

Si-SnO₂ Heterojunction의 電氣的 光學的 特性(Electrical and Optical properties of Si-SnO₂ Heterojunction)

金 化 澤*

(Kim, Wha Tek)

요 약

p형과 n형 Si wafer의 111면위에 5×10^{-5} mmHg의 진공내에서 SnO_{2-x} 박막을 Flash 증착법으로 성장시킨 다음 산소분위기 속에서 열처리하여 Si-SnO₂ heterojunction을 만들고 물성측정으로 부터 Energy band profile을 구하였다. 이 heterojunction은 양호한 정류성 Junction이며 400nm부터 1200nm까지 분광감도를 갖고 시정수가 -10^{-18} sec로 고속수광소자로 적합하며 Si p-n homojunction solar cell에 비하여 특성이 우수하고 제작이 간단하기 때문에 태양전지로 사용해도 손색이 없다.

Abstract

Si-SnO₂ heterojunction was prepared by oxidizing at oxygen atmosphere SnO_{2-x} Which made by Flish evaporation of SnO₂ powder on III surface of p and n type Si single crystals. The energy band profile of Si-SnO₂ heterojunction was depicted from its physical properties. This heterojunction was very good rectifying junction, very sensitive in spectral response of photovoltage at from 400nm to 1200nm, and -10^{-8} sec of time contant. From above properties, this heterojunction was found as good high speed photovoltaic device and solar cell.

1. 서 론

Energy gap이 큰 반도체층을 광투과 창으로 사용한 W-N(wide to narrow energy gap) heterojunction은 wide energy gap층으로 photon을 주입시킬때 효율이 높고 넓은 photon energy 영역에서 분광감도를 갖고 있으며 광전응답속도가 빠르기 때문에 수광소자로 적합하여 [1] 많은 연구가 이루어 졌다.

광전감도가 높고 안정한 Si을 narrow energy gap층의 기판결정으로 사용하여 Si의 energy gap보다 큰 energy gap을 갖는 반도체인 ZnO[2], ZnS[3], ZnSe[4], CdO[5], CdS[6], CdSe[7], CdTe[8], TiO₂[9], Cu₂Se[10], Sb₂S₃[11]등을 성장시켜 만든 heterojunction의 wide energy gap층으로 photon을 주입시킬때

Si의 energy gap보다 큰 photon energy영역에서 광기전력을 발생한다. Si을 wide energy gap층으로 하여 Si의 energy gap보다 적은 energy gap을 갖는 PbS [12], InSb[13], 등을 성장시켜 만든 heterojunction은 Si의 energy gap보다 적은 photon energy영역에서 광기전력을 발생한다. 그러므로 Si을 기판결정으로 하여 적당한 energy gap을 갖는 반도체를 Si기판결정위에 성장시켜 heterojunction을 만들때 우리가 원하는 photon energy영역에서 광기전력을 발생하는 heterojunction을 만들수 있다.

Si-SnO₂ heterojunction은 SnO₂층을 광투과 창으로 사용할때 가시광 영역에서 Si p-n homojunction에 비하여 효율이 높고 넓은 photon energy영역에서 분광감도를 갖고며 광전응답속도가 빨라 수광소자나 태양전지로 유망하여 Si단결정 위에 SnO₂ 박막을 CVD (chemical vapour deposition) 방법 [14], spray방법 [15]등으로 성장시켜 만든 Si-SnO₂ heterojunction의 광학적 전기적 성질이 연구 보고 되었다. Hamakawa [16]등은 n형 Si wafer에 Sn을 진공증착한 후 산화시

* 正會員, 全南大學校 文理大 物理學科
(Dept. of Physics' Chonnam National University, Kwangju, Korea)

接受日字 1976年 5月 25日

키는 간단한 방법으로 SiSnO_2 heterojunction을 만들어 전기적 광학적 특성을 구명하고 태양전지로 사용가능성을 제시했다.

