

SI-93-03

n-CdS/p-InP 이중접합 다이오드 특성

A Properties of n-CdS/p-InP Heterojunction Diodes

송 복식*, 문 동찬
김선태

광운대학교 전자재료공학과
대전공업대학 재료공학과

Bok Sik SONG*, Dong Chan MOON
(Dept.of Electronic Materials Eng., Kwangwoon Univ.Seoul 139-701)

Seon Tai KIM
(Dept. of Materials Eng., Taejon National Univ. of Tech. Taejon 300-172)

ABSTRACT

We have prepared n-CdS/p-InP heterojunction solar cells by thermal evaporation. The efficiency under the optimum conditions without the grid line contact was 7.3%, and the solar cell having grid line contact with SiO₂ AR coating was the open circuit voltage of 0.71V, the short circuit voltage current density of 15mA/cm², the fill factor of 0.73, and the efficiency of 11.5%.

As result of photoresponse in 400-1000nm wavelength, the cutoff of n-CdS/p-InP solar at 500nm results from absorption by the CdS "window" and the cutoff at 930 nm result from absorption by the InP.

1. 서 론

II - VI 족 화합물 반도체인 CdS는 광전소자¹⁾, 초음파변환기²⁾, photoresistors³⁾, IGTFET등의⁴⁾ 응용에 있어서 많은 주목을 받고 있으며, CdS/CdTe, CdS/CIS등의 태양전지에⁵⁾ 많이 응용이 되고있다.

CdS박막은 진공증착법⁶⁾, spraying법⁷⁾, CVD(chemical vapor deposition)법과 용액증착(chemical bath deposition)법⁸⁾ 등으로 제작되고 있으나, 이와같은 방법으로 제작된 CdS박막은 비저항이 매우 높으므로 소자제작에 있어서 많은 문제점을 가지고 있어 지금까지 높은 광투과도를 가지면서 낮은 비저항의 CdS박막을 제작하기 위해 많은 연구가 실행되어 왔다. 1974년 A.Yoshikawa등

면서 낮은 비저항의 CdS박막을 제작하기 위해 많은 연구가 실행되어 왔다. 1974년 A.Yoshikawa등은⁹⁾ CST(close-spaced technique)법으로 10⁻³Ω-cm의 낮은 비저항을 갖는 박막을 제작하였으나 기판온도가 600℃ 이상이어야 하므로 이중접합의 제작에 있어서 기판의 변형이 발생하는 문제점을 보고하였다. 한편, N.Romeo등은¹⁰⁾ three-terature법으로 In이 첨가된 CdS이 80% 이상의 높은 광투과도와 10⁻²Ω-cm의 낮은 비저항을 가지는 우수한 특성의 박막을 제작하였으며, R.Banerjee등은¹¹⁾ 열증착법으로 불순물 Bi, Sb, Te등을 첨가시켜 박막의 비저항을 크게 감소 시켰다.

한편, III-V족 화합물 반도체인 InP는 금지대 폭이 실온에서 1.34eV로써 태양광 스펙트럼과 잘 부합되며, 이론적 효율이 높고, 내열성이 우수하므로 Si이나 GaAs에 비하여 우수한 성질을 기대할 수 있다¹²⁾. 이와같은 태양전지 소재로써 우수한 특성을 가진 InP를 기판으로 사용하여 비저항이 낮고 광투과성이 우수한 CdS박막을 성장시키면 격자 부정합(lattice mismatch)이 매우 낮고(0.32%), 전도대에서 interfacial spike가 없는 우수한 n-CdS/p-InP 이중접합 태양전지를 제작할 수 있다. 이에 관한 연구로서 1974년 S.Wagner등은¹³⁾ co-evaporation 방법으로 (111)InP 기판에 CdS 박막을 성장시켜 12.5%의 효율을 얻었고, A.Yoshikawa등은¹⁴⁾ CST(Close-Spaced Technique)법으로 CdS를 성장시켜 14.4%의 효율을 얻었고, 1978년 M.Bettini등은¹⁵⁾ CVD(Cheical Vapor Deposition)법으로 15%에 이르는 고 효율을 얻었다.

본연구에서는 불순물 In₂S₃의 첨가량에 따른 CdS 박막을 열증착법으로 제작하고, 전기광학적

특성을 조사하여 최적의 증착조건을 조사하였다.

