

太陽電池用材料의 研究開發現況과 展望

閔 南 基 * · 李 柱 益 **

차

례

1. 序論
2. 太陽電池用 半導體材料의 特性
3. 실리콘

4. 非晶質 실리콘
5. 化合物半導體
6. 맷음말

1. 序論

太陽電池(Solar cell)는 光エネルギー를 電氣エネルギー로直接 變換하는 半導體素子로서 燃料消耗가 없고 人間의 健康에 害를 끼치지 않는 無公害 에너지源이다. 이려한長點들로 因하여 現在 化石燃料의 有限性과 不足에 對備하여 美國等 先進諸國에서는 國家的의 遠大한 政策의 背景아래 代替에너지源으로서의 太陽光發電에 對해 多方面에 걸쳐 野望에 찬 研究를 推進하고 있다. 그러나 오늘날 太陽電池의 實用化에 있어서 가장 問題點으로 指摘되고 있는 것은 化石燃料 및 現電力과 比較해서 상당히 高價로 되기 때문에 非經濟的이라는 點이다. 太陽光發電이 一般電力과 比較하여 經濟性을 가지기 위해서는 10% 效率의 太陽電池로서 peak watt 당 20~70¢ 的價格이어야 한다. 現在 太陽電池의 價格은 약 \$ 10/peak watt이지만 10여 년前만해도 \$ 500/peak watt 이었다. 美에너지省(DOE)의目標는 太陽電池의 價格을 1986年까지 peak watt 당 \$ 70, 1990年까지 15~50¢로 減少시키는 것이다. 이와같이 太陽光發電시스템이 實用化되기 위해서는 既存 發電시스템에 相應하는 經濟性을 가져야 되기 때문에 最近 先進國들은 太陽電池의 研究, 開發의 基本方向을 變換效率(conversion efficiency)의 改善과 製造價格(fabrication cost)의 節減에 두고 있다. 本稿에서는 現在까지 研究開發된 太陽電池를 中心으로 그에 使用되고 있는 半導體材料의 開發研究狀況과 今後의 展望에 對해서 簡單히 記述한다.

* 正會員：東國大 工大 電氣工學科 助教授

** 正會員：高麗大 工大 電氣工學科

2. 太陽電池用半導體材料의 特性

現在까지 研究開發되고 있는 太陽電池는 使用材料와 構造가 多種多樣하여 그 分類方法도 여러 가지이지만 使用材料와 接合型에 의한 分類가 普遍化 되어 있다. 표 1은 現在 여러 나라에서 開發中인 5%以上의 變換效率을 갖는 太陽電池를 나타낸다.

太陽電池의 性能을 左右하는 因子에는 重要한 것들이 있으나, 우선 入射光에 의해 電子-正孔雙이 잘 發生하고 아울러 이들이 擴散과 内部電界에 의해 쉽게 移動分離되어 電流源으로 되어야 한다. 이와 같은作用은 全的으로 太陽電池의 半導體領域에서 일어난다. 半導體領域은 빛을 吸收하여 소수캐리어를 發生시키는 領域(absorber-generator; 以後 a-g)과 그들을 發生領域으로부터 收集하여 다수 캐리어로 變換시키는 built-in-voltage 領域(collector-convertor; 以後 c-c)으로 구성된다. a-g 領域은 發生電流의 크기를決定한다. a-g 材料의 가장 重要的 특징은 energy gap(Eg), 吸收係數, 소수캐리어擴散길이 等이다. gap은 單一의 a-g 를 利用하여 成就할 수 있는 最大效率을決定한다. 다이오드로부터 나오는 最大可能電力의 90%를 成就하기 為해서는 Eg가 1.0~1.7 eV 사이에 있어야 한다. 그림 1은 現在 활발히 研究되고 있는 a-g material에 對한 最大變換效率을 Eg의 함수로 나타낸 것이다. 대체적으로 Eg가 1.5 eV 内外인 化合物半導體의 變換效率이 가장 높다. 吸收係數는 太陽電池의 a-g 두께를決定한다. 그림 2는 material의 吸收係數 對 光子에너지의 關係를 나타낸 것이다. 單結晶 Si은 Eg = 1.0~1.7 eV인 半導體中 吸收係數가 가장 작은 material이며, 10 μm 두께

Table 1. Photovoltaic Solar cell efficiencies

Type of Cell	Semiconductor Constituents	Highest Efficiency (AM1, %)
Homojunction	Silicon	18
"	Polysilicon	7-13
"	GaAs	22
"	InP	6
Heterojunction	P-Cu ₂ S/n-Si	5
"	P-InP/n-CdS	14
Homojunction hetero-structure	Al _x Gal _{1-x} As, GaAs	18
Heterojunction	ITO/Silicon	12
"	SnO ₂ /Silicon	12
"	P-CdTe/n-CdS	8
MIS	Silicon	12
"	GaAs	15
SB	a-Silicon	6
"	WSe ₂	5
TF/TF heterojunction	P-Cu _x S/n-CdS (CVD process) (Spray process)	9
TF heterojunction	P-Cu ₂ Te/n-CdS	6
Single crystal hetero-junction	CuInSe ₂ /CdS	12
TF heterojunction	CuInSe ₂ /CdS	6.9
TF homojunction	GaAs	15
Heterojunction	(Cd/Zn) S/Cu ₂ S	6.3
Cells for use in concentrated sunlight		
Optimized silicon cell (single crystal homojunction), 200 times concentration		18
Interdigitated back-contact silicon, single crystal homojunction, 100 times concentration		15(20)
Thermophotovoltaic		13
Ga _x Al _{1-x} Al/GaAs (200 times)		24.5
Ga _x Al _{1-x} GaAs (1700 times)		19
Vertical multijunction (silicon)		9.6
MIS : Metal-Insulator-Metal SB : Schottky Barrier, TF : Thin Film ITO : Indium Tin oxide		

