

紫色光에 敏感한 $\text{SnO}_2\text{-SiO}_2\text{-Si(n-p)}$ 型 光電池의 電氣的光學的特性

(Electrical and Optical Properties of Violet-Sensitive $\text{SnO}_2\text{-SiO}_2\text{-Si(n-p)}$ Type Photocell)

李 熙 溶* · 金 有 信**

(Lee, Hee Yong and Kim, Yoo Shin)

要 約

紫色光에 敏感한 太陽電池研究의 一環으로 우선 이러한 性質을 띤 光電池를 얻게 되었다. 이 光電池는 $\text{SnO}_2\text{-SiO}_2\text{-SiMOS}$ 와 Si n-p 同質接합이 結合된 構造로 되어 있다. 光電出力(0.25V, 150 μA)이 적어서 太陽電池用은 못되지만 Si p-n 同質接합으로 된 太陽電池에 比해서 分光感도가 紫外線帶쪽으로 移動되어 있고 switching 速度도 상당히 큰 고로 從來의 Si 光電池보다 더 많은 새로운 用途를 찾아낼 수 있을 것으로 期待되고 있다.

Abstract

We have obtained a violet-sensitive photocell as a part of the developing project on such type of solar cell. The photocell has the structure of $\text{SnO}_2\text{-SiO}_2\text{-Si}$ MOS coupled on Si n-p homojunction. It is not relevant to use as a solar cell because of its small photovoltaic power (0.25V, 150 μA), however, since the spectral response of the cell is shifted toward the violet band region and its switching speed is fairly high in comparison with those of the Si p-n homojunction type solar cell, it is expected that we will be able to find more novel utilities than the ordinary silicon photocell.

1. 序 論

紫外線에서 赤外線까지의 넓은 光帶域에 對해서 좋은 分光感도를 가지며 光變換效率도 좋은 太陽電池를 解決하고자 많은 研究者[1-2]들이 研究하여 왔다. Si 보다 큰 energy gap을 가지며 Si 와의 異質接合(heterojunction)에서 W-N(Wide to Narrow energy gap) 효과를 나타내는 여러가지 化合物半導體를 利用해서 상당히 넓은 分光感도를 가지는 몇種類의 太陽電池를 開發한 바 있으며 理論上으로는 좋은 出力을 내는 太陽電池를 實現시킬 可望이 있으나 製造技術上的 隘路 때문에 아직은 研究途上에 있다.

本研究은 위의 같은 問題를 解決하는 研究의 一環으로

로서 太陽電池用은 될 수 없지만 一種의 檢出器로서 短波長帶인 紫外線쪽에 더 敏感한 적은 出力(0.25V, 150 μA)의 光電池를 새로운 方法으로 만들었기에 여기에 紹介기로 한다. 이 光電池의 構造는 W-N 효과를 가지는 $\text{SnO}_2\text{-Si n-n}$ 異質接합을 Si 基板위에 形成시킬 때 그 사이에 SiO_2 의 얇은 膜이 介在되었으며 또한 同時에 Si 基板의 表面層속에 Si n-p 同質接合(homojunction)을 形成시킨 $\text{SnO}_2\text{-SiO}_2\text{-Si}$ MOS와 Si n-p 同質接합이 붙어있는 構造로 되어 있다.

多結晶 SnO_2 膜의 電氣的 및 光學的特性은 自由擔體의 濃도가 $7 \times 10^{18} \sim 1.7 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 인 n型的 縮退半導體이며 그 禁止帶의 幅은 3.5eV라고 말하고 있다[3]. SnO_2 膜의 導電도는 絶緣體와 金屬사이의 넓은 變化도를 가지며 Nesa glass와 같은 spray法에 依한 膜에서는 約1%의 Sb를 dope시킬 때가 가장 導電도가 크고 蒸着 其他 方法에 依한 膜에서는 Sn의 化學量論的組成比上的 過剩狀態(stoichiometric excess)가 큰 導電

* 正會員 韓國原子力研究所

** 正會員 " "

Korea Atomic Energy Research Institute, Seoul
授受日字: 1977年 2月 4日

도를 나타낸다고 하며[4] 이러한 SnO₂는 一種의 n型 半金屬(semi-metal)의 性質을 띠고 있다.

