

Spray pyrolysis 방법에 의한 넓은 면적의 Cu_2S/CdS 태양전지의 제작

차덕준 · 고정곤 · 정상조 · 남승재 · 김광윤* · 전용기**

군산대학교 물리학과, *군산전문대학 전산학과, **전북산업대학교 교양학과
(1996년 3월 15일 접수)

Fabrication of large scale Cu_2S/CdS solar cells prepared by spray pyrolysis

D. Cha, J. Ko, S. Chung, S. Nam, K. Kim* and Y. Jun**

Department of Physics, Kunsan National University, Kunsan 573-701, Korea

*Department of Computer Science, Kunsan Junior College, Kunsan 573-310

**Department of Liberal arts and Science, Chonbuk Sanup University, Kunsan 573-400

(Received March 15, 1996)

요 약 - Spray pyrolysis 방법으로 넓은 면적의 Cu_2S/CdS 태양전지를 제작하였다. 제작과정에서 전극형성, CdS spray 온도조건, Cu_2S 층의 집합 조건등 태양전지의 효율에 영향을 주는 요인을 조사하였다. CdS 박막의 조건은 주사 전자현미경, X-선 회절기, 온도변화에 따른 광흡수 및 광전도 특성등을 통해 결정하였다. 1 cm^2 의 면적의 전지에 air mass 2(AM2)인 75 mW/cm^2 로 빛을 조사했을 때 3.15%의 효율을 얻었다.

Abstract - We fabricated the effective Cu_2S/CdS solar cells with large area by a spray pyrolysis method. In preparation process, we investigated the process parameters which directly influenced the efficiency of solar cell, such as the grid contact for electrodes, the temperature condition of CdS spray and the junction characteristics of Cu_2S layer, by scanning electron microscope(SEM), x-ray diffraction(XRD) and temperature dependent optical absorption and photoconductivity. The Cu_2S/CdS solar cell with area of 1 cm^2 showed the efficient of 3.15% under air mass 2(AM2) spectrum irradiation with 75 mW/cm^2 .

I. 서 론

CdS 에 대한 연구는 1954년 D.C. Reynolds가 단결정 CdS에서 광기전력[1]을 발견하면서부터 시작되었다. 1956년 A.E. Carlson은 CdS단결정 박막에 Cu이온을 화학적으로 접촉시켜 CdS태양전지를 제작[2]한 이래로 주로 진공증착 방법[3]등으로 Cu_2S/CdS 박막 태양전지를 만들었다.

1977년 Delaware대학의 A.M. Barnett와 J.C. Meabin 등은 역시 진공증착에 의해 효율 8.5%의 태양전지를 제작하여 안정된 수명의 태양전지를 얻었다[4]. 최근들어 CdS층에 같은 II-VI 화합물 반도체인 CdTe 등을 2중 집합한 태양전지를 통해 AM1.5조건에서 15.8%까지의 효

율을 얻기도 했다[5]. 그외에도 CdS/CuInSe₂[6, 7], InP/CdS[8] 등과 같이 다양한 화합물 반도체와 CdS를 집합함으로써 새로운 태양전지의 개발이 꾸준히 진행되고 있다.

II-VI 화합물인 CdS는 상온에서 2.42 eV band gap을 갖는 직접천이형 반도체로, 승화방법에 의한 단결정(single crystal)성장방법[9]이 있으며, 다결정(poly crystal) 성장법으로는 진공증착[10], 전자beam증착[11], hot wall epitaxy[12], screen printing에 의한 소결[6, 13], 화학적용액 증착법(chemical bath deposition)[14]과 spray pyrolysis 방법[3, 15]등이 사용되고 있다.

한편 Cu_2S/CdS 태양전지의 개발은 적은 비용 및 공정 과정의 단순성 등의 이점때문에 계속적으로 그 연구가

진행되고 있다[3, 15, 16]. 세척과정 중 CdS층과 Cu₂S층의 접합면의 특성 연구, 전극의 형성, encapsulation 등 태양전지의 효율 및 수명의 증대를 위한 연구가 활발히 진행되어 왔으며[17, 18, 19], 실험을 뒷받침하기 위한 energy band에 대한 model로 Clevite model, Lewis model, Delaware model 등이 있다[20, 21].

