

n⁺-p InP 동종접합 다이오드의 제작과 광기전력 특성
(The Photovoltaic Properties & Fabrication of n⁺-p InP
Homojunction Diodes)

최준영*, 문동찬(광운대), 김선태(대전공업대)

Joon Young Choi *, Dong Chan Moon(Kwang Woon University)
Seon Tae Kim(Tae Jeon National University of Technology)

Abstract

n⁺-p homojunction InP diodes were fabricated using thermal diffusion of Sulfur into p-type InP substrates(Zn doped, LEC grown, $p=2.3 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$). The Sulfur diffusion was carried out at 550°C, 600°C, 650°C, 700°C for 4 hours in a sealed quartz ampoule($\sim 2 \text{ml}$ in volume) containing 5mg In_2S_3 and 1mg of red phosphorus. The formed junction depth was below $0.5 \mu\text{m}$. After the removal of diffused layer on the rear surface of the wafer, the back ohmic contacts to the p-side were made with a vacuum evaporation of Au-Zn(2%) followed by an annealing at 450°C for 5 minutes in flowing Ar gas. The front contacts were made with a vacuum evaporation of Au-Ge(12%) followed by an annealing at 500°C for 3 minutes in flowing Ar gas. The remarkable spectral response of the cells obtained at the region of 6000-8000 Å region. The open circuit voltage V_{oc} , short circuit current density J_{sc} , fill factor and conversion efficiency η of the fabricated pattern solar cells(diffusion condition: at 700°C for 4 hours) were 0.660V, 14.04mA/cm², 0.6536 and 10.09%, respectively.

1. 서 론

InP는 실온에서 에너지 갭이 1.34eV로서 AM0조건에서 이론적인 효율이 23-24%로 GaAs의 효율에 근접하는

높은 기대치를 가지고 있으며, 직접 천이형 에너지 밴드 구조이므로 에너지 변화효과에 있어 상당히 바람직한 소재로 기대할 수 있고 고온에서 잘 견디며, 표면 재결합 속도($\sim 10^3 \text{cm}^2/\text{sec}$)가 작다는 점에서 Si이나 GaAs에 비해 우수한 성질을 기대할 수 있으며, 특히 방사선(예: ^{60}Co γ -ray 등)에 대한 저항성이 GaAs나 Si보다 우수하므로 통신위성 및 우주공간에서의 응용이 기대되어진다.

InP의 광기전력 효과에 관한 연구는 1975년 경부터 Shay, Wagner 및 Buhler^{1,2)} 등의 연구진에 의해 집중적으로 이루어졌고, 1984년 M. Yamamoto³⁾ 등은 p-InP에 Sulfur, Selenium 등을 확산하여 16%의 높은 효율을 갖는 p-n InP 동종접합 태양전지를 제작하였으며, Si이나 GaAs 태양전지보다 매우 높은 내방사성 특성과 p-InP에 VIB족 Sulfur 화합물(In_2S_3)이 V족 확산물질로서 우수한 성질을 가짐을 보고하였다. 1986년 S. K. Ghandhi⁴⁾ 등은 개방관 확산법에 의한 n⁺-p 구조의 태양전지를 제작하여 16.3%의 효율을 얻어냈으며, 대량생산체제로의 가능성을 타진한 바 있다. 1987년 C. J. Keavney와 M. B. Spitzer⁵⁾ 는 이온주입법으로 p-n과 n-p 동종접합 태양전지를 제작하였는데 AM0 조건에서 15.6%와 17.9%의 변환효율을 얻었고, 1990년 일본⁶⁾에서 확산을 이용한 InP 태양전지를 에너지원으로 하는 과학인공위성 MUSES-A를 띄웠다.

본 연구에서는 p-InP 기판에 확산조건을 달리하여 Sulfur를 확산시켜 n⁺-p InP 동종접합을 형성하여 다이오드를 제작한 후, 전기적 성질 및 광학적 성질을 조사하여 그에 따른 물성규명 및 특성조사를 하여 InP 다이오드 및 태양전지 개발에 기초적인 자료를 제공하고자 하였다.