여러 研究者[5-6]들이 Si基板위에 SnO₂膜을 形成시킨 方法은 Sn膜의 酸化法, spray法, CVD(chemical vapor deposition)法, SnO₂粉末蒸着法等인데 여기에서는 熱分解에 依해서 SnO₂와 P를 p型的 Si基板위에 蒸着시키고 이것을 GDH-Implanter 속에서 處理하여 P를 Si基板表面層속에 注入시켰으며 그 위에 SnO₂膜을 固着시켰는데 이러한 形成途中에 SnO₂와 Si사이에 얇은 SiO₂膜이 形成되었다.

2. 實驗過程

2. GDH-Implanter의 概要

本著者中の 한사람(李)이 開發한 바 있는 GDH(Gas Discharge and Heating)-Implanter의 構造는 그림 1에 表示된 바와 같다.

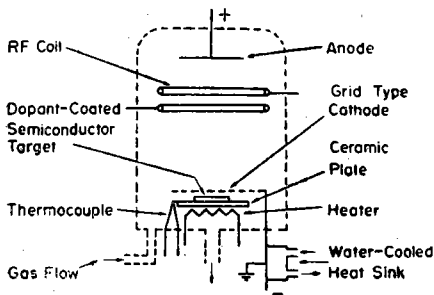
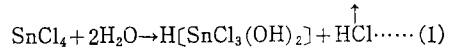


그림 1 GDH-Implanter의 構造圖

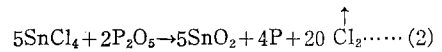
注入子(dopant)가 蒸着된 Si基板이 格子型陰極의 바로 밑에 놓여져 있고 그 基板이 豫備加熱되고 있는 동안 argon gas의 重이온으로 基板을 衝擊하게 되어 있다. 1Kev정도의 低加速에너지下에서는 陰極까지 加速될 동안에 中性化되는 重이온이 많으며 또한 陰極의 格子를 通過하면서 中性化되는 重이온도 많다. 이렇게 加速된 中性重이온들이 Si基板위의 注入子層을 衝擊하기 때문에 nuclear stopping power가 거의 作用하지 않게 되어 注入子層의 原子들을 Si基板의 얇은 表面層속에 쉽게 注入시키게 되며 또한 주로 中性低速重이온의 Si基板表面衝擊으로 일어나는 一種의 低溫熱擴散過程으로 表面層에 注入된 注入子の 原子들을 더 깊게 注入시키게 된다. 그리고 注入子層膜이 蒸着되어 있는 Si基板과 格子型陰極은 500°C內外로 加熱되고 있는 故로 이러한 物質들의 sputtering은 거의 일어나지 않으며 注入子層原子들의 注入作用이 顯著해진다. 本裝置의 詳細한 內容은 他論文[7]에 發表될 것이다.

2.2 SnO₂-SiO₂-Si (n-p)型 構造의 形成過程

SnCl₄(液體)와 P₂O₅를 1:3의 重量比로 混合하여 paste를 만든다. 이 두 物質은 매우 吸濕을 잘하며 특히 SnCl₄는 室溫에서 濕氣와 作用하여[8]



(1)과 같은 反應으로 刺戟性인 鹽化水素瓦斯를 發散하는 故로 heater와 dryer를 使用해서 乾燥된 空氣下에서 paste를 만들어야 한다. 이것을 眞空蒸着裝置內의 boat속에 담아두며 그 뒷쪽에 p型的 Si基板을 매달아 둔다. 眞空속에서 boat를 加熱하면 熱分解를 일어 켜 다음과 같이 變化하며



鹽素氣體는 除去되고 SnO₂와 P는 蒸發되어 Si基板 위에 이 兩者가 混合된 注入子層被膜을 形成시키게 된다.

蒸着된 Si基板을 GDH-Implanter속에서 處理하면 混合被膜속의 P는 p型 Si基板속에 注入되어 n-p 同質接合을 形成시키며 SnO₂는 그위에 남아서 固着되는데 이때 粒子衝擊때문에 SnO₂의 一部分이 分解되고 Si基板이 加熱되고 있는 故로 Si基板의 表面에 얇은 SiO₂膜이 形成되어 介在되게 된다. 이때의 GDH-Implanter에 依한 注入條件은 表 1에 나타나 있다.