에서 光子의 70%, 100 μm 두께에서 90%를 吸收 한다. 이와는 대조적으로 대부분의 물질들이 1 μm 이하의 두께에서 90% 이상을 흡수할 수 있다. 例로 Cu₂S는 단지 0.4 μm 두께에서 자신의 Eg 이상의 太

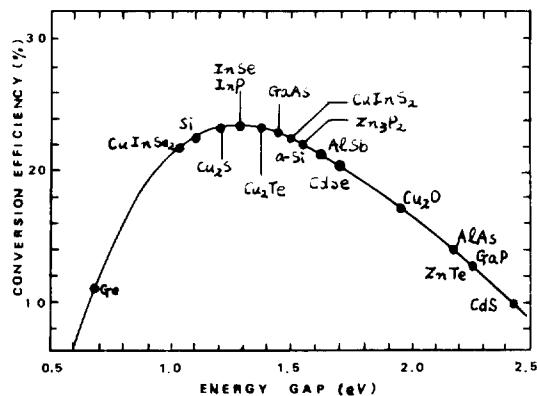
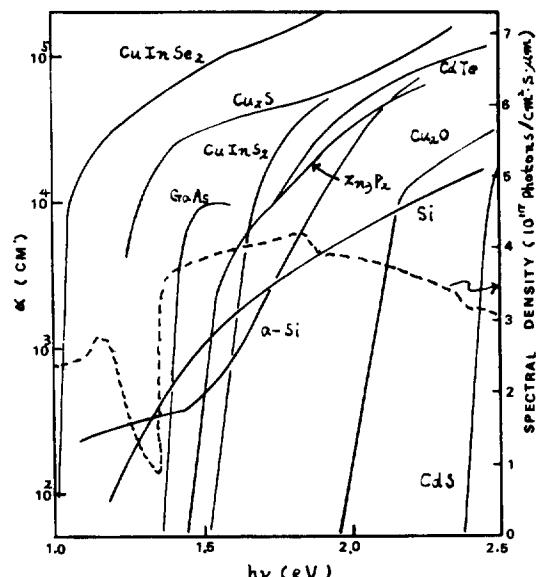


Fig 1. Maximum conversion efficiency VS. energy gap

陽光을 90% 흡수한다. 이와 같이 材料가 더욱 薄은 층에서 빛을 많이 吸收할 수 있는 能力은 經濟的인 面에서 優秀하다.

다음 問題는 光吸收에 의해 發生된 소수캐리어를 接合으로 輸送하는 것이다. 發生된 소수캐리어의 90%를 輸送하기 為해서는 擴散길이가 absorber film 두

Fig 2. Absorption coefficient (α) of various semiconductors

체의 2배가 될것이 要求된다. 그림 2에서 E_g 가 10 ~ 1.7 eV 인 材料中 非晶質 실리콘(a-Si)을 除外하고는 大部分의 材料가 이 條件을 滿足한다. a-Si의 境遇는 吸收係數, 소수캐리어發生이 空間電荷領域에서 일어나고, 이 built-in field가 소수캐리어를 輸送하는데 使用된다. a-g은 太陽電池에서 가장 重要的 半導體材料이기 때문에, c-c를 비롯한 다른 材料시스템의 金屬學的 및 電子的 性質은 a-g 特性에 適切히 matching 하도록 選擇된다.

c-c의 主要役割은 소수캐리어를 收集하고 그들을 다수캐리어로 變換시키는 것이다. a-g材料는 반드시 半導體이어야 하지만, c-c材料는 반드시 그럴 必要是 없으며 金屬, 絶緣體등도 使用된다. c-c材料의 主要特徵은 a-g材料와 反對의 傳導型을 갖는 同時에, 電子親和力이 matching 되어야 한다. lattice matching도 또한 바람직하다. 보통 a-g는 p형이며, c-c는 n형이다. 이 境遇 c-c의 電子親和力이 a-g의 電子親和力보다 더 크면 開放電壓의 감소를 가져와 結局 素子의 最大 理論效率을 감소시킨다. 反對로 c-c의 電子親和力이 a-g보다 작으면, 電流를 감소시켜 結局 效率에서 全面의in 감소를 가져온다. lattice matching은 c-c와 a-g의 金屬學的 接合에서 發生하는 轉位(dislocation)를 감소시킨다. 轉位는 소수캐리어의 再結合中心으로 作用하기 때문에 轉位密度의 大小는 素子의 特性에相當한 影響을 미친다. 0.01%의 lattice mismatch는 $10^{11}/cm^2$ 의 界面準位密度를, 1%인 경우에는 $10^{13}/cm^2$ 범위의 轉位密度를 만든다. Cu₂S / CdS 素子는 lattice mismatch가 4%나 되어 $3 \times 10^{13}/cm^2$ 의 界面準位密度를 갖지만 發生된 소수캐리어의 단지 5%만이 이 界面에서 再結合한다. 이것은 캐리어가 界面을 빨리 通過하도록 作用하는 接合電界에 기인한다. 이들 界面準位도 電子親和力이 mismatch 되는 경우와 같이 current path를 提供하여 出力電壓을 감소시킨다.

