

화합물 반도체 ZnS/(p) Si 태양전지에 관한 연구

송인덕* 전춘생 임응춘
(인하대학교)

A Study on the Compound Semiconductor ZnS/(p) Si Solar Cell

In-Duk Song* Choon-Saing Jhoun Eung-Choon Lim
(Inha Univ.)

ABSTRACT

The lattice mismatch between ZnS and Si is negligible because of its value being 0.39%.

In this study, ZnS/(p)Si solar cells were fabricated as a layer of ZnS is epitaxially grown on a silicon substrate by PVD method and its photovoltaic properties were measured and discussed. The heat treatment was done after deposition. As the temperature increased up to a certain value, the film has better perfection in crystal structure and electrical characteristics. Measurements of the change that occur in the ZnS films were made by SEM, X-ray diffraction. The optimal thickness of film showed 0.6 μ m, being measured by SEM. The great improvement of the grain growth of ZnS film came out after heat-treatment.

The result obtained from the ZnS/(p)Si solar cell as follows: short circuit current; $I_{sc}=54\text{mA}/\text{cm}^2$, open voltage; $V_{oc}=400\text{mV}$, fill factor $FF=0.72$, conversion efficiency; $\eta=15.6\%$ under the irradiation of 100 (mW/cm^2) focused by solar energy. And these are discussed in comparison with other kinds.

1. 서론

태양전지는 태양광에너지를 전기에너지로 직접변환하는 반도체 소자이다. 최근 반도체 산업의 기술 발달로 인하여 대체 에너지원으로서 태양전지의 개발에 관한 많은 연구가 진행되고 있다. 처음의 태양전지는 동종접합의 다이오드 특히 Si pn 접합 태양전지가 주종을 이루었으나 제조단가를 절감하기 위하여 화합물 반도체나 산화물 반도체의 이종접합이나 MIS, SIS 구조의 박막형 태양전지가 활발히 연구되고 있다.

본 실험에서는 화합물 반도체 ZnS를 Si 단결정 (111)의 wafer 위에 진공증착법으로 접합시켜 ZnS/(p)Si 태양전지를 제작한 후 그 특성을 조사하였다. 실험에 사용된 Si와 ZnS 시료의 특징은 다음과 같다.

- 1). ZnS는 흡수계수가 큰 태양광흡수 재료로서 박막의 두께를 얇게 할 수 있다.¹⁾
- 2). ZnS는 3.5eV인 금지대폭을 갖는 직접전이형 반도체 재료이다.
- 3). ZnS는 <111>이나 <220> 방향을 갖는 fcc cubic 구조이고 격자상수는 5.4093(Å)이다. Si의 격자상수가 5.4307(Å)이므로 lattice mismatch는 0.39%정도이다.²⁾
- 4). ZnS반도체는 전자친화력이 3.9(eV)이고 융점은 약 1650°C 정도로서 n형 표면층으로 사용된다.
- 5). 열팽창 계수는 Si, ZnS가 각각 2.44×10^{-6} (at 300 K) 6.2×10^{-6} (at 300 K)이다.
- 6). ZnS의 이동도는 전자의 경우 $165(\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1})$ 이며 매우 작다.

2. 실험방법 및 측정

2-1. 실험장치

본 실험에 사용된 진공증착 장치는 유회전 펌프 및 유착산 펌프를 사용하여 10^{-5} torr까지 배기시켰으며 증착은 저항가열법을 이용하였다. source-heater로는 텅스텐 선 (0.5mm \times 3)를 감아서 사용하였다. 기판 가열 장치로는 텅스텐 halogen lamp에 반사경을 설치하여 조정하였고, 기판의 온도는 열전대를 사용하여 측정하였다. 또한 shutter를 사용하여 기판에 증착되는 시간등을 조절하였다.