또한, n-CdS/p-InP 이종접합 태양전지를 제작하고 광기전력 특성을 조사하여 그에 따른 물성을 규명하고 광소자 개발에 필요한 기초적 자료를 제공하고자 한다.

2. 실험

2.1 In-doped CdS 박막의 제작

CdS박막의 전기 광학적 특성 측정을 위한 기판은 현미경 유리(76mmx26mmx13mm, Gluei Co)를 사용하였으며, 증성세제로 씻어낸 뒤 삼염화 에틸렌(Trichroethylene), 아세톤(Acetone), 메탄올(Methanol) 순으로 5분간 세척한 후 탈 이온수로 20회 이상 씻어내고 건조시켰다.

이때, 기판은 XRD과 광투과도 측정을 위한 직사각형 형태와 홀효과 측정을 위한 클로버 형태의 두가지를 사용하였다.

준비된 두가지 형태의 기판은 열 증착기(Thermal Evaporator)의 기판 고정대에 고정시켜 놓았고, 불순물이 첨가되지 않은 CdS Powder(MITSUBISHI METAL CORPORATION OMIYA PLANT, 5N)와 불순물 In_2S_3 의 첨가량을 0.5 wt%, 1 wt%, 1.5 wt%, 2 wt%로 하여 CdS Powder와 혼합한 것을 각각 프레스로 $100kg/cm^2$ 의 하중을 가하여 펠릿(pellet)를 제작하였다.

제작된 시료를 증착율(deposition rate)과 기판온도($30^\circ C$, $100^\circ C$, $150^\circ C$, $200^\circ C$)를 변화시키면서 10^{-6} Torr 진공중에서 W boat를 사용하여 열 증착법으로 Undoped CdS 박막과 In-doped CdS(CdS:In)박막을 각각 제작하였다. 제작된 박막의 두께는 α -step을 사용하여 측정하였다.

제작된 박막을 x-선 회절장치(Rigaku, Geiger-flex: $CuK\alpha_1$ -1.5405Å)를 사용하여 X선 회절도를 기록하였고, JCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction Card)카드에 주어진 값과 비교하여 제작된 박막의 결정구조와 성장방향을 조사하였고, 전기적 성질은 실온에서 van der Pauw법에 의한 홀-효과를 측정하였다.¹⁶⁾

자외선-가시광선 분광 광도계(UV-Visible spectrophotometer, shimazu UV-240)를 사용하여 400nm-800nm의 파장 영역에서 광 투과도를 측정하여 분광기의 레코더에 기록하였다.

2-2. n-CdS/p-InP 태양전지 제작

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

세척과정을 거친 후, p-InP의 후면전극으로 Au-Zn(2%)를 증착하고, 아르곤(Ar) 분위기에서 $450^\circ C$ 의 온도로 5분 동안 열처리하였다. 이런 오염성 후면 전극 형성은 높은 열이 수반되기 때문에 n-CdS/p-InP 접합의 손상을 막기 위해 CdS 증착

전에 수행하였다. 후면 전극을 형성한 후, p-InP 기판에 불순물인 In_2S_3 불순물의 농도가 최적조건인 2wt%첨가된 CdS 시료를 펠릿(pellet)으로 만들어 $150^\circ C$ 에서 열 증착하여 이종접합을 형성하였다.

증착된 n-CdS층은 In을 사용하여 점전극을 형성하였고, 또한 미세패턴 마스크를 제작하여 In을 진공 증착한 뒤, 전극에 금줄(Gold Wire, $\phi 1mm$)을 연결하여 전극을 형성하였다. 또한, 반사방지막으로서는 SiO_2 를 증착하여 제작하였다.