II. 실험 방법

2.1 p-InP wafer에 Sulfur 확산

MIS 구조나 이종접합(heterojunction)구조보다 동종접합(homojunction)은 부정합(lattice mismatch)의 문제가 없고 제작이 간편하므로 이 방법을 채택하였다. 기판은 지름 2 inch인 p형 InP wafer(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, 삼염화 에틸렌(Trichloroethylene), 아세톤(Acetone), 메탄올(Methanol) 순으로 5분간 세척한 후, Br(1%) - Methanol 용액에서 1분동안 에칭한 후, 탈이온수로 세척하고 건조시킨 뒤, 산화막 제거를 위하여 10%HF용액에 에칭시키고, 탈이온수로 세척한다. 처리된 시료를 용적 2ml의 석영관내에 1mg의 Phosphorus(6N)와 5mg의 In_2S_3 를 함께 넣어 진공봉입($5 \times 10^{-6} \text{Torr}$)한다. 여기서 확산원에 첨가한 Phosphorus는 확산 과정에서 고온에서 InP의 Phosphorus가 분해되어 기화되는 것을 방지하기 위한 것이다. 확산조건은 확산온도 550°C, 600°C, 650°C, 700°C에서 확산시간을 4시간으로 하고, 확산완료시 시료표면에 확산원이 응축되는 것을 방지시키기 위해 시료의 반대부분을 급냉(quenching)시킨다. 확산된 표면을 검토하기 위하여 광학현미경(x2400)으로 관찰하고, Capacitance - Voltage를 측정하여 온도와 시간에 따른 확산 깊이와 농도를 각각 구한다.

2.2 n+-p InP 다이오드 제작

확산시간과 확산온도 변화에 의하여 형성된 n+-p형 InP 접합 다이오드를 제작하기 위해서 시료의 뒷면을 2000 배수의 사포로 갈아낸 후, 입경이 0.05 μm 인 Al_2O_3 분말을 뿌리며 페드에서 연마하여 경면처리한다. 처리된 시료는 삼염화 에틸렌, 아세톤, 메탄올의 순으로 5분간 세척하고, p형 InP 기판의 전면에서 5분간 열처리한다. 확산된 n+층은 다이오드 제작을 위한 접 전극과 태양전지 제작을 위한 미세한 패턴 마스크를 제작하여 Au-Ce(12%)를 진공증착한 뒤, 온도 550°C, Ar 분위기에서 3분간 열처리한다. 미세한 패턴 마스크는 선폭이 60 μm 이고 선폭사이 500 μm 이고 전극의 크기는 $0.5 \times 0.5 \text{mm}^2$ 로 제작하여 사용한다.

2.3 측정

Sulfur가 확산된 InP wafer는 C-V에 의하여 온도에 따른 확산 깊이와 전자농도의 변화를 관찰하고 또한, 일정한 온도에서 확산시간에 따른 확산 깊이와 농도의 관계를 조사한다. 여러조건에 따라 제작된 InP 다이오드의 전류-전압 특성을 관찰하여 가장 이상적인 다이오드인자를 가진 다이오드를 선택한다. 특히 C-V에 의하여 접합의 구조를 알 수 있다. 제작된 다이오드의 광기전력을 조사하기 위하여 60 mW/cm^2 에 해당되는 광원

을 다이오드에 조사하여 제작조건에 따른 J-V, 단락전류밀도(J_{sc}), 개방전압(V_{oc}), 곡선인자(FF)등을 측정하여 변환효율(η)를 구하고 최적의 광기전력 특성을 갖는 다이오드를 선택한다. 분광 감도는 Monochromator (3/4 Meter Spex 1702)에 W-I램프(300W)의 빛을 조사하여 나오는 단색광을 태양전지에 입사시켜 X-Y기록에 기록하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 확산조건에 따른 확산층의 특성

C - V 장치로 확산층의 농도와 확산온도의 관계와 확산 깊이와 확산온도와의 관계를 조사하였다. 확산온도 550°C, 확산시간 4시간일때의 확산층의 농도는 $n = 8 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 이고, 확산온도 700°C, 확산시간 4시간일때의 확산층의 농도는 $n = 1.5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 이므로 확산온도가 증가할수록 확산층의 농도가 증가함을 나타내고 있다.

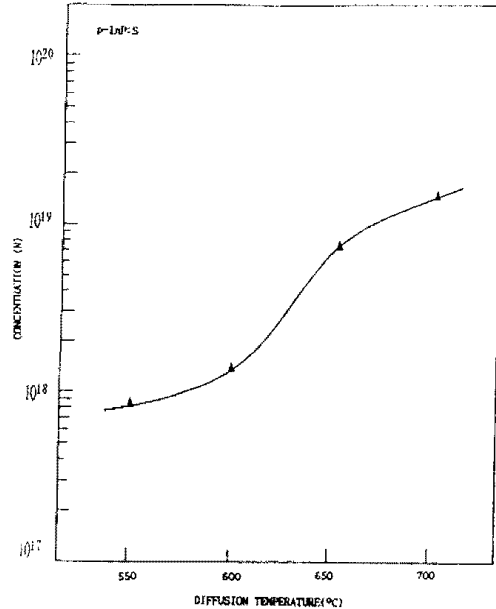


그림 1. 확산온도에 따른 확산농도.
Fig. 1. Diffusion temperature dependence of concentration.