以上的 檢討를 基礎로 하여 볼때,理想的인 c-c材料는 a-g材料와 傳導型만이 反對인同一 物質, 즉 homojunction이 理想의이다. c-c가 a-g와 다른 半導體로 된 heterojunction이 다음으로 유망한 構造이다. 또한 Schottky barrier라고 부르는 金屬 c-c가 使用된다. Schottky barrier 素子는 半導體 homo, heterojunction보다 低開放電壓, 低出力이다. 低 Schottky-barrier 問題는 MIS構造로 함으로써 解決될 수 있다.

3. 실리콘

Si 태양電池는 1954년 Bell 연구소에서 최초로 개발된 이후 현재 거의 모든 상용전지가 단결정Si로 만들어질 만큼 독보적인 위치를 점유하고 있다. 미국에서 1978년 한 해 동안만 하더라도 약 10,000 m²의 면적을 덮을 수 있는 單結晶 실리콘電池가 제조되었다.

單結晶Si 전지는 신뢰성과 효율의 최적조합을 제공한다는 잇점은 있으나 순수한 Si 單結晶을 생산하는 비용때문에 고가로 되는 결점을 갖고 있다. 미국은 태양전지 R & D 기금의 대부분을 Si태양전지 연구에 투입하고 있으며, 태양전지 가격을 낮추기 위해 저가격의 기관용 Si 개발에 주력하고 있다. 太陽電池價格의 최종목표인 \$ 0.50/peak watt를 달성하기 위해서는 정제된 단결정 Si의 가격이 현재의 \$ 70/kg에서 약 \$ 10/kg으로 감소되어야만 한다. 표 2는 多結晶 Si 가격目標(< \$ 10/peak watt)를 달성하기 위한 5개의 장래성있는 프로그램을 보인 것으로, 이들 모두는 DOE에 의해 전액 또는 부분적으로 지원받고 있다. 또다른 주요 연구 계획은 Cz 공정에

Table 2. Low Cost Polysilicon Programs

Method	Scale up Status	Energy Payback	Contractor
Catalyzed reaction of hydrogen and silicon tetrachloride with metallurgical silicon to form trichlorosilane thence silane	100ton(M)/ yr plant in design	9mo	Union Carbide
Zinc reduction of silicon tetrachloride	50 ton (M)/ yr plant in design	13mo.	Batelle
Silicon tetrafluoride purification of metallurgical grade silicon	8 ton(M)/yr plant nearly designed	3mo.	Motorola
Sodium reduction of silicon tetrachloride in 3500°K plasma arc reactor	No experimental verification of reactor yet	14mo.	Westinghouse
Increased purity of material in a conventional silicon dioxide arc furnace	Now testing in a 27 ton (M)/yr arc reactor	10 mo.	Dow-cerning

의해 성장시킨 커다란 單結晶 ingot 를 슬라이싱하는 종래의 方法 대신 다른 方法에 의해서 單結晶 Sheet 를 생산해 내는 것이다. 現在의 Cz 工程은 本來 tr 이나 IC 를 위해서 開發된 것이기 때문에 가장 진보된 工程에서 조차도 절단과 etching 과정에서 실리콘의 50 ~ 60 % 가 損失된다. 그대신 Cz 工程의 代案으로 재료의 낭비가 없는 경제적인 工程을 開發하기 위한 연구 노력이 집중되고 있다. 모든 프로그램이 겨냥하고 있는 目標는 저가, 고순도이며 저결합 밀도를 갖는 직사각형의 Si Sheet 를 만드는 것이다. 표 - 3 은 現在 開發중인 Sheet 工程을 비교한 것이다. Mobil-TyCo 는 용광로내의 좁은 Slit 를 통해서 용융된 Si 를 ribbon 상으로 풀어낸다. Westinghouse 도 용융 Si 의 용기로부터 Si 의 web 를 끌어 올림으로서 ribbon 을 形成시켰다. web-dendrite 工程에 의해 만들어진 電池는 Cz 工程으로 만들어진 電池와 비교해 볼 때 효율성이 있다. RTR 工程은 레이저를 利用하여 多結晶 ribbon 을 재결정화하는 것으로 저결합 밀도(즉, 고성능전지)에 큰 장래를 걸고 있다. ribbon 的 성장속도는 55 cm/min 으로 모든 方法 중 가장 빠르다. sheet 성장법이 완전히 확립되면, 이 방법은 太陽電池材料의 단가를 상당히 감소시킬 것으로 기대된다. Si 가 반드시 단결정일 필요는 없다. 미국의 Solarex 와 독일의 AEG - Tele-funken 은 mm 범위의 grain size 를 갖는 多結晶 Si sheet 로 電池를 만들고 있다. 多結晶 Si 電池에서 14 % 의 효율이 얻어지고 있다. 단결정재료의 제