2-2. ZnS/(p)Si 접합 제작

1). Si wafer 처리

ZnS가 증착되는 Si wafer는 P형 (111)면으로 불순물로 붕소(B)를 첨가한 비저항이 1~2($\Omega \cdot \text{cm}$)인 것을 사용하였다. 시편제작과 특성평가를 용이하게 하기 위하여 wafer를 평균 2.5 x 1(cm^2)의 크기로 잘라내어 사용하였다. Wafer 처리 과정을 그림 2-1로 간단히 나타내었다.

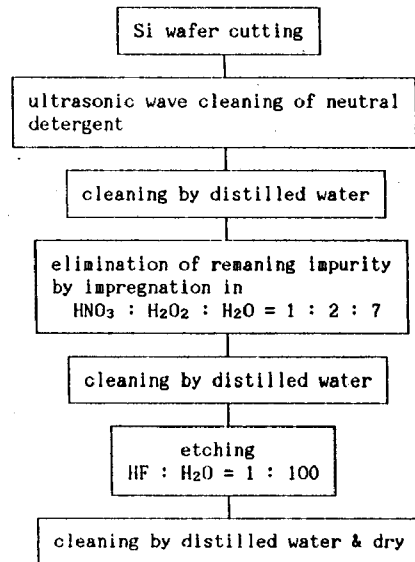


그림. 2-1 Si wafer 세척과 부식연마 과정

2). 태양전지 제작

Bell Jar 내부를 진공시킨후 source temperature를 서서히 올려 ZnS의 약 800~900(°C) 이상으로 가열하여 ZnS박막을 형성시킨다. 이때 기판 온도는 약 180(°C) 정도로 유지하였으며 증착박막의 두께는 증착시간으로 조절하였다. 전극으로는 Cu를 진공증착법으로 제작하였는데 특히 앞면은 comb형 마스크를 만들어 증착하였다. 열처리에는 400~700(°C)까지 변화시켰으며 최적의 온도를 결정한 후 시간 범위를 5~60분으로 조절하였다. 제작된 전지는 lead선을 부착하여 측정하였으며, 그림. 2-2 에서 ZnS/(p)Si 태양전지 단면도를 나타내었다.

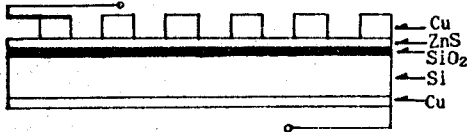


그림. 2-2 ZnS/(p)Si 태양전지 구조도

2-3. 측정

전지의 제작을 완성시킨 후 열처리 온도의 증가와 시간의 변화에 따른 전지의 특성을 측정하였고, SEM으로 ZnS박막의 두께, X-ray로 결정 성장도를 측정하였다. V-I 특성 측정 회로는 그림. 2-3과 같으며 X-Y recorder를 이용하였다. 불투렌즈로 태양광을 집중시켜 입사광의 세기를 100(mW/cm²)로 조절하여 가변저항을 변화 시키면서 측정하였다.

단락 전류의 단색광응답은 monochrometer를 이용하여 측정하였다.

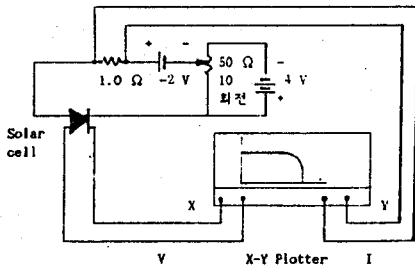


그림. 2-3 V-I 특성 검출 장치

3. 실험결과 및 고찰

3-1. ZnS 증착막의 특성

ZnS 박막의 두께는 증착시간으로 조절하였으며 최적의 두께는 1.11 Å/sec의 증착율로 90분 증착한 결과 약 6000 Å정도 있었다. 두께에 따른 단락전류와 개방전압의 변화는 그림. 3-1에서 나타나듯이 두께의 증가에 따라 감소함을 알 수 있는데, 이는 두께가 증가할 수록 광에 의해 표면에서 발생한 캐리어가 낮은 이동도로 인하여 재결합하기 때문으로 사료된다.