제작된 태양전지의 순방향 및 역방향 전류밀도 - 전압 특성을 암상태에서 각각 측정하였으며, 제작된 태양전지의 광 기전력을 조사하기 위해, 광원으로는 텅스텐 요오드 램프를 사용하여 파워미터로 입사강도($60mW/cm^2$)를 측정하고 후 태양전지 표면에 수직하게 조사시켜 개방회로 전압(Voc)와 단락회로 전류밀도(Jsc)를 구하였으며, 곡선인자(Fill Factor)와 에너지 변환 효율(η)을 계산하였으며, 400nm-1000nm의 파장범위에서 광응답 특성을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1과 2는 undoped CdS박막의 증착율이 2.0-2.5Å/sec일때 기판온도를 변화시키면서 제작하였고, In이 첨가된 CdS박막 제작시 In_2S_3 의 양을 0.5wt%에서 2wt%까지 0.5wt%씩 증가시키면서 제작한 CdS박막의 X선 회절패턴을 나타내었다. 증착된 박막은 hexagonal구조이었으며, In이 첨가된 박막의 경우 (002)면 peak가 undoped CdS박막보다 강도가 세게 나타났는데 이는 In을 첨가함으로써 hexagonal구조의 c축 방향으로 성장을 돕는것으로 사료된다.

그림 3은 undoped 및 In이 doping된 CdS박막의 광투과도를 나타낸것이다. undoped의 경우 기판온도에 관계없이 80%이상의 투과도를 보였으며, In이 첨가된 CdS박막은 In_2S_3 의 첨가량이 2.0wt%일 때 광투과도는 감소하였으나 대부분 높은 투과도를 나타내었다. 한편 x 축을 절편으로 하여 광학적으로 에너지갭(E_{gop})을 구한결과, undoped CdS의 경우 기판온도 $150^\circ C$ 일때 2.42eV로 CdS박막의 에너지갭에 가장 근접하는것으로 나타났으며, In은 첨가한 경우 In의 첨가량이 증가함에 따라 광학적으로 에너지갭은 증가하였다. 이러한 결과는 In을 첨가함으로써 인하여 캐리어농도 증가에 의하여 전도대 위로 페르미 준위가 위치하여 축소되는것으로 사료된다.¹⁷⁾

van der Pauw법에 의한 홀-효과 측정결과 In이 첨가된 CdS박막은 모두 n형 이었다. undoped 박막의 비저항은 $10^3 \Omega-cm$ 로 아주 높게 나타났으며, In_2S_3 가 0.5wt%첨가 되었을때 $8 \times 10^{-1} \Omega-cm$ 에서 2.0wt% 첨가함에 따라 $6 \times 10^{-2} \Omega-cm$ 로 감소하였다. 이러한 결과는 In_2S_3 의 첨가량이 증가함에 따라 In이 Cd과 치환되거나 Cd vacancy를 채워줌으로써 전기 전도성을 증가시키는 것으로 사료된다. 또한 전하이동도는 In_2S_3 첨가량이 0.5wt%인 경우 $243 cm^2/V-sec$ 이었고 2.0wt%로 증가시켰을때 $20cm^2/V-sec$ 로 감소하였으며, 이때의 전자의 농도는 $5.21 \times 10^{18} cm^{-3}$ 이었다.

이상의 결과에서 최적의 조건으로 사료되는 In_2S_3 의 첨가량을 2wt%, 기판온도 $150^\circ C$ 를 최적으로 하여 p-InP($p=2.3 \times 10^{16} cm^{-3}$)기판에 n-CdS/p-InP

태양전지를 제작하였다. 암상태에서 순방향 및 역방향의 전류-전압 특성을 조사한 결과 다이오드 상수는 중간 바이어스 영역에서 2에 근사하였다.

그림 4는 점전극 및 미세패턴과 반사방지막을 입힌 태양전지의 광전류 밀도 및 전압특성을 나타내었다. 점전극 변환효율은 7.3%이었으며 미세패턴을 한 태양전지의 경우 9.2%로 증가하였다. 또한, 반사방지막을 입히고 미세패턴 구조를 한 태양전지의 효율은 약 2.3%향상된 11.5%이었다. 이때의 V_{oc} , J_{sc} 및 FF는 각각 0.71V, $15\text{mA}/\text{cm}^2$, 0.73 이었다. 400nm - 1000nm 의 파장범위에서 응답특성 측정결과 500nm-930nm 영역의 광범위한 광응답 특성을 나타내었으며 500nm부근에서 시작되는 응답은 CdS의 에너지갭보다 작은 값에 해당되는 에너지의 빛만 투과하는 창효과에 의한 것이고 장파장 부근의 cutoff발생은 InP의 에너지 갭에 의한 효과다.