그러나 CVD방법은 SnO_2 박막의 두께나 물성을 조절하기 어렵고 Spray방법은 균일한 SnO_2 박막을 얻기가 어렵다. Sn을 진공증착후 산화시켜 만든 방법은 간단하지만 SnO_2 박막의 부착력이 약해서 Cell이 파괴되기 쉽다. 필자는 이러한 난점이 없고 간단한 SnO_2 분말을 진공증착시켜 산화시키는 방법으로 Si기판결정위에 SnO_2 박막을 성장시켜 Si-SnO₂ heterojunction을 만들었다. 이 Si-SnO₂ heterojunction의 전기적 광학적 특성을 측정하여 타연구결과와 비교 검토해본 결과 우수한 특성을 갖고 있음으로 Si와 SnO_2 의 물성측정으로부터 Si-SnO₂ p-n, n-n heterojunction의 energy band profile을 완성하여 보고 한다.

2. 실험

직경 34cm의 Stainless강으로 된 진공 Belljar를 유화산필투의 회전필투에 연결하여 만들어진 진공증착장치[17]의 Belljar내에 slide glass를 기판으로 장치하고 기판온도를 300°C로 가열유지 한 다음 Tungsten boat를 2000°C로 가열한후 기계적 방법으로 SnO_2 powder (99.99% 日本山田化學 제품)을 떨어트려 Flash증착법으로 SnO_{2-x} 박막을 기판 slide glass위에 성장시켰다. 증착도중 진공도는 5×10^{-5} mmHg이하를 유지했다. Slide glass위에 성장된 SnO_{2-x} 박막을 산소분위기 속에서 산화시켜 SnO_2 박막을 만들었다.

기판온도가 낮을때는 무정형 박막으로 부착력이 낮아 사용할 수 없었고 기판온도를 300°C이상으로 할때 Slide glass에 견고하게 부착된 반결연체인 흑색의 SnO_{2-x} 박막이 성장되었다. 이 박막을 산소분위기에서 열처리 할때 저항치는 감소하여 전도도는 증가했으며 SnO_2 박막이 성장되었다 불순물로 Sb_2O_3 , CdO, In_2O_3 등을 첨가하여 동일한 방법으로 완성화된 박막을 성장시켰다. CdO를 첨가할 경우 전기저항은 9×10^{-3} ohm-cm정도 감소했으나 광투과율이 가시광영역에서 감소했고 In_2O_3 을 첨가할 경우 광투과율은 증가했으나 전기저항이 5×10^{-2} ohm cm정도로 되어 가장양호한 특성을 갖고있는 Sb_2O_3 을 첨가한 박막을 실험에 사용했다.

Sb_2O_3 을 첨가한 경우 spray방법[17]에서와 같이 광투과율이 높고 전기저항이 낮았으며 Sb/Sn비가 1%일때 박막의 전기 저항은 2×10^{-3} ohm cm정도이며 광투과율은 가시광 전영역에서 86%이상으로 투명한 전도성 박막이 되었다. SnO_{2-x} 박막을 산화시 산소분위기 속

에서 400°C이상의 온도로 산화시킬때 전기저항이 가장 낮고 투과율이 높았다.

2.2 Si-SnO₂ Heterojunction제작

비저항이 4~10ohm cm인 Boron을 첨가한 p형 Si단결정 wafer와 Arsenic을 첨가한 n형 Si단결정 wafer (III면으로 절단연마된 미국 Monsanto제품)을 3HNO_3 - HF - CH_3COOH 용액으로 Etching하여 표면의 불순물을 제거한후 순수한 시약용 Aceto.으로 세척한 다음 적외선등으로 건조하여 기판결정으로 사용했다.

Si기판결정의 한면에 SnO_{2-x} 박막을 SnO_2 박막 제작에서와 같이 5×10^{-5} mmHg 진공내에서 Flash증착법으로 성장시켰으며 증착중 Si 기판의 온도를 300°C로 일정 유지했다. 두께~2,000Å정도로 증착된 SnO_{2-x} 박막을 산소분위기 속에서 400°C로 20분간 가열하여 SnO_{2-x} 박막으로 부터 SnO_2 박막을 성장시켰다. SnO_2 박막이 성장된 이면의 Si층은 산화시 산화된 산화층을 Etching한 후 p형 Si의 경우 Al-Pb를 n형 Si의 경우 Au-Sb를 진공증착하여 진공중에서 500°C로 10분간 열처리하여 ohmic contact [18]을 했으며 SnO_2 박막층은 In을 진공증착하여 ohmic전극으로 사용했다.

광전 측정용 cell은 유효면적을 $4 \times 4\text{mm}^2$ 으로 하였으며 시정수 측정용 cell은 직경 1mm의 원형전극을 증착하여 만들었다.