그림 1은 확산온도와 확산층의 농도분포를 나타내었다. 확산층의 깊이와 확산온도와의 관계는 확산온도가 증가함에 따라 확산 깊이가 증가함을 그림 2에서 나타내고 있다.

확산온도가 550°C일때 확산 깊이가 0.08 μm 이고, 확산온도가 650°C일때 확산 깊이가 0.18 μm 인데 비하여 확산온도 700°C일때 확산 깊이가 0.38 μm 즉, 650°C보다 확산 깊이가 2배 정도로 증가한 것은 확산온도 700°C 이상에서 부터 InP의 Phosphorus가 out-diffusion 현상을 나타낸 것으로 생각되어진다.

3.2. n+-p InP 동종접합 다이오드의 전기적 및 광학적 특성

그림 3은 확산조건에 따른 순방향의 전류-전압 특성을 나타낸 것이다.

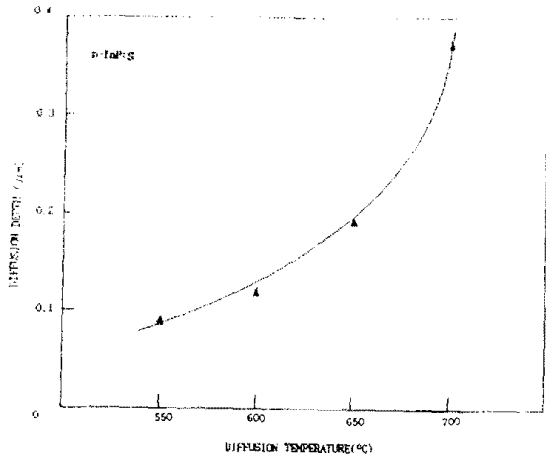


그림 2. 확산온도에 따른 확산깊이.
Fig. 2. Temperature dependence of diffusion depth.

낮은 전류 영역에서는 공간전하영역내의 재결합 전류 성분은 나타나지 않고 확산전류성분을 주로 나타내었다. 확산온도 700°C, 확산시간 4시간인 다이오드는 중간 바이어스 영역에서 다이오드 상수 n 은 1에 근사하였고, 확산온도 550°C, 확산시간 4시간인 다이오드는 2에 근사하였다. 이것으로 보아 확산온도 700°C, 확산시간 4시간인 다이오드가 접합이 가장 잘 형성되었다고 생각하고, Sulfur를 확산시켜 제작된 다이오드의 전도전류는 주로 불순물원자와 결정내에 존재하는 결함등이 공간전하영역내에 형성하는 트랩준위를 통한 재결합 및 공간전하영역을 터널링하여 생기는 캐리어들의 재결합에 의한 것임을 알 수 있었다.

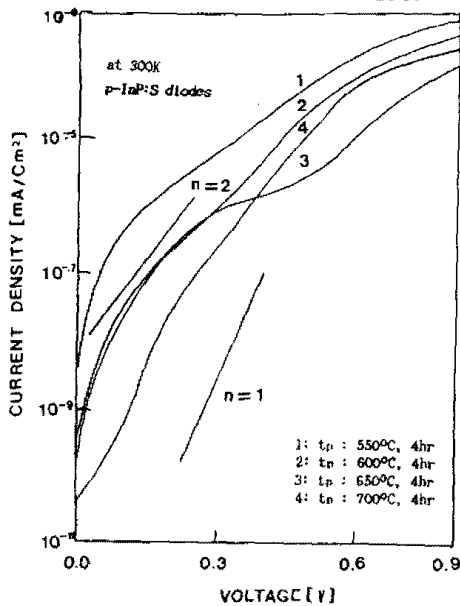


그림 3. 확산조건에 따른 전류-전압 특성.
Fig. 3. Current-voltage characteristics with diffusion condition. (dark condition)

확산조건에 따른 다이오드의 정전용량과 전압과의 관계를 측정하여 $1/C^2$ 과 V 의 관계를 측정하였는데 역방향 전압에 따라 정전용량이 직선적으로 변하므로 다이오드는 계단형 접합을 이루고 있음을 알 수 있었다. 이와같이 확산에 의한 n^+p InP 동종접합 다이오드의 전기적 특성은 양호하였다. 측정장치와 X-Y기록계에 의하여 광기전력 특성을 측정하였는데 점전극 다이

오드의 전류밀도-전압 특성을 그림 4에 나타내었다. 확산온도 700°C, 확산시간 4시간의 다이오드가 가장 양호하게 나타내었다.