4. 결 론

열증착법으로 n-CdS/p-InP태양전지를 제작하였으며 CdS박막의 구조, 광투과도, 전기광학적 특성 및 태양전지의 전류밀도-전압특성과 광전류밀도-전압특성, 광응답 특성을 조사하였다. In이 doping된 CdS박막은 hexagonal구조를 나타냈으며, In첨가로 인하여 CdS박막의 C축 방향으로의 성장을 도왔다. undoped 및 In이 첨가된 CdS박막은 80% 이상의 높은 투과도를 나타내었다. In이 첨가된 CdS박막은 n형 반도체이며 실온에서 비저항은 In_2S_3 의 양이 0.5wt%일때 $8 \times 10^{-1} \Omega\text{-cm}$ 에서 2.0wt%일때 $6 \times 10^{-12} \Omega\text{-cm}$ 까지 감소하였다. 미세패턴 및 반사 방지막을 사용하여 제작한 n-CdS/p-InP태양전지의 V_{oc} , J_{sc} , FF 및 η 는 각각 0.71V, $15\text{mA}/\text{cm}^2$, 0.73, 11.5% 이었으며, 400nm-1000nm사이의 광응답 특성은 500nm 부근의 CdS의 흡수에 의한 것이고, 930nm부근의 cutoff는 InP의 에너지갭에 의한 효과가 관찰 되었다.

참 고 문 헌

1. S.Matasumoto, Jpn.J.Appl.Phys., vol.11, 2051 (1979)
2. K.De and R.F.Kelly, Rev.Scient.Instrum., vol. 36, 506(1965)
3. A.M.Andrews and C.R.Haden, Proc.IEEE., vol. 57, 99(1969)
4. M.Aven and D.C.Cook, J. Appl. Phys., vol.32, 960(1961)
5. S.K.Das and G.C.Morris, J.Appl.Phys. vol72, 4940(1992)
6. J.L.B.Wilson and J.Woods, J.Appl.Chem.Solids vol. 34, 171(1973)
7. Y.Y.Ma, A.L.Fahrenbruch and R.H.Bube, Appl. Phys.Lett., vol.30,423(1977)
8. H.Uda, S.Ikegami and H.Sonomura, Jpn.J.Appl. Phys., vol29, 30(1990)
9. A.Yoshikawa and Y.Sakai, J.Appl.Phys.,vol.45, 3521(1974)
10. N.Romeo, G.Sberveglieri and L.Tarricone, Thin Solis Films, vol21,43(1977)
11. R.Banerjee, S.Ray and A.K.Barua, Jpn.J.Appl.

- Phys., vol21,43(1981)
 12. A.Yamamoto, Appl.Phys.Lett., vol44,611(1984)
 13. S.Wagner, J.L.Shay and K.L.Bachmann., Appl. Phys.Lett., vol.26,229(1975)
 14. A.Yoshikawa and Y.Sakai, Solid State Electronics., vol.20,133(1977)
 15. M.Bettini, K.J.Bachmann and J.L.Shay, J.Appl. Phys., vol49, 865(1978)
 16. L.T. van der Pauw, Phillips Res.Rep., vol.13, 1(1958)
 17. A.Yoshikawa and Y.Sakai, Jpn.J.Appl.Phys., vol.13, 1353(1973)