表 1 Implanting Conditions for Obtaining the Sample (a)

Vdc (V)	Icur (mA)	Tsub (°C)	timp (min)	Tann (°C)	tann (min)	THc (Å)
1,000	30	500	10	700	5	300

Vdc: dc voltage, Icur: dc ion current
 Tsub: preheated substrate temperature
 timp: implanting time
 Tann: annealing temperature
 tann: annealing time
 THc: coated thickness of SnO₂+P

2.3 光電池의 製造

p型 Si基板위에 위와 같은 構造를 形成시키기 前에 素子表面의 安定化(passivation)를 얻기 爲하여 metal mask를 使用해서 Si基板의 edge surface위에 SiO₂被膜을 形成시키고 Si基板의 裏面에는 Ni을 眞空蒸着시켰다. SiO₂被膜은 SiO를 低眞空雰圍氣속에서 蒸發시켜 만들었으며 Ni被膜은 Ni₂O₃에나 重量比로 約 20%의 Al粉을 還元劑로 混合하여 이것을 熱分解시켜 만들었다. SiO₂와 Ni이 그 表裏에 各各분은 Si基板의 表面쪽에 亦是 metal mask를 使用해서 II-(2)의 過程을 施

行하였다. SnO₂의 強한 膜 위에는 電極附着이 어려우며 잘 離脫되는 故로 sputtering 方法으로 Au膜을 形成시키고 그 위에 Au-Cu合金을 蒸着시켰다. 裏面의 Ni膜 위에는 solder를 蒸着시켰다. 두 電極에의 導線連結은 150°C 內外에 녹는 低溫用 solder에 依하였다. 素子の 全表面에는 thinner에 稀釋된 epoxy(#1,500)를 coating시켰으며 組立된 素子の 斷面圖는 그림 2와 같다.

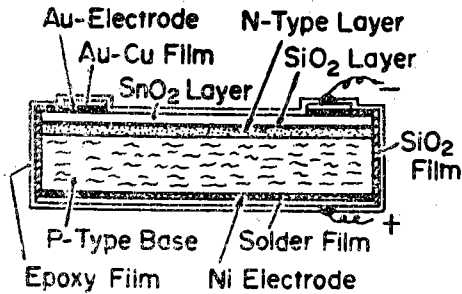


그림 2 SnO₂-SiO₂-Si (n-p)型 光電池의 斷面圖

2.4 特性測定方法

I-V特性은 Tektronix Type 575 Transistor Curve Tracer에 依해서 測定하였으며 C-V特性은 f=1MHz인 Boonton Capacitance-Inductance Meter Model 71A에 依하여 C對V가 自動的으로 記錄되었다. 分光感度特性은 Beckmann DK-2A Recording Spectrophotometer 및 Keithly 610C Electrometer에 依해서 測定하였다. Switching特性은 그림 8의 回路를 使用하고 Tektronix Type 115 Pulse Generator 및 同社製 Type 551 Dual-Beam Oscilloscope에 依해서 測定하였다. 그리고 모든 測定은 室溫에서 行하였다.

3. 結果 및 檢討

3.1 I-V特性 및 C-V特性

SnO₂-SiO₂-Si MOS와 Si n-p接合과의 結合으로 된 構造의 I-V 및 C-V特性을 爲始한 其他特性을 調査하기 爲하여 이 構造로 된 光電池의 試料(試料(a))와 從前에 우리가 GDH-Implanter로 만든 Si太陽電池의 試料(試料(b))를 比較하여 調査하였다. 먼저 I-V特性에서는 그림 3에서 보는 바와 같이 試料(b)의 forward特性은 rise되기 前의 平擔部分과 指數函數의 變化인 變曲點部分을 除外하면 거의 直線의 으로 rise되어 있는 故로 電流의 增加率이 크며 平擔部分의 길이如何는 他論文[9]에서 詳論된 바와 같이 少數擔體의 擴散距離, 그 平均壽命 및 擴散電位等에 關係된다. 試料(a)의 forward特性은 平擔部分이 거의 없이 全體의 으로 指數

