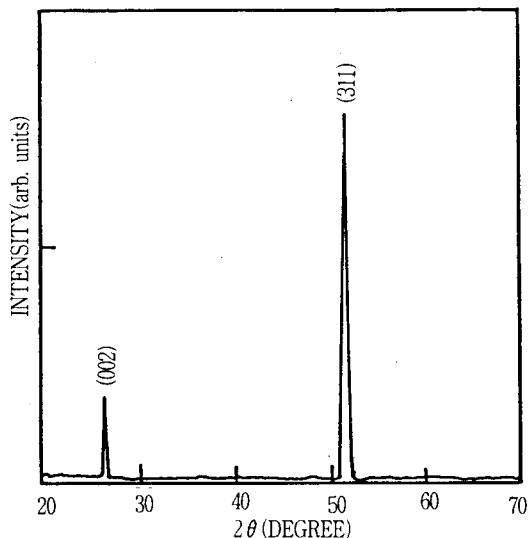


그림 5. p-InP에 증착된 n-CdS박막의 X-선 회절도.

Fig. 5. X-ray diffraction pattern of n-CdS thin film onto p-InP.

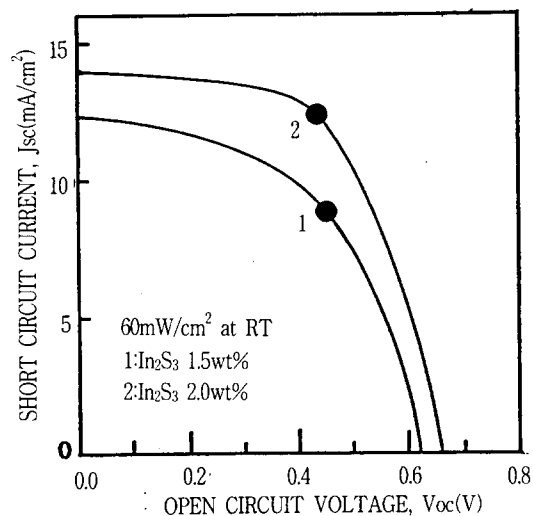


그림 6. n-CdS/p-InP 태양전지의 광기전력 특성.

Fig.6. Photovoltaic characteristics of n-CdS/p-InP solar cells.

때 Voc는 0.66V이고, Jsc는 13.85mA/cm²이었으며, FF는 0.576, 변환효율은 8.78%이었다. 전체적으로 미세패턴을 사용하여 제작한 태양전지는 점전극 태양전지 보다 Voc와 Jsc가 더 크게 증가하여 변환효율이 증가하였고 이는 입사광에 의해 발생한 전송자를 효율적으로 붙잡기 때문이다.

4. 결 론

본 논문에서는 열증착법으로 CdS 박막과 n-CdS/p-InP 태양전지를 제작하였고 박막의 구조, 광투과도, 표면상태와 전기적 특성 및 태양전지의 광전류밀도-전압 특성 등을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. X-선 회절 분석 결과 undoped CdS 박막과 CdS:In 박막은 모두 hexagonal 구조를 가졌으며, 첨가된 In은 C축 방향으로 결정성을 증가시켰다.
2. 불순물인 In의 첨가와 기판온도에 관계없이 CdS박막은 80% 이상의 높은 광투과도를 나타냈다.
3. 홀 효과 측정 결과 CdS:In 박막은 모두 n형 반도체이었으며, 실온에서 비저항은 첨가되는 In₂S₃의 양에 따라 0.5wt.%일때 $8 \times 10^{-1}(\Omega - \text{cm})$ 에서 2.0wt.%일때 $6 \times 10^{-2}(\Omega - \text{cm})$ 까지 감소하였다.
4. 미세패턴을 사용하여 제작한 n-CdS/p-InP 태양전지가 점전극 태양전지 보다 Voc와 Jsc가 더 크게 증가하여 변환효율이 증가하였으며, In₂S₃의 첨가량이 2.0wt.%일때 Voc는 0.66V이고, Jsc는 13.85mA/cm²이었으며, FF는 0.576이었고, 변환효율은 8.78% 이었다.