본 논문에서는 10×10 cm²의 비교적 넓은면적의 투명 전극 Indium Tin Oxide(ITO)가 입혀진 유리 기판위에 spray 방법으로 CdS층을 형성한 후 Cu₂S층은 chemical 치환과정으로 junction을 형성시켜 태양전지를 제작하였다. 본 실험을 통해 spray에 의한 넓은 면적의 CdS 태양전지의 전반적인 제작과정을 수행하면서 각 공정 과정에서 문제점 도출과 해결방안등을 모색하는데 주안점을 두었다.

2. 실험 및 측정

2.1 제작과정

Fig. 1은 본실험실에서 제작된 태양전지의 개략도이다. 일반적으로 태양전지의 기판은 유리를 주로 사용하며 그위에 전극을 형성하는 방법은 여러가지가 있다. 즉 CdS에 전극을 형성하는데 ohmic contact을 위하여 Zn, Ag, Au 등의 금속을 사용한다. 이때 유리와의 좋은 접촉을 위하여 Cr을 먼저 진공증착한다. 그리고 그위에 진공증착방법으로 Zn, Ag, Au등을 전극으로 만든다. 넓은 면적에 10×10 cm² 이상의 넓은 면적의 판유리에 Cr을 진공증착한 후 전기분해로 Zn을 (+)극으로하기도 하고 spray 방법으로 SnO₂ 및 ITO등의 투명전극이 사용되기도 한다.

본 실험실에서는 sheet 저항이 30 Ω인 ITO가 증착된 상업용 유리를 CdS의 ohmic contact로 하여 그위에 CdS용액을 바로 spray하였다. 이때 면적은 10×10 cm² 이상으로 했다.

CdS층은 500°C까지 임의로 온도를 조절할 수 있는 전기로에 잘 세척한 ITO유리 기판을 고정하여 spray용 용액을 Cd와 S가 1:1 대응할 수 있도록 CdCl₂와 Thiorea(H₂NCSNH₂)를 증류수에 혼합하여 1000, 1500, 2000 ml의 3종류로 만들어 시간당200~300 ml로 누계가 5~8 μm되도록 spray하였다. 이때 기판의 온도 Ts > 250°C에서 화학 반응식은

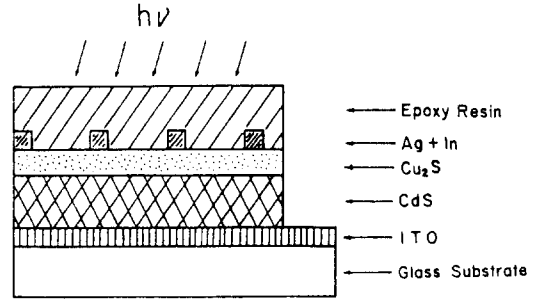
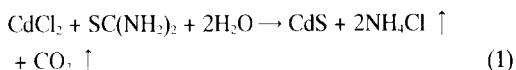


Fig. 1. Configuration of Cu₂S/CdS solar cells.

가 되며 기판의 온도를 250°C 부터 350°C까지 10°C 간격으로 spray하였을 때 280°C 이하의 온도에서는 ITO기판과 CdS층이 완전한 접합을 이루지 못했고 330°C 이상이면 spray시 용액과 기판과의 온도 차이가 심한 이유로 유리에 균열이 생겨 균일한 CdS층을 얻을 수가 없었다. 이때 광학적, 전기적 특성을 조사하기 위해 slide glass위에 같은 조건의 CdS층을 형성시켰다. Cu₂S층을 형성하기 전 HCl용액으로 CdS표면을 etching시키고 아울러 grinding paper를 이용하여 표면에 윤택이 날때까지 polishing하였다[19, 22, 23].