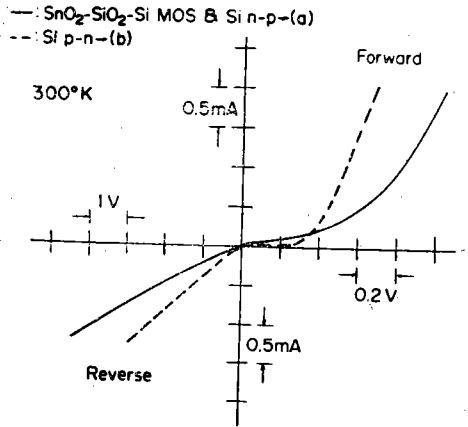


그림 3 試料(a) 및 試料(b)의 I-V特性
接合面積(a) : 0.50cm² (b) : 0.48cm²

函數의인 slow rise로서 電壓增加에 對한 電流의 增加率이 매우 적다. 이러한 特性은 多數擔體만 關與되는 Schottky barrier型의 異質接合 사이에 SiO₂의 얽은 膜이 介在된 MOS構造가 Si n-p同質接合위에 追加된 으로서 擔體에 對한 barrier役割을 하기 때문에 생긴 것이다. 試料(a)의 reverse特性에서 逆方向電流가 試料(b)때보다 약간 적은 것은 SiO₂膜의 存在때문이다. 이 barrier를 通하는 tunneling現象은 3-3.3에서 詳論키로 한다. 두 試料가 낮은 逆電壓에서 比較的 큰 I를 갖는 理由는 point contact가 아닌 完成된 素子라는 點, microplasma[10]發生은 없지만 光電素子인 故로 同質接合의 깊이가 매우 얕다는 點, 좋은 abrupt junction인 同質接合이 못되는 點等에 있을 것이다.

다음에는 두 見本の C-V特性을 알아보기로 한다. 이 測定때는 裝置의 性質上 接合容量이 1,000PF 以內라야 하기 때문에 試料(a) 및 (b)의 各一端을 적게 切斷해서 使用하였다. 그림 4는 試料(b)의 C-V特性을 나타내고 있다.

이것은 C對V로 自動的으로 記錄된 curve上에 多數點을 mark하고 그 data를 計算하여 C²對V로 다시 plot한 것이다. 接合容量은 異質接合때나 同質接合때나 C²이 V_d-V에 反比例하는 故로 (V_d-V) = A/C²로 表示된다. 여기서 V_d는 擴散電位이며 V는 印加電壓이다. 後記하다시피 다만 MOS때는 위와같은 比例關係가 成立되지 않는다. 그림 4에서 보는 바와 같이 試料(b)의 V_d는 0.51eV로 나타나 있다. 그림 5는 試料(a)의 C-V特性을 나타내고 있다. 이것은 C對V로 自動的으로 記錄된 curve 그대로 다시 그린 것이다. 이 curve는 C²對V로 고쳐 그려 보아도 直線的인 比例關係는

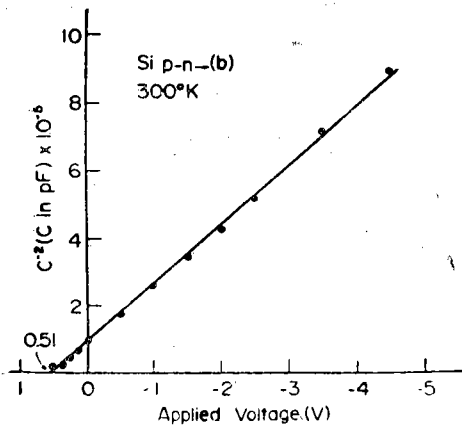


그림 4 試料(b)의 C-V特性
接合面積 : 2.3mm²

成立될 수 없는 形態이다.

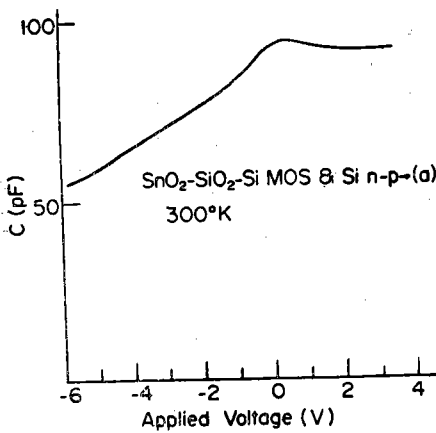


그림 5 試料(a)의 C-V特性
接合面積 : 2.5mm²

이 curve는 Iwata[11]에 依해서 實測된 바 있는 한 MOS다이오드의 C-V特性和 거의 同一한 形態이다. 이 點에서 볼때 Si表面에 SiO₂의 얇은 膜이 形成되어 있는 것을 잘 알 수 있다. 이 測定때 MOS바로 밑에 있는 同質接合의 接合容量(C₂)도 關與되었을 것이지만 두 容量이 直列接續으로 되어 있으며 同質接合쪽의 容量(C₁)이 몇배로 큰고로 $\frac{1}{C} = \frac{C_2 + C_1}{C_1 C_2}$ 에서 생각하면 C₂ >> C₁인 고로 C는 C₁쪽의 影響만 나타내게 되어 그림 5는 C₂의 效果를 거의 받지 않는 結果라고 解釋된다. 위와같은 curve形態는 MOS에서 얻어진 以上

이때의 V_d는 無意味하며 따라서 얻지 못하였다.