조는 단결정재료에서 요구되는 것과 같은 고도의 공정제어를 요구하지 않는다. sheet 재료의 또 다른 잇점은 직사각형전지를 만들 수 있다는 것이다. 직사각형전지는 태양전지간에 공간이 없도록 array 면적을 완전히 덮을 수 있지만 반면 Cz전지는 ingot 단면이 원형상으로 되어 있기 때문에 곤란하다. 그러므로 직사각형전지 array 의 正味面積效率은 더 높다. Si 전지에 있어서 제조단가를 낮출 수 있는 다른 길은 접합형성방법을 개선하는 것이다. 그 일례로서 ion implantation (注入 후 laser 또는 electron beam 어닐링을 행한다) 이 있다. 현재의 확산공정은 많은 시간을 소비하고, 자동화가 어렵다. 그림 3 은 ion implantation 工程을 나타낸 것이다. 이 工程으로 평균 15 ~ 16 % 의 효율을 갖는 太陽電池의 생산이 가능하며, 더욱 낮은 cost 를 약속하고 있다. 현재 이 工程을 대규모로 사용하기 위해서는 대량생산에 적합한 ion implantation 장치의 開發이 요구된다.

4. 非晶質 실리콘

單結晶 Si 電池는 신뢰성과 효율면에서는 우수하나 고가라는 결점을 갖고 있기 때문에 그 대안의 설계방식으로 활발하게 연구되어온 것이 기판위에 非晶質 실리콘(a-Si) 박막을 deposition 하여 만든 非晶質 실리콘 太陽電池이다. 이 電池는 hydrogenated amorphous silicon (a-Si : H) 을 사용하여 1974년 R C A 실험실에서 최초로 開發하였다. 비록 a-Si 電池의 초기 변환효율은 단지 0.01 % 임에 불과하였지만 다음과 같은 매력적인 특징을 갖기 때문에 그에 관한

Table 3. Comparison of sheet growth methods

Process Description	To Achieve Continuous Growth	To Achieve High Through-Put	Best growth rate Demonstrate	Problems/Features
EFG: Si pulled from melt by capillary slot thence ribbon	Replenishment of Si in melt	Multiple ribbons for melt	37 cm ² /min	Die contamination of ribbons/several years of experience
RTR: Poly ribbon deposited, ribbon recrystallized by swept laser	Continuous poly feedstock	Side-by-side ribbons	55 cm ² /min	Complex mechanical design/high purity achievable
CAST: Si pulled from melt by capillary slot and ribbon pulled	Replenishment of liquid	Very wide (5") ribbons	30 cm ² /min	Contamination of ribbons/very wide ribbons
WEB DENDRITIC: Si method dendrites seeded ribbon pulled dendrites removed	Replenishment of liquid	Multiple pullers	12 cm ² /min	Dendrites must removed/good ribbon quality

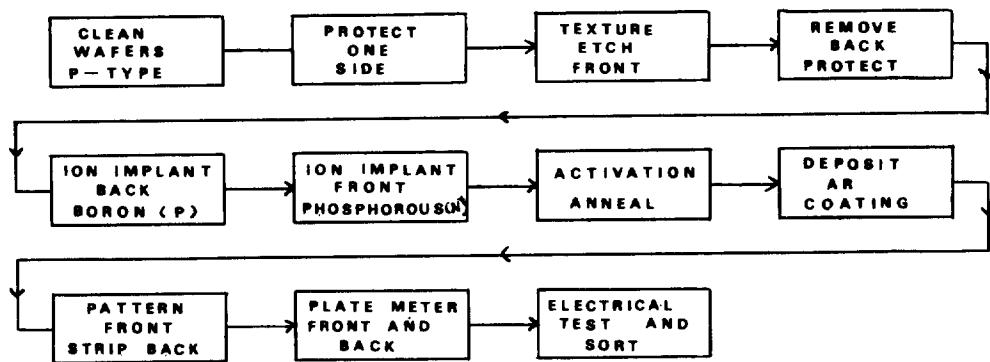


Fig 3. Advanced ion implant solar cell process

연구에 박차를 가하게 되었다. ① 제조공정이 본질적으로 더 저렴하고 대량생산에 적합하다. ② 빛의 흡수제수가 높아 (Si의 10배), 박막 ($1\mu m$)으로 할 수있기 때문에 훨씬 더 적은 Si 가 요구된다. ③ energy gap이 고효율 영역에 들어있다.(그림 1) a-Si : H 는 Silane 의 glow 放電分解法, Si의 rf reactive sputtering 法 등에 의해서 만들어진다. 최근에 S. R. Ovbshinsky 와 A. Madan 은 SiF_4 와 H_2 의 glow 放電을 이용하여 a-Si : F, H를 만들었다. 이 새로운材料는 a-Si : H보다 P 또는 As를 더 효율적으로 도우핑할 수 있다. a-Si 的 電子的 및 光學的 特性은 제조기술, 특히 deposition 조건 (기판온도, 放電電力, 氣體壓力)에 따라 크게 좌우된다. a-Si : H에서 H농도가 증가하면 band gap을 증가한다. 이것은 deposition 온도를 낮추든가 또는 H의 압력을 높이면 성취된다. 유사하게 a-Si : F, H에서도 band gap을 변화시킨다. 기판온도가 약 600°C에서 200°C까지 감소하면 H_2 의 함량은 약 3원자%(100원자중 3개가 수소라는 의미)에서 30원자%로 증가한다. 더욱기 이 온도범위에서 光學的 갭은 1.5eV에서 1.8eV로 증가한다. a-Si : H에 대한 연구의 최대목적은 결함준위밀도를 감소시켜 電池의 效率을 높이는 것이다. 결함준위밀도는 기판온도가 300°C일때 최소가 되며, 더 고온에서는 trap된 수소가 결합을 끊고 확산해 나오는 것이 밝혀졌다. 기판온도가 낮으면 a-Si : H膜은 Si H_2 의 polymer chain을 다수 포함하게 되고, 이들이 결합축심으로 작용하여 光에 의해 발생된 캐리어를 일찌기 再結合시킴으로서 電池의 效率을 감소시킨다. a-Si : H의 성능을 제한하는 주요인자는 소수캐리어의 수송이 불량하다는 것이다. 도우핑되지 않은 a-