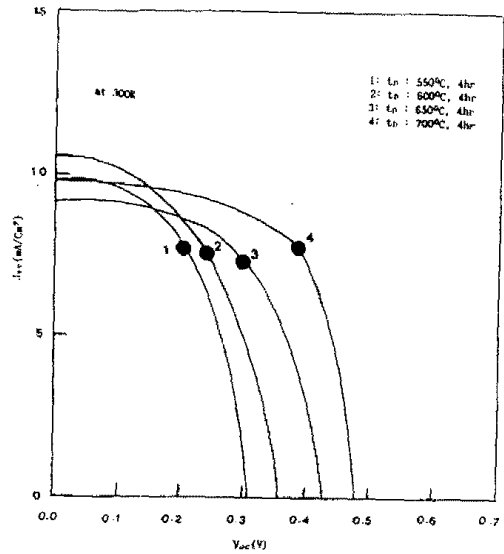


그림 4. 점전극 다이오드의 광기전력 특성.
Fig. 4. Photovoltaic properties of InP dot-electrode diode.

표 1. 여러 확산조건에서 제작된 p-InP:S 다이오드의 광기전력 특성.
Table 1. Photovoltaic characteristics of p-InP:S diodes fabricated with various diffusion conditions.

확산 온도 (°C)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)
550(1)	0.322	9.79	0.491	2.57
600(2)	0.356	10.71	0.485	3.08
650(3)	0.443	9.11	0.545	3.58
700(4)	0.492	9.77	0.607	4.86

표 1은 광기전력 특성에 의한 것인데 단락전류밀도 (J_{sc})는 온도가 낮을수록 커졌고, 개방전압 (V_{oc})은 온도가 높을수록 커졌고, 확산온도 700°C에서 곡선인자 (FF)가 가장 우수함을 나타내었다. 또한, 같은 방법으로 n^+p InP 동종접합 태양전지를 제작하여 광기전력 특성을 측정하였는데 그림 5에 나타난 것과 같다.

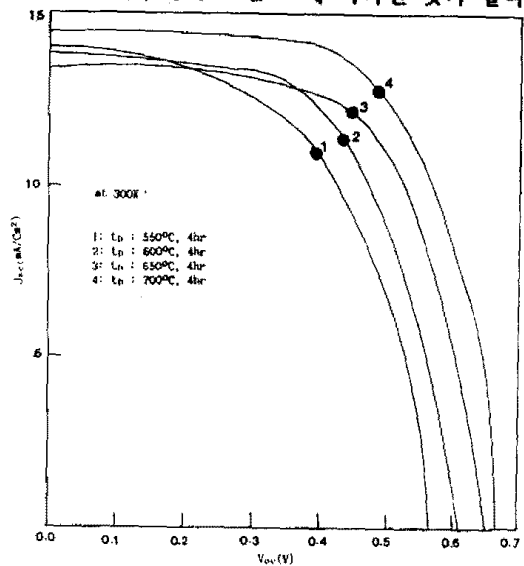


그림 5. 태양전지의 광기전력 특성.
Fig. 5. Photovoltaic properties of InP solar cells.

cell의 크기가 다이오드보다 크고, 미세패턴과 반사 방지막 형성에 의하여 전류밀도와 개방전압이 증가함을 나타내었다. 표 2 에 나타내어진 것처럼 확산온도 650°C와 700°C, 4시간이 가장 우수한 특성을 나타내었는데, M. Yamaguchi⁶⁾가 n⁺-p InP 동종접합 태양전지를 제작하는데 있어서 가장 적합한 확산길이 0.2 μm 에 근사하기 때문이라고 생각되어진다. 확산온도가 증가할수록 단락전류밀도(J_{sc})는 감소하는 경향이 있었고, 개방전압(V_{oc}), 곡선인자(FF)가 증가하였으므로 변환효율(η)도 증가하였다.

표 2. 여러 확산조건에서 제작된 p-InP:S 태양전지의 광기전력 특성.
Table 1. Photovoltaic characteristics of p-InP:S cells fabricated with various diffusion conditions.

확산 온도(°C)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)
550(1)	0.322	14.15	0.5337	7.13
600(2)	0.356	13.94	0.5858	8.34
650(3)	0.443	13.42	0.6123	8.83
700(4)	0.492	14.04	0.6536	10.09

확산조건을 달리하여 제작된 n⁺-p InP 동종접합 태양전지의 분광특성을 4000 Å부터 9000 Å의 파장범위에서 측정한 것을 그림 6 에 나타내었다.