3.2 SnO₂-SiO₂-Si(n-p)型 構造의 energy band profile

試料(a)의 全接合構造에 關한 energy band structure를 되도록 正確하게 밝히자면 SnO₂와 Si 두物質의 各各의 函數와 electron affinity, SiO₂膜의 物性的性質, SiO₂膜이 매우 얇을 때의 위의 두物質의 異質接合에 對한 electro-reflectance spectra[12]등을 알아야 하기 때문에 問題가 어려워진다. Si쪽은 여러가지가 잘 알려져 있지만 SnO₂쪽은 아직 研究途上에 있기 때문에 不明한 點들이 있으나 Grove와 Williams의 論文들[13-14]을 參考하여 그림 6과 같은 energy band profile을 表示하였다.

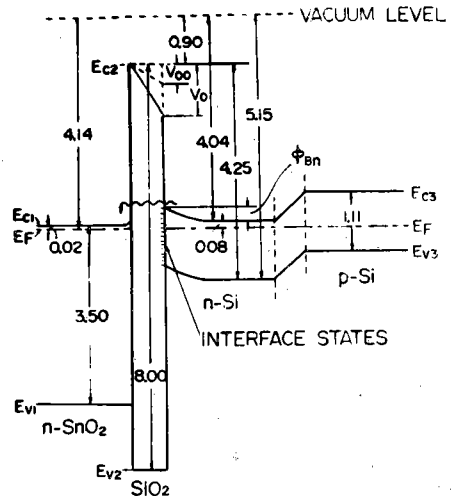


그림 6 試料(a)의 energy band profile

金屬과 n型半導體를 異質接合으로 結附시킨 Schottky barrier 다이오드에 있어서 金屬의 函數를 φ_m라 하고 半導體의 그것을 φ_s라 할 때 φ_m > φ_s일 경우에는 電子가 金屬쪽으로 흘러가서 金屬表面을 負로 帶電시키고 半導體表面에는 正으로 이온화된 空間電荷層이 생겨서 電氣二重層을 形成하게 된다. 이때문에 半導體表面層內部的 energy準位는 φ_m - φ_s만큼 低下하게 되어 半導體表面에는 電位를 가지는 障壁이 생긴다. 이때 半導體쪽에서 본 障壁의 높이는 φ_m - φ_s이고 金屬쪽에서 본 그것은 φ_m - χ_s인데 χ_s는 半導體의 electron affinity(Si때는 4.04eV)이다. φ_m - φ_s = eV_d라 할 때 V_d는 擴散電位이며 異質接合의 depletion region에 걸리는 靜電位인 고로 障壁의 spike의 높이에 該當한다. 本研究에서는 위의 金屬이 SnO₂에 該當하고 半導體가 Si인 경우인데 中間에 介在物이 있기 때문에 그性質이 多少 달라진다. 介在層의 두께가 atomic dimension

의 範圍인 4乃至 5Å 以內일 때는 이 層이 電子들에 對해서 透明하기 때문에 Schottky barrier型의 異質接合으로 看做할 수가 있다. 그러나 이 以上の 두께일 때는 電子들이 tunneling을 통해서 움직이기 때문에 問題가 더 複雜하게 된다. 本研究에서는 試料(a)의 C-V特性에서 MOS性質이 나타났기 때문에 SiO₂膜의 두께는 알 수 없으나 數Å 以上の SiO₂膜이 介在된 경우를 取扱하였다.