표면이 잘 처리된 CdS층에 Cu₂S/CdS p-n junction을 형성시키기 위해 화학반응과정으로 CuCl 수용액을 만든다. CuCl 수용액은 500 ml 증류수에 CuCl 3g, NaCl 1 g, Hydroxylamin(NH₂OH) 1g을 섞어서 만든다. 여기서 CuCl은 Cu⁺ 이온을 공급하며 NaCl은 CuCl의 용해도를 높이는 촉매역활을 하고, Hydroxylamin은 CuCl용액을 가열하면 Cu⁺ 이온이 가열시 Cu₂O로 바뀌는데 이때 환원제로서의 역할을 한다. 이렇게 만들어진 수용액을 80~90°C로 가열한다. 10×10 cm²의 정사각형 도장모양의 거즈판을 만들어 가열한 CuCl용액을 적당히 묻혀 표면처리된 CdS판에 적당한 압력으로 수초간 눌러준다. 이때 CdS기판의 온도는 150~200°C로 가열된 넓은 교반기 위에 올려놓은 상태에서 화학반응을 시킨다. 여기서 화학반응식은



가 된다. 이때 Cu₂S층의 형성이 전체 태양전지의 제작 과정에서 가장 중요한 변수를 갖는다. 즉 CuCl용액의 농도와 온도 CdS기판의 온도와 화학 반응시간에 따라서 태양전지의 효율에 큰 영향을 미친다.

Cu₂S/CdS의 p-n junction이 만들어진 상태에서 Cu₂S

층위에 (+)전극용 grid를 형성시켜야 한다. Cu₂S층에 grid를 형성하는 방법중 주로 사용하는 방법은 역시 Ag, Au 등을 진공증착으로 형성하는 방법과 silver paste를 사용하여 Cu선이나 금속 foil을 접착시키는 방법이 있다. 본실험에서는 Ag과 In을 차례로 진공증착하여 grid를 형성시키는 방법과 Ag를 증착한후 In을 점접촉시켜 ITO glass를 덧씌우는 방법을 병행하여 시도하였다. Ag와 In으로 grid까지 형성시켜 완성된 태양전지의 수명을 지속시키기 위해 표면보호막을 씌우는 것도 필수적이다. 본실험에서는 온도에 강하고 열에 의한 신장과 수축이 비교적 적은 투명 수지(DURO & MASTER MEND EPOXY, QM-50)를 사용하였다.

2.2 측정

Spray에 의해 형성된 CdS박막에 대한 표면 상태를 조사하기 위해 Scanning Electron Microscope(SEM: AKA-SI BEAM TECH. CORP. SX-40)을 이용하였으며 X-ray 회절장치(Rigaku Geigerflex, Japan)를 통하여 결정구조를 확인하였다. 박막의 광학적 특성은 Fig. 2과 같이 광흡수 스펙트럼 측정장치를 통해 조사하였다[24]. 광흡수 특성은 sample을 열전도가 좋은 구리판에 cry-con으로 부착하고 cryogenerator(Air Products CSA-202B)의 cold finger에 장치한 다음 650W Halogen lamp의 광을 monochromator(Spex, f=50 cm)를 통해 분광된 단색광을 CdS박막에 수직으로 쬐인 다음 투과한 빛을 PMT (HAMAMATSV R943-02, Japan)와 Ge-detector로 검출하고 voltage input Module(DM103M, SPEX)과 datamate(DM1B, SPEC)를 거쳐 DMP-40 series digital plotter(Houston Instrument)로 기록하여 측정하였다. 이때 측정파장영역은 450 nm부터 550 nm까지로 하였다.

Fig. 3은 광전도도 측정장치이다[24]. 광전도도측정은 광흡수측정시 사용한 동일한 방법으로 cryogenerator의 cold finger에 sample을 부착하고 단색광을 쬐었을때 광전류의 변화를 picoammeter(Keithley, 480)를 거쳐 recorder(LR400, Yokogawa)로 기록하여 측정하였다. 측정시 시편온도는 13K, 150K, 293K로 각각 고정하였으며 300~800 nm의 파장영역에서 측정하였다.