2.3 특성측정방법

Cell의 전류전압 특성은 electrometer를 사용하여 측정했으며 Hall효과는 D.C 6 단자법을 사용하여 실온에서 측정했다. Junction용량의 인가전압의존성은 100 KHz, 5mV로 전보[19]의 방법을 사용하여 측정했다. 광학적 측정은 Tungsten Lamp를 사용한 Spectrophotometer (Beckmann DK-2)의 광학계를 사용했으며 광기전력과 광전류는 electrometer를 사용하여 측정했다. Cell의 시정수는 Bridge방법[20, 17]으로 측정했으며 모든 측정은 실온에서 실시했다.

3. 실험결과와 고찰

3.1 Si-SnO₂ heterojunction의 전기적 특성

n형 Si와 p형 Si단결정의 III면위에 진공증착법으로 SnO_2 박막을 성장시켜 만든 p-n, n-n heterojunction의 전류-전압특성은 그림 1과 같이 양호한 정류성 집합을 이루고 있다. Si-SnO₂ p-n, n-n heterojunction은 diode의 일반식인 $I = I_0 \exp(eV/nkT)$ 를 만족하고 있으

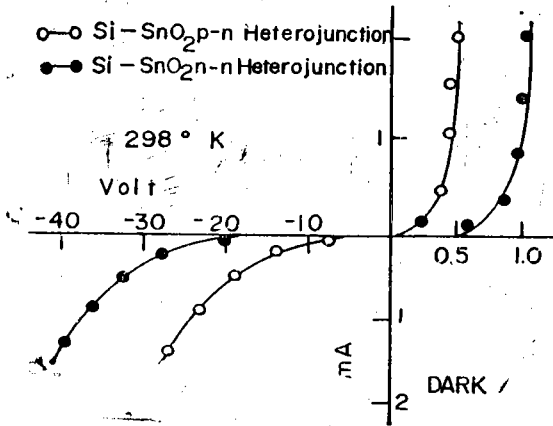


그림 1. Si-SnO₂ heterojunction의 V-I 특성
Fig. 1. I-V characteristics of the Si-SnO₂ heterojunction.

며 Si-SnO₂ p-n heterojunction의 경우 $n=2.0$ 으로 주워지나 Si-SnO₂ n-n heterojunction의 경우는 $n=2.8$ 로 주워졌다.

Si-SnO₂ heterojunction의 junction-용량의 인가전압 의존성은 그림 2와 같이 $(V_D - V) = A/C^2$ 으로 변화되어 Abrupt heterojunction을 형성하고 있음을 알 수 있다. 여기서 V_D 는 확산전위, V 는 인가전압, C 는 junction-용량이다.

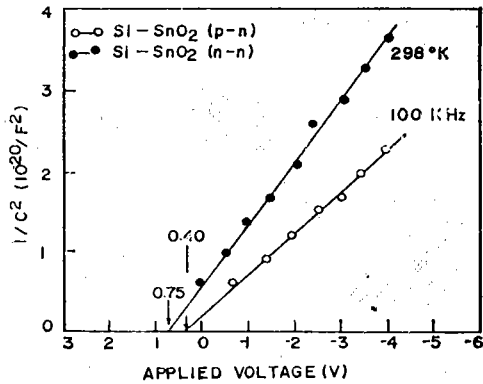


그림 2. Si-SnO₂ Heterojunction의 C-V 특성
Fig. 2. C-V Characteristics of the Si-SnO₂ heterojunction,

Junction-용량의 인가전압의 의존성으로부터 Si-SnO₂ p-n heterojunction의 경우 확산전위는 0.40eV이며 Si-SnO₂ n-n heterojunction의 경우 확산전위는 0.75eV로 주워진다. n형 반도체인 SnO₂막막이 축퇴상태에 있기 때문에 Si-ZnO p-n, n-n heterojunction[21, 22]에

서와 같이 두 반도체에 확산전위가 나타나지 않고 Metal-Semiconductor junction[23]에서와 같이 Si-SnO₂-Heterojunction 계면에는 Schottky Barrier가 형성되며 확산전위의 대부분은 Si측에 나타난다고 생각할 수 있다.