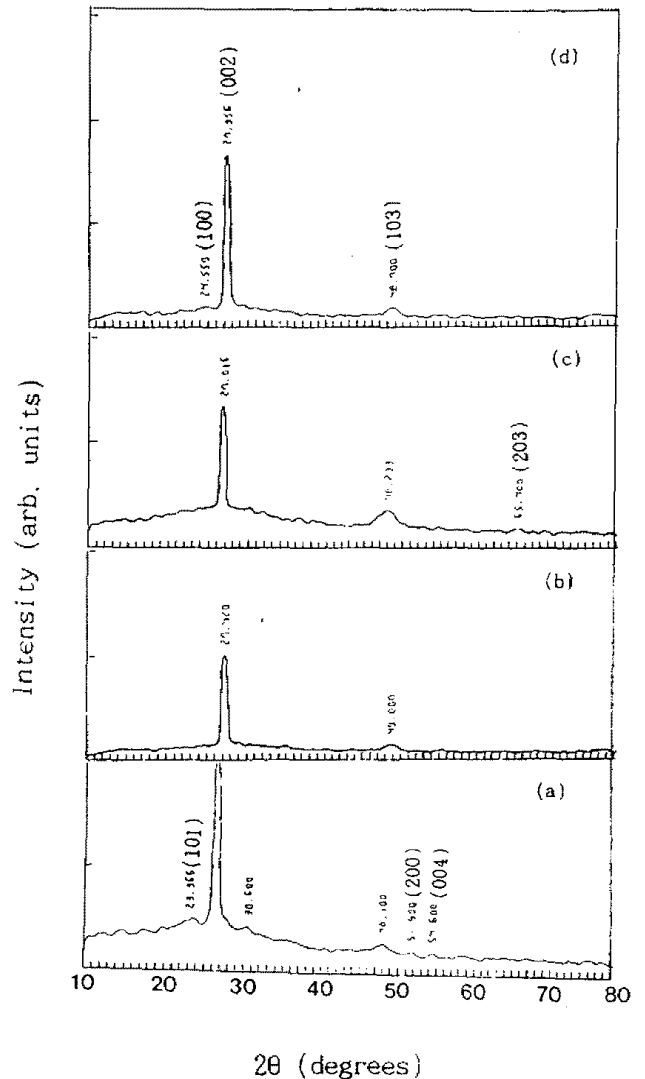


Fig.1. X-ray diffraction patterns of undoped CdS thin films with substrate temperature. (a)30°C (b) 100°C (c)150°C (d)200°C

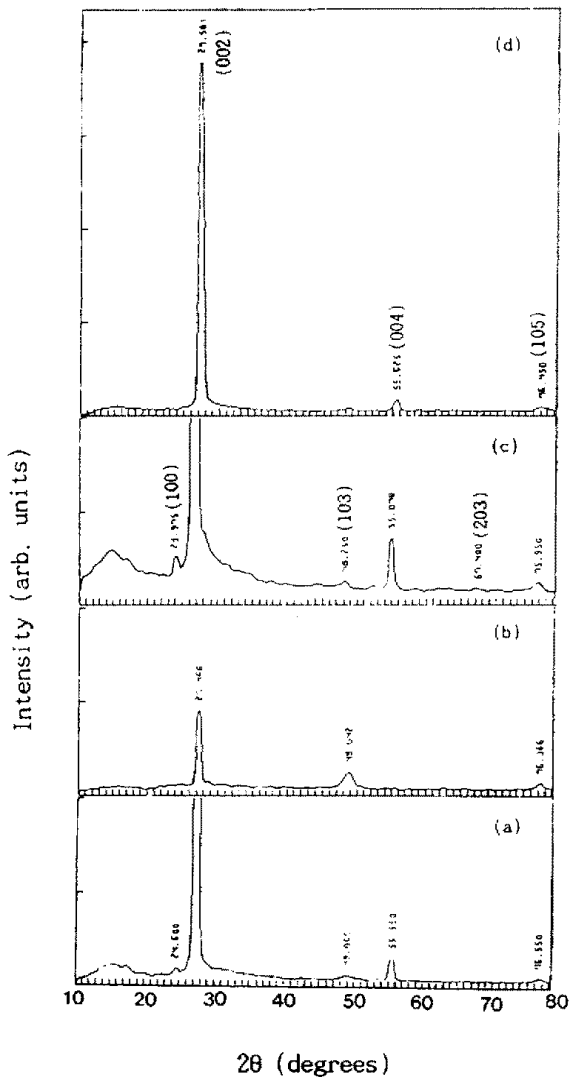


Fig.2. X-ray diffraction patterns of undoped CdS thin films with In₂S₃. (a)0.5wt% (b)1wt% (c)1.5wt% (d)2wt%