V_{oc} , I_{sc} 및 효율과 fill factor(F.F)측정을 위한 회로가 Fig. 4와 같다. 이때 air mass2(AM2, 75 mW/cm²) 조건을 만들기위해 lamp의 분광특성이 확인[25]된 120V/650W의 Halogen lamp를 사용한 solar simulator를 제작하여 solar meter(Texashouston Mod. 776)로 거리를 calibration하

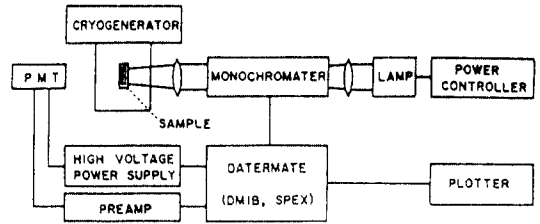


Fig. 2. Experimental apparatus for the optical absorption measurements.

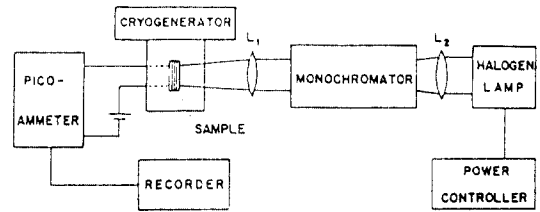


Fig. 3. Experimental apparatus for the photoconductivity measurements.

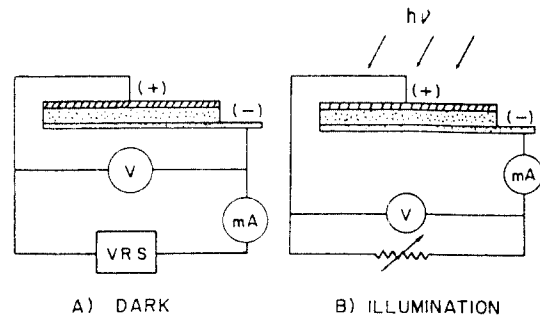


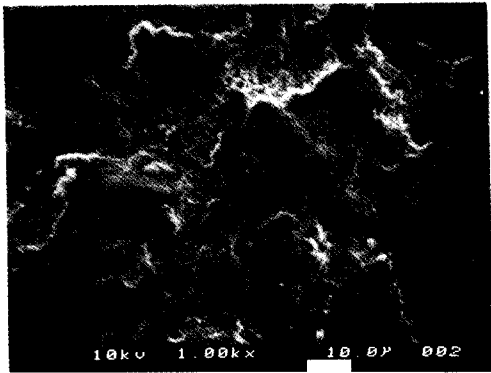
Fig. 4. Block diagram for I-V characteristics measurement.

였다. 전류전압계로는 Keithley 610B Electrometer와 Keithley 155 Microvoltmeter를 사용하였다.

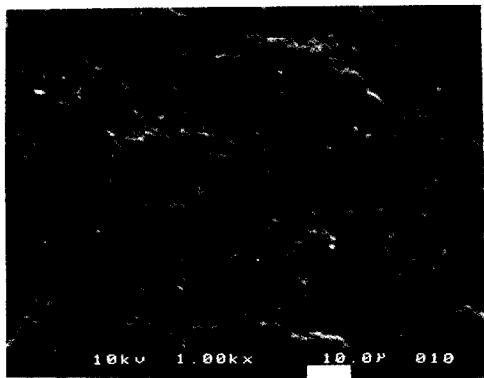
3. 실험결과 및 고찰

Fig. 5는 SEM을 이용한 CdS층의 표면으로 (a)는 표면을 처리 하기 전의 상태이고, (b)는 50% HCl로 etching한 후 mechanical polishing한 sample의 표면이다. 그림에서 보는 바와 같이 표면처리를 한 sample이 더 균일함을 확인할 수 있었다.

Fig. 6은 300°C의 온도에서 spray한후 350°C에서 10시간 이상 annealing한 CdS sample의 x-ray 회절무늬이다. 이 회절무늬를 JCPDS(6-0314)의 data와 비교한 결과



(a)



(b)

Fig. 5. SEM photograph of a CdS surface.