Bridge회로를 사용하여 측정한 Si-SnO₂ Heterojunction의 시정수는 전극면적과 Junction의 면적을 직경 1mm원 정도로 했을 때 $2 \times 10^{-8} \text{sec} \sim 4 \times 10^{-7} \text{sec}$ 의 시정수를 갖고 있었다.

이시정수는 Si p-n homojunction에 비하여 적은 값이며 제작방법의 개선[24]에 따라 시정수가 더 적은 Si-SnO₂ heterojunction을 만들 수 있다.

3.2 Si-SnO₂ heterojunction의 광기전력 효과

Si-SnO₂ Heterojunction의 SnO₂막막측으로 photon을 주입했을 때 광기전력의 분광감도 곡선은 그림 3과 같이 400nm에서 1200nm까지 넓은 photon energy 영역에서 감도를 갖고 있으며 Si-SnO₂ p-n heterojunction의 경우 600nm에서 1000nm까지 peak을 갖고 있으나 Si-SnO₂ n-n heterojunction의 경우는 600nm에서 800nm까지 peak을 갖고 있다. 시중의 Si p-n homojunction

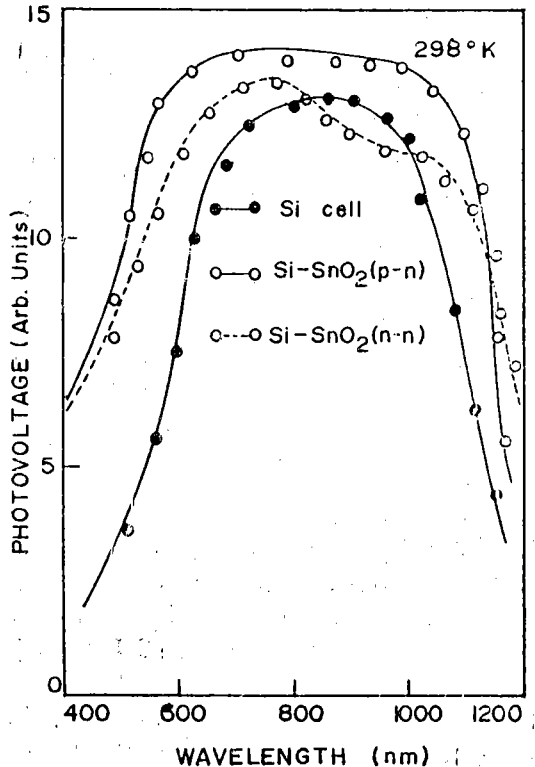


그림 3. Si-SnO₂ heterojunction의 분광감도
Fig. 3. Spectral Response of Si-SnO₂ heterojunction.

tion solar cell을 유효면적이 $4 \times 4 \text{mm}^2$ 되도록 하여 측정할 결과와 비교해 본래 Si-SnO₂ heterojunction이 더 넓은 photon energy 영역에 분광감도를 갖고 있고 높은 광기전력을 발생하고 있음을 알 수 있다. 이러한 현상은 SnO₂ 박막의 energy gap이 3.5eV로 넓은 energy 영역의 photon이 SnO₂ 박막을 통과하여 junction 계면에 도달함으로써 광기전력을 발생하기 때문이며 이때 SnO₂ 박막은 광투과창(1)으로 작용한다.

Tungsten lamp의 백광을 SnO₂ 박막측으로 조사했을 때 부하특성은 그림 4와 같다.

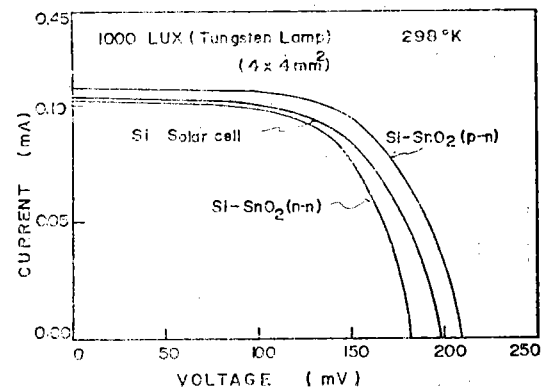


그림 4. Si-SnO₂ heterojunction의 부하특성
Fig. 4 Voltage-Current characteristics under 100lux tungsten lamp.