ZnS박막의 두께에 대한 예들 사진.1 에 나타냈다.

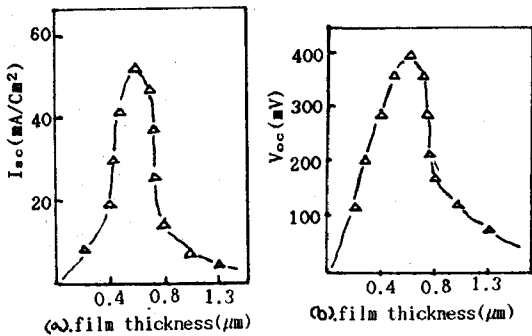


그림. 3-1 두께에 따른 단락전류(a)와 개방전압(b)



사진. 3-1. 두께 예 (600(°C), 120분 증착, 8000 Å)

3-2. ZnS 박막의 열처리 효과

그림 3-2에서 열처리 온도에 따른 단락전류 밀도 (I_{sc})와 개방전압 (V_{oc})의 관계를 나타내었다. 또 그림. 3-3에서는 열처리 시간에 의한 I_{sc}와 V_{oc}의 관계이다. 그림에서 어느 일정한 온도까지 열처리를 하면 I_{sc}와 V_{oc}는 증가한다. 이것은 Si위에 증착된 ZnS박막내 dangling bond나 수분 또는 기타 불순물, grain내의 defect 따위의 결함밀도가 열처리로 인해 다수 제거되어 부과 율 및 도전율이 향상되기 때문이다. 그러나 과도한 열처리를 하면 ZnS박막의 표면이 열로 인하여 박리 현상이 생겨 표면이 비산되기 때문에 박막 구조가 불안정하게 되는대 원인이 있다고 생각된다. 또한 600°C 정도까지의 온도에서 열처리 하면 소수 캐리어 전자의 수명은 증가하나 그 이상에서는 감소한다.^{7), 8)} 이와 같은 수명의 변화는 고온에서 산소 O가 응집되어 재결합을 증가시키며 그리고 Si와 ZnS의 열팽창 계수 또는 Cu가 온도가 증가할수록 cracking을 일으켜 결함이나 저항으로 작용하기 때문에 I_{sc}와 V_{oc}가 감소하는 원인으로 사료된다.

$$I = I_{sc} - I_0 [\exp(qV/nkT) - 1] \quad (9), (10)$$

$$V_{oc} = nkT/q \ln(I_{sc}/I_0 + 1) \quad (11)$$

I₀: 역포화 전류

n: diode quality factor

위 식이 단락전류와 개방전압을 나타낸 것이다.

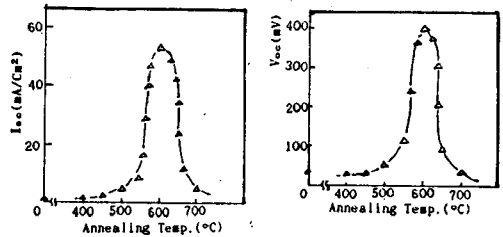
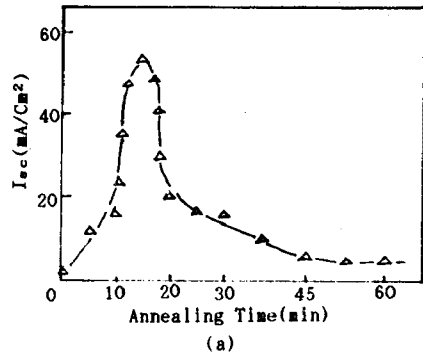