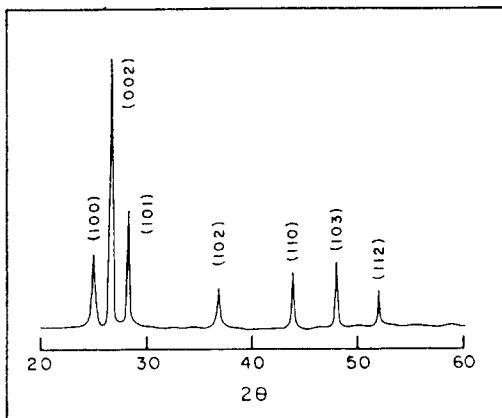


Fig. 6. X-ray diffraction pattern of a sprayed polycrystalline CdS film.

hexagonal 구조를 가짐을 확인하였다. 이때 (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112)에서 뚜렷한 회절선이 나

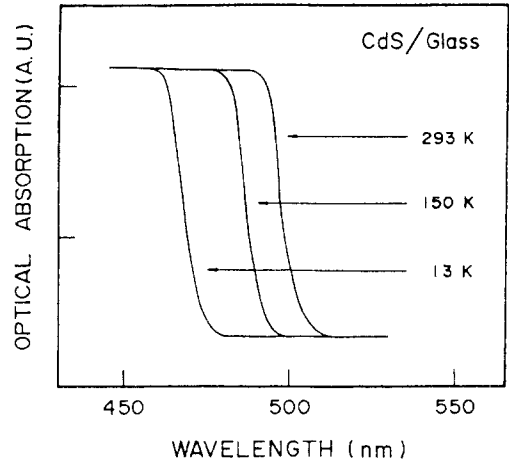


Fig. 7. Optical absorption spectra of a sprayed polycrystalline CdS film in the wavelength in 450 to 550 nm.

타났다. 여기서 spray 시 기판의 온도를 250°C 부터 370°C까지 변화시켰을 때의 온도에 따라 회절무늬의 세기에 다소 차이는 있었지만, 전술한 바와 같이 270°C 이하와 330°C 이상의 온도에서는 ITO 기판에 양질의 CdS 층을 얻을 수 없었기 때문에 본 실험에서는 spray 시 기판의 온도는 300°C, annealing 온도는 350°C를 전후로한 온도 영역에서 x-ray 회절 무늬를 얻었다.

Fig. 7은 유리위에 형성된 CdS박막의 특성을 알아보기 위해 흡수단(absorption edge)영역에서 온도변화에 따라 측정된 광흡수 스펙트럼이다. 그림에서 보여 주듯이 흡수단 영역에서 흡수계수가 급격히 증가하고 또한 sample의 온도가 감소함에 따라 흡수단이 단파장쪽으로 이동하고 있다. CdS 반도체의 직접 전이형 에너지 간격(E_g)은 다음식으로 구할수 있다[26].

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \tag{3}$$

여기서 α 는 광흡수계수, $h\nu$ 는 입사광의 에너지, A는 상수이다. CdS박막의 광학적 에너지 간격을 구하기 위해 흡수단 영역에서 광흡수 계수 α 를 구하여 $(\alpha \cdot h\nu)^2$ 과 $h\nu$ 의 관계를 나타낸 것이 Fig. 8이다. 이 때 외삽법으로 $(\alpha \cdot h\nu)^2 = 0$ 인 점을 구하면 (3)식에 의해 에너지 간격이 결정된다. 이렇게 하여 얻어진 결과가 13K에서 2.574eV, 150K에서 2.505eV, 293K에서 2.436eV이다. 즉 sample의 온도가 증가함에 따라 에너지 간격이 작아짐을 알 수 있으며 상온에서 CdS의 에너지 간격이 2.42eV이므로 잘 성장되었다고 생각된다. 13K에서 293K 범위에서 band

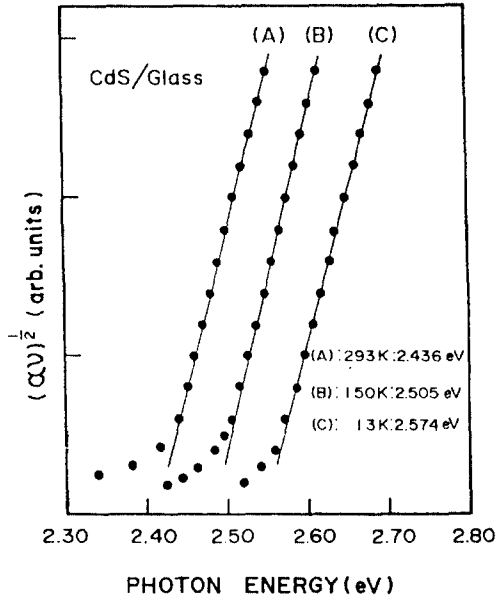


Fig. 8. $(\alpha V)^{1/2}$ versus photon energy(eV) of a sprayed CdS film.