Si-p-n homojunction solar cell에 비하여 Si-SnO₂ p-n heterojunction은 특성이 우월하며 Si-SnO₂ n-n heterojunction의 경우는 약간 떨어지나 Si-p-n homojunction Solar Cell에 비하여 거의 손색이 없으므로 태양 전지로도 유망하다.

3.3. Si-SnO₂ heterojunction의 Energy band profile.

Si-SnO₂ heterojunction에서 SnO₂ 박막이 다결정 박막이기 때문에 계면에 misfit dislocation(25)으로 인한 계면준위가 발생한다. SnO₂는 정방정계 구조를 갖고 격자상수가 4.73Å이고 Si은 입방정계로 격자상수가 5.43Å(26)이며 SnO₂와 Si의 energy gap은 각각 3.50eV, 1.10eV이기 때문에 Si-SnO₂ heterojunction의 energy band profile은 energy band가 불연속인 Lattice mismatching abrupt heterojunction으로 Si-SnO₂ p-n heterojunction의 경우 그림 5와 같다. SnO₂ 박막과 Si 단결정의 물성측정으로 부터 얻은 SnO₂ 박막의 Fermi level은 전도대 밑 0.019eV되는 위치에 있어 상온에서 축퇴상태에 있으며 Si의 Fermi level은 p형의 경우 금지대 위 0.22eV되는 위치, n형의 경우 전도대 밑 0.22eV

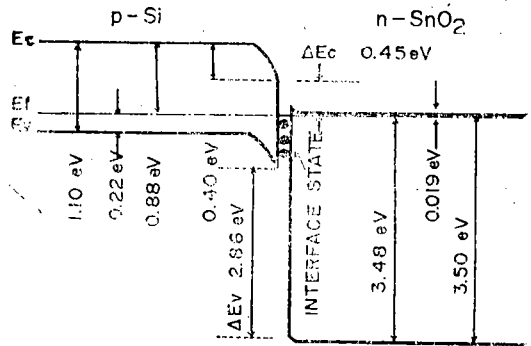


그림 5. Si-SnO₂ p-n heterojunction energy band profile.
Fig. 5. Energy band diagram of the Si-SnO₂ p-n heterojunction.

되는 위치에 있다. SnO₂ 박막이 축퇴상태에 있기 때문에 계면에 계면상태가 존재하는 Schottky barrier를 형성하며 그림 2 으로부터 구한 확산전위는 대부분이 Si 측에 나타나기 때문에 Si-SnO₂ p-n heterojunction의 energy band profile은 전도대가 0.46eV, 금지대가 2.86eV가 불연속인 energy band profile을 갖는다.

Si-SnO₂ n-n heterojunction의 energy band profile은 그림 6과 같이 계면준위를 갖고 전도대가 0.95eV, 금지대가 3.35eV 불연속인 energy band profile을 갖으며 그림 2 으로부터 구한 0.75eV의 확산전위는 Si측

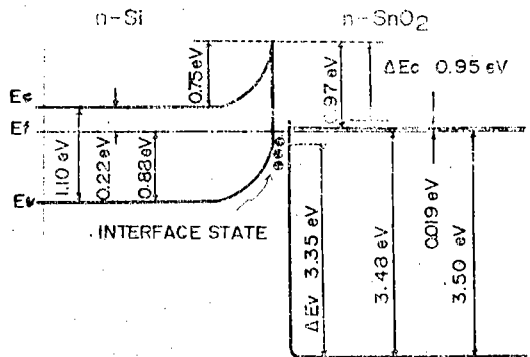


그림 6. Si-SnO₂ n-n heterojunction의 energy band profile.
Fig. 6. Energy band diagram of the Si-SnO₂ n-n heterojunction.

에만 나타나 Si측에 0.95eV의 potential barrier가 형성된다. 이 값은 Sn산화법으로 만든 Si-SnO₂ n-n heterojunction에서 Hamakawa(16)의 1.1eV보다 작은 값이나 광기전력의 Spectral Response와 비교할 때 잘

일치한 값이다.