Si : H에서 소수캐리어는 주로 正孔이다. 光에 의해 발생된 電子와 正孔이 太陽電池의 出力電流를 구성한다. 도우핑되지 않은 a-Si : H에서 正孔의 확산길이는 $0.1\mu m$ 이하인 것이 판명되었다. 따라서 光에 의해 發生된 캐리어들의 效率적인 수집은 단지 公開영역(電界는 $10^4 V/cm$ 정도)에서 일어난다. 非晶質 Si는 일반의 非晶質半導體와는 달리 금지대내에 적은 결함밀도를 갖는다. 다시 말하면 a-Si 的 電氣的 特性은 통상의 非晶質化合物보다는 오히려 單結晶의 特性과 더욱 유사하다. 이것은 H원자들이 a-Si 내에 존재하는 수많은 끊어진 결합(즉 결함준위)를 보상하는 것에 기인한다. 결함밀도가 낮으면 소자제작에 다음과 같은 3 가지 잇점이 있다. ① a-Si의 도우핑이 비교적 용이하다. 도우너나 억셉터의 소량($1 \sim 1000 ppm$ 범위)으로 p-n 접합의 제조가 가능하고 비교적 高電氣傳導度($10^{-3} \sim 10 [Ω \cdot cm]$)가 얻어진다. ② p-n 접합의 공핍층폭이 넓다($0.3 \sim 0.5\mu m$) 전술한 바와 같이 a-Si : H에서 캐리어의 확산길이가 짧기 때문에 이것은 대단히 중요한 결과이다. ③ 트랩 또는 재결합중심밀도가 감소하므로 光發生캐리어의 수명을 증가시키고 트랩된 전하량을 감소시킨다. 최근 각국에서는 a-Si : H電池에 대한 연구개발에 열을 올리고 있으며, 지금까지 출현된 a-Si 太陽電池의 구조를 보면 p-n 형, p-i-n 형, Schottky-barrier 형, MIS 접합형, Hetero 접합형 등이 있다. 그림-4(a)는 Schottky 장벽형을 나타낸 것으로 基板材料로는 안정한 stainless steel, N_b , T_a , T_c , 등이 사용되며, 이 위에 n형 a-Si : H, undoped a-Si : H, P_t 장벽막, 및 ZrO_2 반사방지막을 차례로 형성시킨 것이다. M-I-S 접합형은 P_t coating 이 행해지기 前에 un-