gap의 온도계수는 $-4.93 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$ 로 이미 보고된 값들과 거의 일치함을 확인하였다[27]. 아울러 Fig. 9는 광흡수를 측정된 시료들에 대하여 흡수단과 비교해보기 위해 광전류를 측정된 것으로 보고된 결과 [28]와 잘 일치하였다.

Cu₂S층은 CdS와의 junction을 형성하여 기전력을 형성하는데 가장 중요한 요인중의 하나이다. Cu₂S층을 형성하기전 etching 과정을 거쳐 CdS표면처리를 잘해야 한다. 이때 etching 할때 CdS층의 pin hole로 인해 ITO (-)전극과의 단락에 주의를 해야한다. 특히 넓은 면적으로 단일 cell을 만들 경우 전체면이 균일하지 않으면 Cu₂S층과 단락이 되고 더 나아가 (+)전극과의 단락으로 인해 기전력이 급격히 떨어지는 요인이 된다. K.H. Norian 등[29]이 구리,황동 기관위에 진공증착에 의한 Cu₂S/CdS 태양전지를 제작하여 p-n junction에서의 결함, grain의 크기, dislocation 등이 기전력에 미치는 영향을 밝힌 바 있다. 본실험에서는 CdS spray 용액을 2,000 ml로 했을 때 etching과 표면처리 후 Cu₂S층을 형성하였을 때 가장 양호한 기전력을 얻을 수 있었다. Cu₂S층의 형성은 전술한 바와 같이 80~90°C로 가열한 CuCl 용액을 판거즈에 묻혀 150~200°C로 가열한 CdS기관위에 압착시켰다. 이때 CuCl용액의 반응시간에 따라 기전력의 기복이 심하게 나타났으며 기관의 온도가 너무

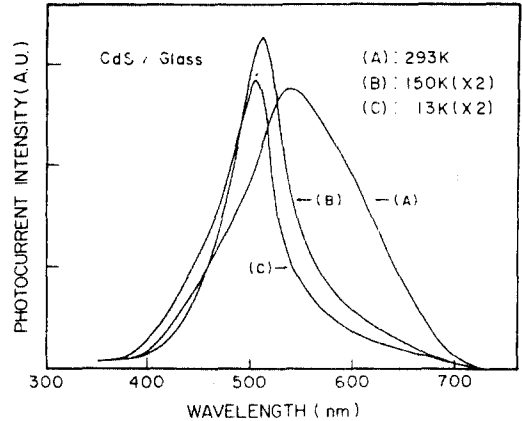


Fig. 9. Photocurrent spectra of a sprayed CdS film.

높으면 용액과의 온도차로 인해 유리기관이 쉽게 깨어 지기도 했다. 본 실험에서는 3~5초 정도로 판거즈를 압착한 후 곧 바로 표면의 CuCl용액을 마른 거즈로 닦아 내고 증류수로 세척하였다. 이때 반응시간을 잘 조절하여 진한 갈색으로 변하기 직전에 반응을 멈추었을 때가 가장 좋은 효율의 I-V 특성을 얻을 수 있었다[30].

Cu₂S와 CdS층이 p-n junction이 되어 태양전지로서의 기전력이 발생하면 grid를 통하여 전류를 최대한 포획하여야 한다. 물론 여기서 grid는 Cu₂S층과 (+)전극을 효과적으로 ohmic contact를 시켜 접촉저항을 최소화하여 기전력의 극대화를 꾀하여야 한다. 본실험실에서는 Ag과 In를 진공증착방법으로 주로 grid를 형성하였다. 이때 grid의 폭은 1 mm로 했으며 이웃 grid와의 간격은 7 mm로 하였다. 한편 grid를 완성한 후에는 투명 epoxy수지로 보호막을 만들었다. 이때 투명 epoxy수지 대신 Ag이 증착된 grid위에 In을 point 접촉한 후 ITO glass를 덮어 씌우는 방법도 시도하였다.