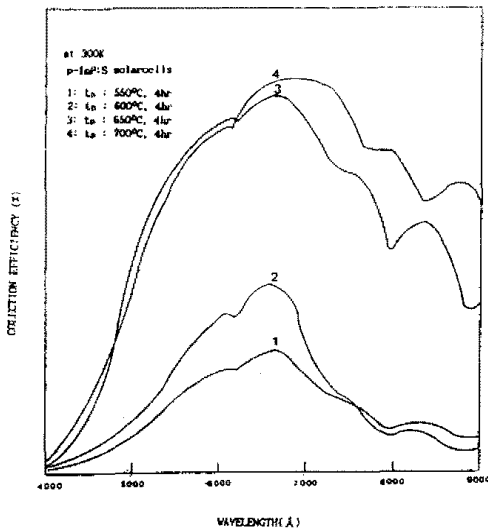


그림 6. 태양전지의 분광감도 특성.
Fig. 5. Spectral response of solar cell.

그림에서 보는바와같이 n⁺-p InP 동종접합 태양전지는 6000 Å부터 9000 Å까지의 파장범위에서 좋은 분광특성을 나타내었다. 9000 Å부근에서 분광특성이 떨어지는 이유는 InP가 상온에서 1.34eV의 금지대폭에 해당하는 파장이 약 9200 Å이기 때문이라고 생각되어진다.

V 결론

p-InP wafer ($p = 2.3 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$) 에 Sulfur를 확산시켜 n⁺-p 동종접합 InP 다이오드와 태양전지를 제작하여 전기적, 광학적 특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. In₂S₃를 확산원으로 하여 제작된 n⁺-층 측, 확산층은 확산온도가 증가할수록 농도와 깊이가 증가하였고, 대체로 표면이 고르고 접합의 깊이가 0.5 μm이내에서 형성되었다.
2. n⁺-p 동종접합 InP 다이오드는 다이오드 방정식을 만족하는 순방향 전류-전압 특성을 나타내었고 1/C²에 비례하는 계단형 접합을 이루었다.
3. n⁺-p 동종접합 InP 다이오드의 광전류-전압 특성은 확산조건에 크게 영향을 받았으며, 확산온도가 증가함에 따라 단락전류밀도(J_{sc})가 감소하였고, 개방 전압(V_{oc})과 곡선 인자(FF)는 증가하여 변환 효율이 증가하였다.
4. 확산온도 700°C 4시간의 n⁺-p 동종접합 InP 다이오드의 광기전력 특성(60mW/cm²)은 개방전압(V_{oc})이 0.492, 단락전류밀도(J_{sc})가 9.77mA/cm², 곡선인자(FF)가 0.607, 변환효율(η)이 4.86% 이었다.
5. 확산온도 700°C 4시간의 n⁺-p 동종접합 InP 태양전지의 광기전력 특성(60mW/cm²)은 개방전압(V_{oc})이 0.660, 단락전류밀도(J_{sc})가 14.04mA/cm², 곡선인자(FF)가 0.6536, 변환효율(η)이 10.09% 이었다.
6. n⁺-p 동종접합 InP 다이오드의 특성을 기초로 하여 미세한 전극을 형성한 태양전지는 다이오드와 비교하여 광기전력 특성이 우수함을 나타내었다.
7. 제작된 태양전지의 분광감도 특성은 6000 Å에서 8000 Å 사이에서 좋은 응답 특성을 나타내었고 1.34eV 에 해당하는 9200 Å근처인 9000 Å에서는 특성이 떨어졌다.

이상의 결론에 의해 n⁺-p 동종접합 InP 다이오드의 전기적, 광학적특성은 확산조건에 의하여 영향을 받으며 이와같은 조건을 적절히 선택하여 확산층의 농도 및 깊이를 조절하여 좋은 특성의 다이오드와 고 효율의 태양전지를 제작할 수 있을 것이다.

참고 문헌

1. K. Kamimura et. al., Appl. Phys. Lett., Vol. 38(4), p259(1981)
2. G. W. Turner et. al., Appl. Phys. Lett., Vol. 37, p400(1980)
3. A. Yamamoto et. al., Appl. Phys. Lett., Vol. 44(6), p611(1984)
4. S. K. Ghandhi et. al., Solid State Elect., Vol. 30(3), p283(1987)
5. M. B. Spitzer et. al., Appl. Phys. Lett., Vol. 51(5), p364(1987)
6. M. Yamaguchi, Reprinted from 12th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, p880(1988)