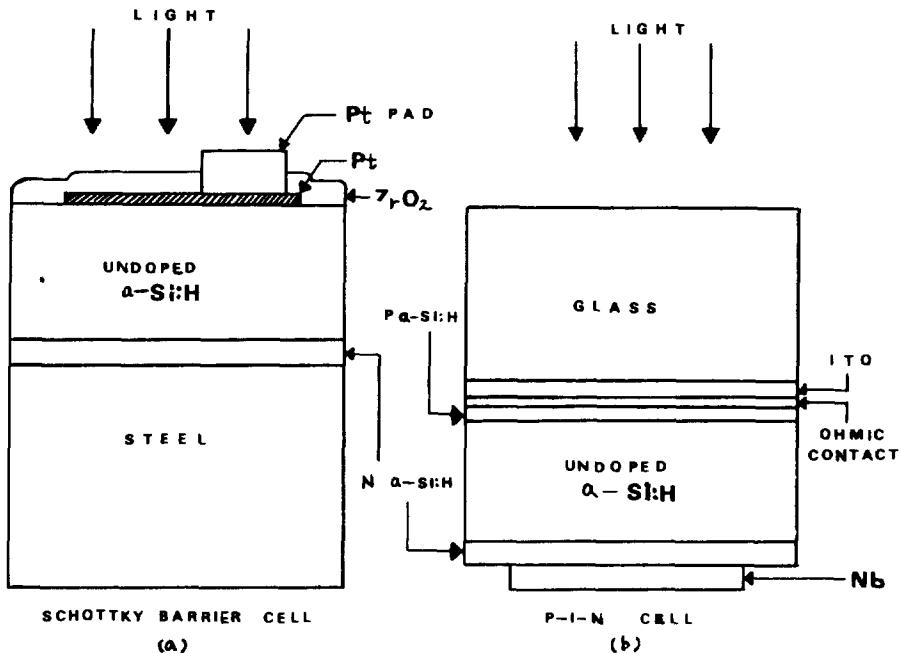


Fig 4. a-Si:H solar cell

doped a-Si : H 위에 두께가 2 ~ 3 nm 두께인 산화막을 형성시킴으로서 만들 수 있다. RCA 에서는 P_t -MIS 형의 小面積 (1.5 mm^2) 電池에서 약 5.5% 의 변환효율을 얻었다. P-i-n 집합은 P_t 를 증착하기 전 undoped a-Si : H 층 위에 10 ~ 40 nm 두께의 B도우핑층을 deposition 하여 형성한다. 이때 B 도우핑층은 Si H₄와 B₂H₆의 混合氣體(최적비가 거의 100 : 1)로부터 deposition 된다. P-i-n 電池의 또 다른 형태는 그림 b와 같이 In/tin oxide 을 coating 한 유리를 기판으로 사용한 구조이다. 산화막위의 ohmic 접촉층은 경계면에서 저항성산화물박막이 형성되는 것을 방지한다. 전지내의 직렬저항을 감소시키는 것이 계속적으로 추구하는 하나의目標이다. 몇몇 연구기관들은 太陽電池의 출력전류를 증가시키기 위해서 대면적 a-Si : H 電池를 제작하기 위한 프로그램을 진행시켜왔다. RCA에서는 철기판과 In/tin oxide 로 coating 된 유리기판상에 P-i-n 소자를 제작해서 소자면적 40 cm², 2.5 ~ 3 % 정도의 변환효율이 얻어졌다. 1980년까지 RCA에서는 실험용 P-i-n 전지로서 하나의 유리기판위에 직렬연결된 10개의 電池와 또 다른 steel 기판위에 단일전지를 제작하였다. 두 기판은 모두 7.5 × 7.5 cm이다. 직렬접속된 전지의 경우 전압은 단일전지 보다도 더

높고 전체 전류는 더 낮은 잊점이 있다. 따라서 전류를 수집하는 데 매우 적은 금속전극이 필요하다. 반면 단일전지는 전류수집을 위하여 25개의 수평도체와 한개의 수직도체로 된 금속 grid 를 사용한다. Sanyo 전기회사는 In/tin oxide 가 coating 된 유리위에 직렬연결된 전지에서 총면적 10 cm², 변환효율 약 3 %를 보고했으며, 또 Fuji 전기회사에서는 49 cm²의 stainless steel 기판상에 제작한 P_t -Schottky 장벽型電池에서 2 %의 변환효율을 얻었다. a-Si : H에서 광기전력효과를 발견한 이래 현재까지 광목할 만한 진보가 이루어지고 있지만 상업용자가 array 를 얻기 위해서는 앞으로도 수년 이상의 연구개발이 필요할 것 같다. 아마도 대량생산에 들어가려면 대면적 a-Si : H 태양전지에서 최소한 5 % 이상의 변환효율이 요구된다. 이렇게 낮은 효율일지라도 결국은 \$ 1/peak watt 이하의 가격이 얻어질 것으로 기대된다.

5. 화합물반도체

화합물 반도체는 저가工程으로 소자를 만들 수 있고, energy gap 이 광범위하기 때문에 최고효율의 전지제작이 가능하다는 두 가지 점에서 매력적인 태양전지재료로서 각광을 받고 있다. 현재 Si工程은 화합물 반도체보다 훨씬 발전되어 있다. 그러나 몇몇 화

합물 반도체는 Si 보다 우수한 성능을 나타낼 뿐만 아니라 풍부하며, 더욱 Si 전지보다 적은 재료를 요한다. 또한 화합물 반도체는 energy band 구조가 direct gap 이기 때문에 Si 보다 훨씬 더 얇은 층에서 광子를 흡수한다. 많은 연구자들은 대규모 태양광 발전의 미래는 화합물 반도체로 만든 저가의 태양전지에 의해 좌우될것이라고 믿고 있다. 현재 가장 잘 개발된 화합물 반도체 전지는 $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$ 와 GaAs 電池이다. 박막 $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$ 電池는 단결정 Si 전지 다음으로 가장 연구개발의 초점이 되고 있는 전지이며, 장차 저가전지로서 유망하다. 이 전지는 금속 또는 유리 기판상에 n-CdS 박막과 더욱 얇은 P-Cu₂S 박막사이의 이중접합으로 구성된다. 기본적으로 모든 전류는 gap 이 1.2 eV인 Cu₂S 내에서 발생된다. 미국의 Solar Energy System 사와 Photon 사에서는 이 형태의 상용 전지 제조를 개발중에 있다. SES사는 Zn 이 coating 된 Cu 기판위에 CdS 박막을 진공증착한다. photon 사는 먼저 도전성 투명박막을 입힌 유리 기판위에 Cd 이온과 S 이온의 용액을 spray 함으로서 CdS층을 형성한다. 두 공정 모두 Cu 이온을 포함한 용액 속에 CdS 를 담가 Cu₂S 막을 형성시킨다. Cu₂S / CdS 전지의 주요 잇점은 결정성장이 아닌 spray 또는 dip process 에 의해 제작할 수 있다는 점이다. 이 형태의 전지는 현재 9% 이상의 효율이 보고되고 있으며, 앞으로 증가할 것이 기대된다. 그러나 이 조합의 태양전지는 비록 저가이나 사용중에 그 변환 효율이 차츰 노화하여 수명이 짧다는 일대 결함이 판명되었으며, 태양전지에서는 안정한 성능이 필수조건인 만큼 이와 같은 노화현상의 방지대책이 이 전지의 중심과제로 되어 있다.