넓은 면적의 cell에 대한 I-V특성 곡선을 통해 그 특성을 조사한 결과 대략 $10 \times 10 \text{ cm}^2$ 크기의 면적의 경우 V_{oc} 는 0.38~0.42V, I_{sc} 는 400~600mA, fill factor 0.4~0.5로 그 효율이 1.5~2.0%였으며 넓은 면적을 1 cm^2 의 면적으로 절단하여 측정된 결과는 Fig. 10과 같이 $V_{oc} = 0.43V$, $I_{sc} = 10.5mA$, fill factor 5.2로 최대 3.15%의 효율을 얻었다. 여기에서 면적이 넓어지면서 Cu₂S층의 균일도가 떨어짐은 grid 형성과정에서 부분적으로 ohmic contact에 문제가 있음을 알 수 있었으며 이러한 요인들로 인해 V_{oc} 에는 그다지 큰 변화가 없었으나 면적이 넓어질수록 I_{sc} 의 값이 면적에 비례하여 계속 증가하지를

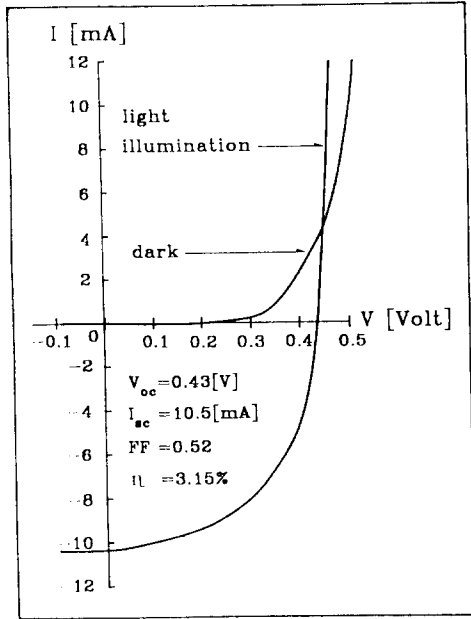


Fig. 10. I-V characteristics.

않았고 포화되었다. 이러한 원인이 fill factor의 값을 아울러 현저히 줄어들게 하였음을 알 수 있었다. 이는 전체 공정에서 단계적인 과정이 효율에 영향을 줄 뿐 아니라 상호과정에서도 효율을 떨어지게 하는 요인들이 내재해 있음을 알 수 있었다.

4. 결 론

Cu₂S/CdS 태양전지 제작시 spray의 온도 조건을 비롯하여 전체 제작과정마다 태양전지의 효율을 증대시키는데 중요한 요인이 됨을 알 수 있었다. 특히 (-)전극과의 Ohmic contact를 위한 spray 조건, spray과정에서 CdS 자체가 갖는 특성, Cu₂S층과의 상호 관계 및 Cu₂S층과 (+)전극과의 관계 등도 효율에 큰 영향을 끼침을 발견했다. 본 실험에서 CdS형성시 기판 온도를 300°C로 했을 때 1 cm²의 면적에서 최고 3.15%의 효율을 얻었으며 앞으로 효율 증대를 위한 계속적인 연구가 요망된다. 본 논문은 spray 방법으로 넓은 면적의 Cu₂S/CdS 태양전지의 전반적인 과정을 수행하는데 주안점을 두어 효율에 앞서 공정의 단순화를 꾀할수 있는 방법과 문제점제시등에 주안점을 두어 앞으로 구체적인 연구수행의 과제를 두고자 하였다.