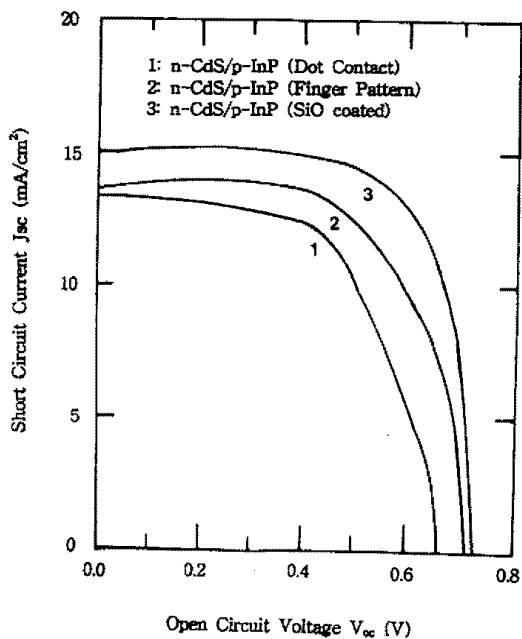


Fig.4. Photovoltaic characteristics of n-CdS/p-InP solar cells

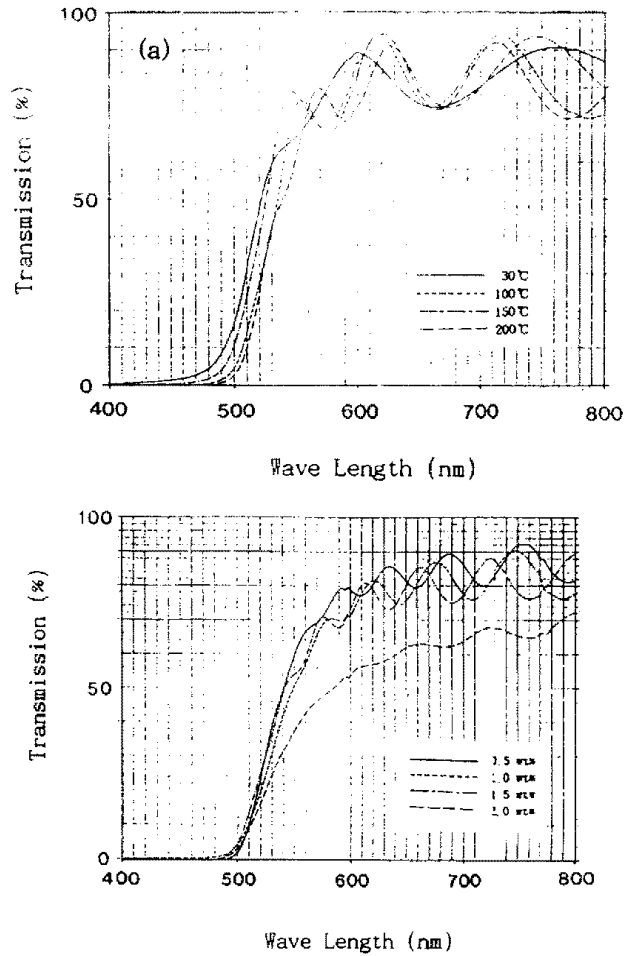


Fig.3. Optical transmission spectra (a) undoped CdS (b) In-doped CdS

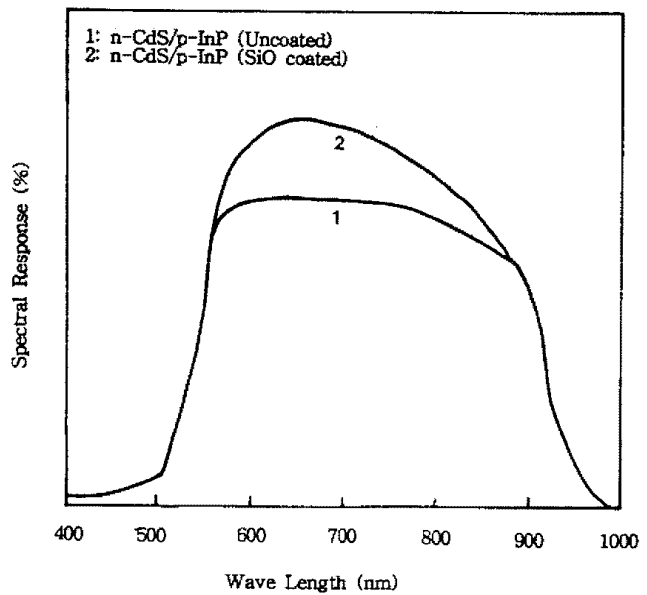


Fig.5. Spectral response of n-CdS/p-InP solar cells