이러한 경우에는 SiO₂膜의 兩쪽에 電氣分極을 發生시키게 되는데 특히 Si側에서는 Si의 格子위에 SiO₂가 成長될 때 格子定數의 差때문에 epitaxy를 이룰 수 없고 또한 SiO₂膜은 多結晶 또는 非結晶狀態가 되기 쉽기 때문에 misfit dislocation의 密度가 커져서 나중에 素子內의 再結合中心(recombination center)들이 되는 局部準位群을 이루게 되며 이것이 또한 電荷를 가지게 되는 界面狀態[15](interface state)의 群을 形成하게 된다. 이때의 電荷는 net陽電荷로서 介在膜이 없는 異質接合때에 比해서 SnO₂와 Si와의 函數差에서 생기는 電氣分極에 依한 電荷를 減한 電荷量이 되기 때문에 spike의 높이(ϕ_{Bn})가 多少낮아진 셈이다[16], 여기에서는 SiO₂의 두께를 알 수 없고 計算이 複雜하기 때문에 ϕ_{Bn} 의 값은 省略하였다. SnO₂와 SiO₂와의 界面은 兩쪽이 多結晶이라 別問題가 없고 電氣分極에 依한 약간의 電荷가 存在한다.

零바이어스에서는 SiO₂膜이 介在되어 있어도 어떤 時間이 지나면 SnO₂側과 Si側의 Fermi準位가 同一하게 되는고로 眞空準位에 對한 두 物質의 導電帶端의 位置는 Schottky barrier때와 같은 取扱이 可能하게 되며 그림 6에서와 같이 表示할 수 있다. Si側은 p型 基板을 使用했으며 本構造가 形成될 때 P가 상당히 많이 注入되어 n型層을 이루고 있다. 이때의 n層의 表面濃度 N_d 는 SnO₂와 SiO₂의 두 膜을 除去시키고 測定한 結果 8×10^{17} atoms/cc(0.04 Ω -cm)였던고로 Fermi準位는 E_f 와 N_d 와의 關係式에서 計算하여 導電帶端일 0.08eV에 있다고 決定되었다. SnO₂側의 Fermi準位는 大概 0.02eV로 알려져 있으며 常溫에서 거의 縮退狀態에 있다. SiO₂의 energy gap은 8.0eV이며 E_{c2} 는 眞空準位일 0.9eV에 있다[14]. V_{00} 는 零바이어스때 SiO₂膜의 兩面に 걸리는 靜電位에 依한 E_{c2} 의 Si側의 低下分이며 V_0 는 Si側이 陽으로 바이어스될 때의 E_{c2} 의 Si側의 低下分이다.

여기에서 SnO₂의 函數는 作圖上的 길이 比例로 얻은 數字인데 他條件變化에 따라 多少 달라지겠지만 大體로 4.20eV內外라고 생각된다.

3.3 分光感度特性

試料(a)의 分光感度特性을 試料(b)의 그것과 比較하여 그림 7에 表示하였다.

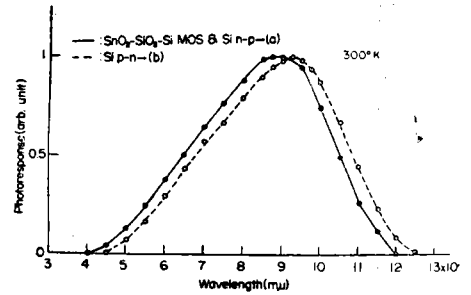


그림 7 試料(a) 및 (b). 分光感度特性

두 試料의 光起電力의 크기가 다르기 때문에 작은 쪽인 試料(a)에서 얻은 最大値를 試料(b)의 그것과 同一하게 두고 (a)쪽 測定 data를 normalize시킨 것이다. 本結果에서 볼 때 紫色光쪽의 短波長帶에서는 分光感도가 增加하고 있고 長波長帶에서는 그것이 減少하고 있는 卽 特性曲線이 全體의으로 短波長帶쪽으로 移動되고 있는 奇現象을 나타내고 있다. 試料(a)가 이러한 分光感도를 가지게 된 理由를 여기에서 생각해보기로 한다. SnO₂는 wide gap을 가지는 window material인 고로 350m μ 보다 긴 波長의 모든 光線은 거의 吸收되지 않고 約90%가 이 窓을 通過한다. 그러나 眞性勵起以外的 紫外線帶의 약간의 吸收는 刺戟된 酸素이온에 起因되며 赤外線帶의 透過度 및 反射度는 自由電子의 濃度如何에 따라 支配된다고 한다[17]. 그 다음에는 SiO₂의 얇은 層을 通過하게 되는데 이것은 energy gap이 8.0eV나 되는 絶緣體인 고로 不純物에 依한 trap이 있을 경우 以外的 모든 光線이 거의 吸收 없이 通過한다고 볼 수 있다. 그 다음에 Si쪽으로 들어가면 Si의 吸收端인 1.1 μ 보다 짧은 波長의 光은 眞性勵起를 일으키며 모두 吸收되고 이보다 긴 波長의 光은 Si속을 透過해 버린다. 이때 SiO₂와 Si間的 界面狀態때문에 여기에서의 光勵起狀態는 매우 複雜하며 이때문에 分光感도와 量子効率が 달라지는 原因의 하나가 된다고 한다[18]. 그림 7에서 試料(a)가 光起電力을 發生시켜 光電流를 흘리는 경우를 생각해보면, Si속으로 들어간 光線들이 Si의 n-p 接合附近에 이르면 n와 p兩側に 眞性勵起를 일으켜 電子·正孔對를 形成하며 接合에 걸린 內部電界때문에 電子는 n側으로 正孔은 p側으로 移動하여 接合接境에 集結됨으로서 n-p接合兩側に 光起電力을 發生시킨다. 一面 SnO₂쪽에서 光에 依해서 眞性勵起된 電子들은 SiO₂의 Si側의 界面에