감사의 글

이 논문은 1994년도 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. D. C. Reynolds, G. Leies, L. L. Antes and R. E. Marburger, Phys Rev. **96**, 533 (1954).
2. A. E. Carlson, WADC Tech. Rpts. Clevite Corp, 56 (1956).
3. F. Cardon, W. P. Gomes and W. Dekeyser, Photovoltaic and Photoelectrochemical Solar Energy Conversion, Plenum Press, New York, 117 (1981).
4. A. M. Barnett, W. E. Davaney, G. M. Storti and J. D. Meakin, IEEE Trans. on Electron Devices ED-26, 205 (1979).
5. J. Britt and C. Ferekides, Appl. Phys. Lett. **62**(22), 2851 (1993).
6. S. A. AL Kuhaimi and S. Bahammam, Jpn. J. Appl. Phys. **29**, 1499 (1990).
7. L. Stolt, J. Hedstron, J. Kessler, M. Ruckh, K. -O. Velthaus and H. -W. Schock, Appl. Phys. Lett. **62**(6), 597 (1993).
8. S. I. Radautsan, E. V. Russu, M. B. Kohanyuk, D. S. Strebkov, L. V. Gorchiak and A. D. Kitoroaga, Solar Energy Materials **11**, 329 (1984).
9. G. J. Russell and J. Woods, J. Cryst. Growth **46**, 323 (1979).
10. A. Smith, J. Vac. Sci. Tech. **15**, 353 (1978).
11. Y. Shin, D. Yang, T. Jeong, H. Shin, K. Rheu, T. Kim, S. Kang, P. Yn, K. Hang and Y. Choi, New Phys. **30**, 376 (1980).
12. K. Muravyera, I. Kalinkinm, V. Aleakovsky and I. Anikin, Thin Solids Films **10**, 355 (1972).
13. H. Matsumoto, A. Nakano, Y. Komatsu, H. Uda, K. Kuribayashi and S. Ikegami, Jpn. J. Appl. Phy. **22**, 269 (1983).
14. H. Uda, S. Ikegami and H. Sonomura, Jpn. J. Appl. Phys. **29**, 30 (1990).
15. H. P. Maruska, A. K. Ghosh, A. Rose and T. Feng, Appl. Phys. Lett. **36**, 381(1980).
16. S. Yamaga, A. Yoshikowa and H. Kasui, Jpn. J. Appl. Phys. **26**, 1002 (1987).
17. O. deMelo, L. Hernandez, O. Zelaya-Angel, R. Lozada-Morales, M. Becerril and E. Vasco, Appl. Phys. Lett. **65**, 1278 (1994).
18. Yale. Y. Ma and Richard H. Bube, J. Electrochem.

- Soc. **124**, 1430 (1977).
19. R. B. Hall, R. W. Birkmire, E. Eser, T. L. Hench and J. D. Meakin, Proc. 14th IEEE Photovoltaic Specialists Conf., 706 (1980).
 20. L. R. Shiozawa, G. A. Sullivan and F. Augustine, 7th IEEE Photovoltaic Specialists Conf. 39 (1968).
 21. A. E. Van Aerschot, J. J. Caport, K. H. David, M. Fabbri, K. H. Heffels, J. J. Loferski and K. K. Reinhartz, Proc. 7th IEEE Photovoltaic Specialists Conf. 22 (1968).
 22. D. Cha, M. S. Thesis, Sogang University (1982).
 23. M. Perotin, J. Bougnot, J. Marucchi, O. Maris, R. Dares, C. Grill, M. Savelli, Proc. 14th IEEE Photovoltaic Specialists Conf., 712 (1980).
 24. C. Yoon, B. Kim, D. Cha, J. Korean Vacuum Society Vol. 2, 220 (1993).
 25. B. Kim, Ph D Thesis, Jeonbuk Nayl University (1989).
 26. J. J. Pankove, Optical Processes in Semiconductors, Dover Publishing Co., NewYork, 36 (1971).
 27. W. Lee, I. Choi, J. Kim and E. Lee, New Physics Vol. **31**, 315 (1991).
 28. K. Hong, S. Lee, S. You, J. Moon, Y. Shin, T. Jeong, H. Shin and K. Rheu, New Physics Vol. **33**, 111 (1993).
 29. K. H. Norian and J. W. Edington, Proc. 14th IEEE Photovoltaic Specialists Conf., 700 (1980).
 30. M. Savelli, H. Luquet, J. Bougnot, M. Perotin, C. Gril and J. Marucchi, Proc. 15 IEEE Photovoltaic Specialists Conf., 767 (1981).