한편 GaAs에 대한 연구는 주로 고효율 전지의 방향으로 나아가고 있다. 최초의 GaAs 전지는 1955년 RCA 연구실에서 개발된 것으로, 효율 약 6% 면적 약 1 mm² 정도인 전지이다. 5년이상의 계속된 연구로 2 cm²의 전지에서 약 12%까지 효율을 상승시켰다. GaAs 전지에 관한 연구는 실지로 약 10년동안 중단되어 왔지만, 이 기간동안은 대부분 LED 와 주입레이저를 위한 GaAs 개발에 몰두했다. 1970년대 초기까지 이 연구결과를 태양전지에 적용할 수 있게 되었다. 그 결과 효율 22%의 GaAs 전지가 얻어졌다. 반면 다결정 GaAs 박막은 저가전지 제조 방향으로 진행되고 있다. 다결정 GaAs 박막 전자는 9 cm²의 면적에서 6~5%의 효율, 다결정 GaAs 박막을 사용한 MIS 전지에 대해서는 최고 5%의 변화 효율이 보고

되어 있으나 신뢰성과 재현성의 문제가 아직도 미해결의 과제로 남아있다. 현재 가장 장래성이 있는 cell 은 GaAlAs-GaAs 구조로서 AMO에서 16%의 효율에 도달하고 있다. 가장 최근의 GaAs 전지는 단결정 GaAs wafer 위에 상층을 epi-growth로 만든다. GaAs가 대단히 고가이며, 비교적 희귀 물질이기 때문에 저가의 다른 물질로 된 기판위에 모든 GaAs 층을 박막으로 epi 성장시켜 cell 을 만들려고 하고 있다. CdS-GaAs 전지 이외도 다음에 기술하는 2원화합물 반도체들은 특히 전도유망한 재료들이다.

CdTe : 이 재료는 P 또는 n형으로 만들 수 있으며, Eg = 1.5 eV로서 그림 1의 효율곡선에서 최고치에 근접해 있다. 현재 미국의 Mono Solar사에서 전기도금에 의한 CdTe 박막재료를 포함한 제반기술에 대해 연구가 진행중에 있다.

Zn₃P₂ : Eg = 1.3 eV이지만 이 화합물은 항상 P 형이기 때문에 이중접합전지 또는 Schottky 장벽전지로만 사용할 수 있다. Delawane 대학의 에너지 변환연구소는 0.25 mm²의 schottky 장벽전지에서 6% 효율을 보고하고 있다. 이 전지는 3 가지 금속(Mg, Mo, Al) 중 하나를 함유하는 투명막이 단결정 Zn₃P₂ 위에 deposit 된 구조이다.

Cu₂O : Cu/Cu₂O Schottky 장벽전지는 최초의 상업용 광기 전력 전지로서 1930년대부터 이미 노출제 등에 사용되었다. Cu₂O의 Eg는 다소 크지만 고 효율에 요구되는 범위내에 있다. Cu₂O는 그 구성원소가 풍부하고 또한 매우 얇게 만들 수 있기 때문에 (약 3 μm 두께에서 거의 모든 입사광자를 흡수한다) 저가전지의 가능성을 갖고 있다. 그러나 불행히도 Cu/Cu₂O계면의 Schottky 장벽전압이 낮기 때문에 효율은 매우 적어 약 1%이다. Cu를 Al, Mg와 같은 다른 물질로 대체하더라도 이들은 계면에서 Cu₂O 내의 산소와 결합하여 계면에 구리원소층(free copper)을 생성시키므로 결국 장벽은 항상 Cu와 Cu₂O 사이에 있게 된다. 만약 이 현상이 제거될 수 있다면 Cu₂O 전지는 15%의 이론적 효율에 접근할 것이다.

InP : 이 재료의 MIS 구조 전지는 14%의 효율을 갖는다. 또 InP는 1.25 eV의 에너지갭을 가지며 n형이나 P형으로 만들 수 있다. 그러나 불행히도 In의 희귀성으로 인하여 그 사용을 제약받고 있다.

WSe₂ : Eg가 1.5 eV이며, P형 또는 n형으로 만들 수 있다. 이는 적층구조(lay ered structure)을

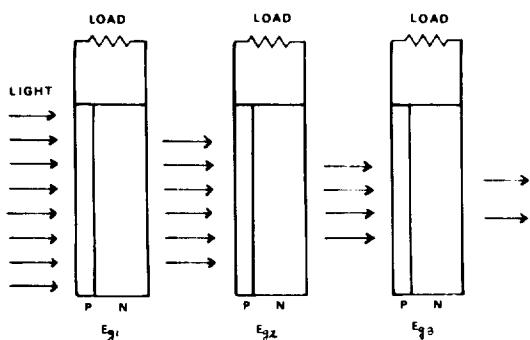


Fig 5. Tandem-cell structure

가지며, 얇은 단결정 sheet 상으로 용이하게 생산이 가능하다. P형 WSe₂ 위에 Al 막으로 구성된 Schottky 장벽전지는 5%의 효율을 나타낸다.