그림. 3-2 열처리 온도에 따른 단락전류와 개방전압



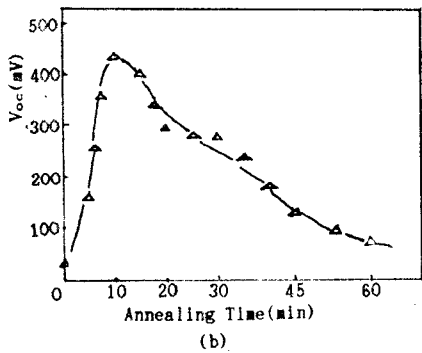


그림.3-3 열처리 시간에 따른 단락전류와 개방전압

3-3. X선 회절 분석

결정 물질에 X선속이 입사하면 개개의 평면에서 회절된 광선이 보강간섭을 일으킬 조건은 Bragg반사 법칙으로 표시된다.¹²⁾ 본 실험은 X선 회절을 이용하여 결정의 성장도를 확인하였다. 그림.3-4는 ZnS 분말과 Si, Si 표면에 ZnS 박막을 증착한 후 600(°C) 열처리 했을때의 결정성장도를 비교한 것이다. 제작된 태양전지가 단결정의 결정성장 방향 <111> 을 보여주는데, 이는 다결정 상태의 ZnS 분말이 증착시 단결정의 Si 방향에 열처리 효과에 의해 <111> 방향으로 grain이 성장했음을 의미하는 것이다. 또 접합시 lattice mismatch가 0.39%가 될 정도로 적은 것은 ZnS와 Si 이 같은 방향으로 성장하기 위한 충분한 조건이다.^{13), 14), 15)}

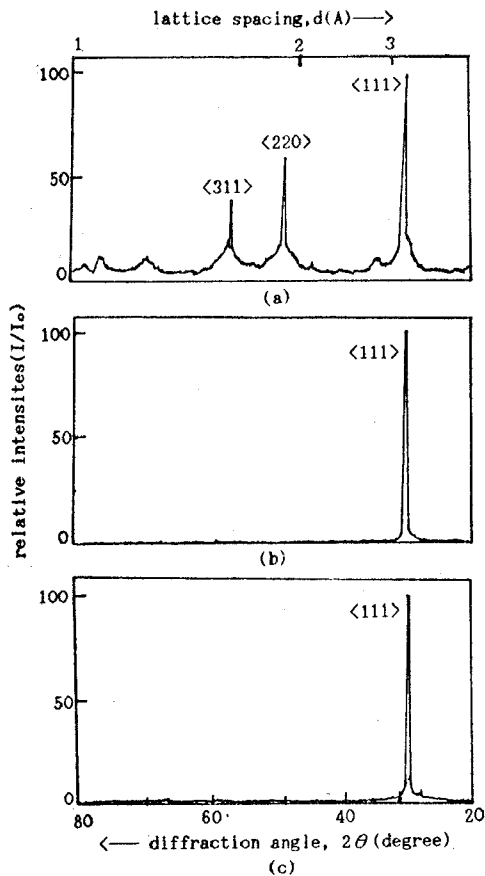


그림. 3-4 X선 회절 분석
(a).ZnS 분말 (b).Si wafer
(c).ZnS/(c_p)Si 태양전지 (600 °C,120분)

표. 3-1 X선 회절 형태 비교

ZnS분말		Si wafer	ZnS/(c _p)Si 태양전지			
d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I	I/I ₀
3.2809	16	3.2310	2	3.1258	11409	100
3.1213	100	3.1024	100			
2.9561	9	(I=2739)				
2.7287	7					
2.0164	5					
1.9611	10					
1.9093	59	<220>				
1.7991	7					
1.7791	6					
1.7575	6					
1.6304	39	<311>				
1.3514	8					
1.3262	4					
1.2397	10					
1.2368	11					

표.3-1은 각각에 대한 결정성장의 방향과 세기를 나타낸 것이다.

3-4. 단락 전류의 광응답 특성

그림. 3-5는 각 열처리 온도에 따른 단락전류의 광감응도를 나타낸 것이다. 이중접합에서는 광응답 특성이 전지의 효율에 영향을 미치는데, 이때 금지대 폭이 큰 쪽이 단파장 광을 흡수하는 장역활을 한다.