이상의 결론에 의해 CdS:In 박막의 전기적, 광학적 특성은 불순물 In₂S₃의 첨가량에 의하여 영향을 받았으며, 불순물의 양을 적절히 조절하여 n-CdS/p-InP 이종접합 다이오드를 제작하면 우수한 광기전력 특성을 가지는 태양전지를 제작할 수 있으며, 또한 적절한 반사방지막(anti-reflection coatings)의 선택으로 고 효율의 태양전지를 제작할 수 있을 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

1. G.Dhere., "Recent Developments in the Thin Solid Solar Cells". Thin Solid Films., Vol. 193/194., pp.757-768(1990).
2. C.Chou and A.Rohatgi., "The Impact of MOCVD Growth Ambient on Carrier Transport, Defects, and Performance of CdTe/CdS Heterojunction Solar Cells". J.Elec.Mater., Vol.23., pp.31-37 (1994).
3. M.Basol., "I-II-VI₂ Compound Semiconductors for Solar Cell Applications". J.Vac.Sci. Technol.

- A., Vol.10., pp2006-2012(1992).
4. J.Touskova, D.Kindle and J.Kovanda., "Preparation and Fundamental Properties of CdS-CdTe Heterojunctions ".Thin Solid Films., Vol.214., pp92-98(1992).
 5. M.Bettini, J.Bachmann, E.Buehler, L.Shay and S.Wagner., "Preparation of CdS/InP Solar Cells by Chemical Vapor Deposition of CdS".J.Appl.Phys., Vol.48., pp.1603-1606(1977)
 6. H.Matsumoto, A.Nakano, Y.Komatsu, H.Uda, K.Kuribayashi and S.Ikegami., "8.5% Efficient Screen-Printed CdS/CdTe Solar Cell Produced on a 5 x 10 cm² Glass Substrate".Jpn.J.Appl.Phys., Vol.22., pp269-271 (1983).
 7. M.Yamaguchi., "Present Status and Future Prospects of InP Solar Cells". 12th IEEE Photovoltaic Specialists Conference., pp.880-885(1988).
 8. M.Yamaguchi and K.Ando., "Mechanism for Radiation Resistance of InP Solar Cells". J.Appl.Phys., Vol.63, pp.5555-5565(1988).
 9. M.Yamaguchi, C.Uemura, A.Yamamoto and A.Shibukawa., "Electron Irradiation Damage in Radiation-Resistant InP Solar Cells". Jpn. J. Appl.Phys., Vol.23., pp.302-307 (1984).
 10. L.Shay, S.Wagner, M.Bettini, J.Bachmann and E.Buehler., "InP-CdS Solar Cells". IEEE Transactions Electron Devices., Vol. ED-24., pp.483-486(1977),
 11. A.Yoshikawa and Y.Sakai., "High Efficiency n-CdS/p-InP Solar Cells Prepared by the Close-Spaced Technique". Solid-State Electronics., Vol.20., pp.133-137(1977).
 12. L.J.van der Pauw., " A Method of Measuring Specific Resistivity and Hall Effect of Discs of Arbitrary Shape"., Philips Research Report., vol.13, pp.1-8 (1959)
 13. Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Cards 6-315 and 21-829
 14. A.C.Tickle, "Thin-Film Transistors: A New Approach to Microelectronics", John & Sons., p20(1969)

저자소개



송복식

1967년 12월 1일생. 1990년 광운대학교 공대 전자재료공학과 졸업. 1992년 동 대학원 전자재료공학과 졸업(석사). 현재 동 대학원 전자재료공학과 박사과정.



최영복

1967년 1월 9일생. 1989년 2월 광운대학교 전자재료공학과 졸업. 1991년 2월 광운대 대학원 전자재료공학과 졸업(석사). 1995년 현재 동 대학원 박사과정. 1993년 3월-현재 한국통신연구원.



한성준

1992년 2월 광운대학교 공대 전자재료 공학과 졸업. 1994년 2월 23일 광운대학교 대학원 전자재료공학과 졸업(석사).



문동완

1935년 2월 25일생. 1957년 연세대 이공대 물리학과 졸업. 1965년 연세대 대학원 물리학과 졸업(석사). 1981년 연세대 대학원 물리학과 졸업(이학박사). 1982년 미국 라이트-페터슨 공군연구소 초빙과학자. 1995년 현재 광운대학교 공대 전자재료공학과 교수.



김선태

1956년 9월 11일생. 1981년 광운대학교 공대 전자재료공학과 졸업. 1984년 동 대학원 전자재료공학과 졸업(석사). 1988년 동 대학원 전자재료공학과 졸업(공학박사). 1995년 현재 대전산업대학 재료공학과 조교수.