기타: Al_xGa_{1-x}As, CuInSe₂ 및 ZnSiP₂ 등이 있다. 또한 Al_xGa_{1-x}As_yP_{1-y}와 Cu_xAg_{1-x}InS_{2y}Se_{2(1-y)} 등은 확실히 2元화합물 반도체보다는 복잡하지만 광범위한 band gap을 갖기 때문에 태양전지에서 중요한 역할을 하게 될 것이다. 앞으로 화합물반도체전지에 관한 연구는 이들이 갖고 있는 두 가지 중요 잇점들 따르는 방향으로 진행될 것 같다.

(1) 재료와 제조단계를 최소화시킬 수 있는 박막다결정전지의 개발 : 그와같은 전지들을 이용한 태양광발전은 現電力과 경쟁 할 수 있는 대규모 전기에너지 를 얻을 수 있을 것이다.

(2) Tandem cell의 개발 : 이 구조의 전지는 태양의 모든 에너지를 이용할 수 있도록 energy gap 이 서로 다른 몇개의 화합물 반도체들로 구성된다. 예를들어 그림 5와 같이 gap 이 각각 Eg₁ > Eg₂ > Eg₃ 인 3개의 반도체로 구성된 pn homo접합전지에 태양광이 입사하면, 전지 1에서 Eg₁에 해당하는 광자를, 전지 2에서 Eg₁~Eg₂ 사이의 에너지를 갖는 광자들을, 그리고 전지 3은 Eg₂ ~ Eg₃ 사이의 에너지를 갖는 광자를 흡수하고 에너지가 Eg₃ 이하인 광자들은 tandem cell 밖으로 빠져나간다. 단일 반도체로 된 전지는 최대 약 25%의 이론 효율을 갖지만 tandem cell 은 60%까지 가능하므로 햇빛을 더 효율적으로 이용할 수 있다.

그림 5의 세 전지로부터 균형된 출력전류를 얻기 위해서는 각 전지가 태양스펙트럼으로부터 同數의 광자를 흡수하고 동일한 수집효율을 갖도록 Eg의 값을 선택되어야 한다. AMO 照射의 경우 Eg의 값은 각

각 1.75, 1.10, 0.70 eV이며 총 tandem 효율은 35% 이다. Air Mass 1 照射의 경우 효율은 약간 낮다. tandem cell의 수가 7개로 증가하면 (Eg의 값은 각각 2.5, 2.0, 1.75, 1.55, 1.35, 1.10, 0.70 eV), 이론적 효율은 43%까지 상승한다. 또 전지를 24개로 증가시키고 tandem stack 가 접광율 1,000인 접광장치와 함께 사용된다면 효율은 65%에 이른다.

Si 전지와 Al_xGa_{1-x}As 전지로 구성된 tandem cell unit 는 28.5%의 효율로 동작한다. (Si전지 : 11.1%, GaAs 전지 : 17.4%). CuInSe₂/CdS 구조의 전지는 單結晶과 박막등 두가지 형태로 만들어 진다. P-CuInSe₂ 단결정 위에 n-CdS의 epi층 전자는 12%의 효율로, P-CuInSe₂ 박막 위의 n-CdS 박막은 6.9%의 효율로 동작한다. CuInSe₂/CdS 전지가 고효율로 되는 중요한 이유는 두 구성원소의 격자구조가 밀접히 matching 되는데 있다. 따라서 연구자들은 격자구조가 더욱 밀접히 matching 될 수 있는 물질의 조합을 연구하고 있다. 연구자들은 4元합금 (In_{1-x}Ga_xP_{1-z}As_z) 과 5元합금 (Cu_xAg_{1-x}InSe_{2(1-z)}As_z) 의 경우 band gap 과 격자구조를 서로 독립적으로 조정할 수 있음을 발견하였다. Cu_{0.28}Ag_{0.72}InSe_{1.4}S_{0.6}은 CdS 격자와 정확히 일치하고, 1.5 eV의 Band gap 을 갖는다. Brawn대학의 한 연구진은 격자크기가 CdS와 정확히 일치하고 Band gap 이 1.0 ~ 2.0 eV 범위에 있는 5元합금을 개발중에 있으며 CuIn_{0.3}Ga_{0.7}Se_{1.2}Te_{0.8} 합금 (gap 1.3 eV) 으로 만든 小面積 단결정전지에서 10%효율을 얻었다.

6. 맺음말

이상 태양전지에 사용되고 있는 반도체를 중심으로 태양전지 재료에 관한 최근 선진제국의 연구개발 현황 및 전망에 대해 기술하였다. 高效率化와 低價格化를 目的으로 한 태양전지용 재료에 관한 기술개발은 수년동안에 눈부신 발전을 하고 있다. 그러나 여기서 개설한 태양전지재료와 구조는 그 일부분에 지나지 않으며 최근까지 보고되고 있는 전지재료와 구조를 보면 일일이 열거할 수 없을 정도로 대단히 광범위하다.

태양전지는 현재 전자공업에 거대한 도전을 하고 있다. 앞으로 1.2십년안에 multibillion dollar industry 의 잠재력을 지니고 있어 새로운 전자공업 시장의 열매가 될것으로 전망하고 있다.

우리나라도 태양전지에 관한 관련학제의 활발한 연구가 이루어져야 할것이며 아울러 당국의 적극적인 정책적 뒷받침이 필요하다.