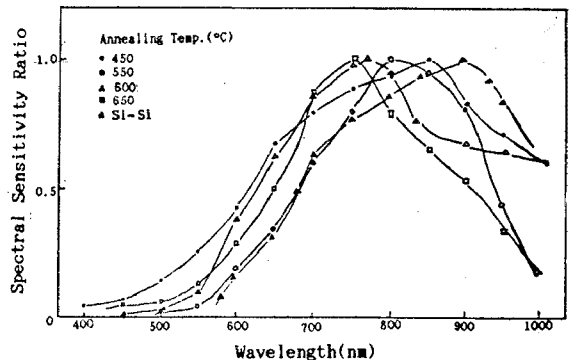


그림. 3-5 단락전류의 광응답 특성

그림에서 알 수 있듯이 본광 감응도는 열처리에 따라서 400nm ~ 1000nm 이상에 걸쳐 크게 나타나며 이는 가시광 전역에 걸쳐 부과율이 높음을 나타낸다. 또 Si pn 접합 태양전지보다 단파장에 대한 광응답이 좋다. 이와 같이 단파장 영역에서 광응답이 좋은 이유는 ZnS가 밴드갭 3.5(eV)로서 가시광 범위의 자장을 잘 투과 시켜 광조사시 접합에 도달할때까지 입사광의 감소가 적어 접합 부근에서 캐리어를 발생시키는율이 Si pn 전지보다 높기 때문이다.²⁾

3-5. V-I 특성

그림.3-6은 ZnS박막이 6000 Å 두께 정도와 최적의 열처리 온도일때 제작한 시료와 시중에서 판매되는 외국산 태양전지 제품과의 V-I 특성을 비교했다. a는 열처리를 600(°C)로 취했을 경우이고, b는 외국산 제품의 것이다.

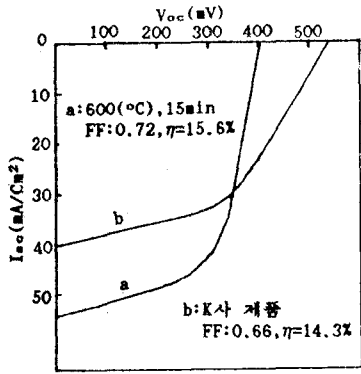


그림. 3-6 ZnS/(p) Si 태양전지의 V-I 특성

3-6. 충전율(FF) 및 효율(η)

충진율과 효율은 다음과 같이 나타낸다.

$$FF = V_m \cdot I_m / (V_{oc} \cdot I_{sc})$$

$$\eta = (V_{oc} \cdot I_{sc} / P_{in}) \times FF \times 100\%$$

ZnS/(p) Si 태양전지는 FF: 0.72로서 비교적 우수하였고, 본 실험에서는 입사광에너지가 100(mW/cm²)이었고 그림 3-6에서 a시편 즉, 600(°C)에서 15분 열처리 한 것이 FF: 0.72, 효율 15.6%를 나타내었다. 외국산 제품 FF: 0.66, 효율 14.3%와 비교하여 볼때 개방전압은 낮으나 효율 면에서는 매우 우수한 특성을 나타냄을 알 수 있었다. 그림. 3-7과 3-8은 열처리와 두께에 따른 FF를 나타냈다. 그림과 같이 어느 한계이상에서는 SiO₂층의 증가에 의한 접합특성의 변화로 FF가 감소함을 알 수 있다. 4), 5), 6)