그림 5, 그림 6의 energy band profile로 부터 Si-SnO₂ heterojunction에 흐르는 순방향 전류는 전도대에 주입된 전자전류임을 알수 있다. 그림 5의 Si-SnO₂ p-n heterojunction의 경우 전도대의 potential barrier는 0.86eV인데 비하여 금지대의 potential barrier는 3.26eV로 p형 Si의 금지대로 주입된 정공은 높은 potential barrier를 넘을수 없으나 n형 SnO₂의 전도대로 주입된 전자는 0.86eV의 potential Barrier를 넘어 Si의 전도대로 주입되기가 용이하기 때문이다. 그림 6의 Si-SnO₂ n-n heterojunction의 경우 전도대의 potential barrier는 0.95eV인데 비하여 금지대의 potential barrier는 2.80eV로 n형 SnO₂의 전도대로 주입된 전자가 제면의 potential barrier를 넘어 Si의 전도대에 주입되기가 용이 함으로 전자전류라 생각할 수 있다.

4. 결 론

비저항이 4~10ohm cm인 p형 및 n형 Si wafer의 III면위에 5×10⁻⁵mmHg의 진공내에서 Flash 증착법으로 SnO_{2-x} 박막을 성장시킨 후 산소분위기 속에서 산화시켜 Si-SnO₂ heterojunction을 만들었으며 구성물질의 물질특징으로부터 energy band profile을 구하였다.

이 heterojunction은 양호한 정류성 junction이며 400nm부터 1200nm까지 넓은 photon energy 영역에서 높은 광기전력을 발생하고 시정수가 ~10⁻⁸sec로 고속으로 단속된 광을 수광하는 소자도 적합하며 Si p-n homojunction Solar cell에 비하여 특성이 우수하기 때문에 태양전지로 사용해도 손색이 없다.

사 사

본연구는 1975년도 과학기술처 연구비지원으로 이루어졌으며 본연구가 수행되도록 지원해준 과학기술처 당국에 감사로 드린다.

참 고 문 헌

1. 濱川圭弘 : 電子材料(日本)Vol.13, 63(1974).
2. K. Wasa, S. Hayakawa and T. Hada: Japan J. Appl. Phys. 10, 1732(1971).
3. E. Lendvay, J. Balazs, M. Gal, G. Gergely and J. Schanda: Proc. Intern. Conf. Phys. and Chem.

- Semiconductor Heterojunction. 1, 263(1971).
4. K. Wasa and S. Hayakawa: Japan J. Appl. phys. 12, 408(1973).
5. A. Kunioka and Y. Sakai: Japan J. Appl. phys 7, 1138(1968).
6. H. Okimura and R. Kondo: Japan J. Appl. phys. 9, 274(1970).
7. 김화택 : 새물리(한국물리학회지) 14, 109(1974).
8. Y. Yamato: IEEE, ED-19, 385(1972).
9. T. Tsutsumi: Proc. 2nd Conf. on Solid State Devices, Tokyo(1971) p.86.
10. 眞壁遼治 : 大阪工業技術試験所(日本)季報 22, 253 (1971).
11. 김화택 : 理化學研究誌(全南大學校) 2, 29(1971).
12. H. Sigmund and K. Berchtold: Phys. Stat. Sol. 20, 255(1976).
13. 有柱, 井戸 : 日本應用物理學會 發表(1968年 8月)
14. 梶山, 小貫 : 日本應用物理學會 發表(1967年 8月)
15. 有柱, 吉田, 加藤, 森永 : 日本應用物理學會 發表(1974年 4月).
16. T. Nishino and Y. Hamakawa: Japan. J. Appl. phys. 9, 1085(1970).
17. 김화택 : 과학기술처연구보고서 R-75-52(1975).
김화택 : 새물리(한국물리학회지) 12, 155(1972).
18. A.G. Milnes and D.L. Feucht: Heterojunction and Metal-Semiconductor Junction (Academic press, New York 1972)p.295
19. 김화택 : 電子學會誌 Vol.12, No.4, p.150(1975).
20. 令村, 傳田, 山番 : 半導體物性測定法(日刊工業, 日本東京 1965)p.40.
21. 김화택 : 理化學研究誌(全南大學校) 5, 105(1974).
22. 이흥근, 김화택 : 새물리(한국물리학회지) 15, 176 (1975).
23. 문헌 18의 p.156.
24. R. Kondo, H. Okimura and Y. Sakai: Japan J. Appl. Phys. 10, 1547(1971).
25. M. Rubenstein: J. Electrochem. Soc. 112, 426 (1965).
26. Ralph W.G. Wyckoff: "Crystal Structure Vol.1" (Interscience publishers, New York, 1965).