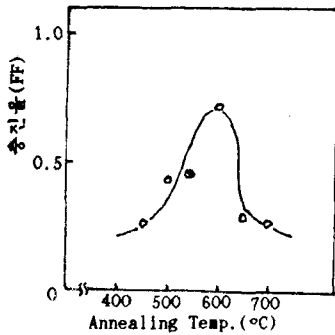


그림. 3-7 열처리에 의한 FF의 변화

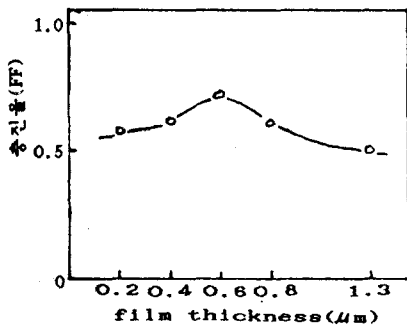


그림. 3-8 두께에 의한 FF의 변화

4. 결론

창재료로서 II-VI족 화합물 반도체 ZnS를 P형 Si위에 진공증착하여 다음의 결론을 얻었다.

- 1). 600°C에서 15분간 열처리 하였을 때 V_{oc}=400(mV), I_{sc}=54(mA/cm²), 충전율 0.72, 효율 15.6%의 태양전지를 제작하였다. 이것은 K사 제품의 효율 14.3%와 비교하여 볼 때 매우 특성이 우수함을 알 수 있었다.
- 2). 박막의 두께 증가에 따른 sheet 저항의 감소와 공부과율의 감소가 적정선을 이루는 최적의 두께는 0.6μm로서 박막의 두께가 얇음을 알 수 있었다.
- 3). 제작된 전지는 열처리 온도 600(°C)로서 비교적 다른 화합물이나 산화물에 비하여 높은 온도에서 견고함을 알 수 있었다.
- 4). ZnS박막의 X선 회절현상으로 조사한 결과 단결정인 Si<111>에 대하여, 중착시 다결정이지만 주로 <111>방향 있었던 ZnS박막이 열처리에 따라 Si방향으로 결정이 성장함을 알 수 있었다.
- 5). ZnS박막은 산화물 반도체 경우와 같이 가시광 영역에 대하여 광응답이 좋음을 알 수 있었다.

이상의 실험에서 제작한 태양전지에 SiO₂ 반사방지막을 증착하면 위의 특성 보다는 더 좋은 효율의 태양전지가 제작될 것이다. 이것으로 현재 시판되는 외국산 태양 전지보다 훨씬 우수한 이론 효율에 가까운 것을 개발할 수 있었다고 생각한다.

5. 참고 문헌

- 1). 高橋清, 川圭弘, 後川昭雄, "太陽光發電", 森北出版社 pp. 271-272, (1980)
- 2). 降男, 天野裕治, 大本修, 電子通信學會論文紙, 8215 Vol. J 65-C, No. 5, pp. 344 - 351
- 3). B. L. Sharma & R. K. Purohit, "Semiconductor Hetero-junction", Pergamon Press, pp. 58-60, (1974)
- 4). A. K. Ghosh 외 1, J. Appl. Phys. 49(6), pp. 3490-3498. (1978)
- 5). J. F. Wager 외 1, J. Appl. Phys., 50(6), (1979)
- 6). H. Paul Maruska, Tom Feng 외 4, J. Appl. Phys. 54(5) pp. 2489-2494, May, (1983)
- 7). H. J. Hovel: Solar Cells, Semiconductor and semimetals, vol. 11, Academic Press, pp. 8. (1985)
- 8). B. Rossan & J. R. Madigan, Phys. Rev, 108, 1428, (1957)
- 9). E. Buhks, L. Defillippo, J. Appl. Phys., 58(11), 1, DEC (1985)
- 10). A. W. Spakowski, IEEE. Trans, ED-14, No. 1, pp. 18-21 Jan. (1967)
- 11). R. H. Bube, "Fundamentals of Solar Cells", Academic Press, pp. 161-186
- 12). B. D. Cullity, "Elements of X-ray Diffraction". 2th Ed. (Addison - Wesley Reading, 1978)
- 13). P. Wilkes, J. Mat. Sci. 4, 91(1969)
- 14). P. I. Jones 외 3, Brit. J. Appl. Phys. Ser. 2, 1, 283 (1968)
- 15). P. Lilley 외 2, J. Mat. Sci. 5, 891(1970)