發生된 陽性的 空間電荷 때문에 생긴 電界에 依해서 Si 쪽으로 tunneling되고자 한다. 이때 Si의 n側電子들은 SiO₂를 통해서 SnO₂쪽으로 tunneling하게 되는데 이 兩者의 相殺作用 때문에 Si의 n側에서 SnO₂側으로 넘어 가는 電子數는 크게 줄어든다. 더구나 n側電子들이 SnO₂側으로 갈 때 長波長光에 依해서 勵起된 比較的 에너지가 적은 電子들은 前述한 바 있는 ϕ_{pn} 의 障壁 때문에 SiO₂膜을 tunneling하기 前에 상당히 많은 數가 reflect하게 되는데 依 때문에 長波長帶의 分光感도가 줄어든다고 생각된다.

光照射에 依해서 Si의 p型側이 陽極性이 되어 兩方向 電子들의 相殺後의 net電流가 150 μ A인 點에서 본다면 Si의 n側電子들이 SiO₂膜을 통해서 SnO₂側으로 넘어갈 때의 tunneling電流 I 는 Esaki와 Stiles[19]에 依하면 다음과 같은 式으로 表示된다.

$$I = A \int \int \exp(-\lambda) dE_t dE, \quad -\lambda = -2 \int |k_x| dx \quad (3)$$

여기서 E 및 E_t 는 total 및 transverse kinetic energy, k_x 는 SiO₂의 禁止帶內에서 SiO₂와 Si의 接觸面에 垂直인 imaginary wave number를 意味한다. 그림 6에서 n型 Si와 SiO₂를 볼 때 $E_{c2} - E_{c3} = V$, $E_{v3} - E_{v2} = V$ 라 하면, $V_0 > V$ 인 故로 이 때의 tunneling exponent인 λ 는 다음과 같이 表示되며 이것은 電子에 依한 電流이다.

$$\lambda(I) = \frac{2(2|m_t|)^{1/2}}{\hbar} \int_0^d (eV_c - E + \frac{m_s}{m_i} E_t - \frac{eVx}{d})^{1/2} dx \quad (4)$$

여기서 V 는 SiO₂膜의 兩面に 걸리는 電位, m_i 및 m_t 는 各各 SiO₂와 Si內의 電子의 有效質量 d 는 零바이어스 때의 SiO₂膜의 두께이다. (4)式에서 볼 때 E 가 크거나 V 가 크면 λ 는 적어지며 따라서 (3)式의 I 는 많이 흐르게 되는데 E 는 電子가 photon에서 얻은 에너지라고 볼 수 있는 故로 I 는 各種 에너지의 電子들에 依한 것이다.

紫外線쪽의 短波長帶의 感도가 增加한 것은 Si의 n側에서 SnO₂側으로 넘어간 電子들이, SnO₂의 導電帶 속에 위의 短波長帶의 光으로 勵起된 電子들 가운데 SiO₂와 Si間의 電界의 影響을 적게 받는 電子들과 合勢하여 I 를 形成하기 때문이라고 생각된다.

3.4 Switching特性

Ge 또는 Si의 p-n同質接合으로 된 素子の switching速度는 小數擔體의 蓄積時間(storage time) 때문에 制限을 받으며 大概 10 μ sec內外가 된다. 試料(a)에는 Si n-p同質接合이 包含되어 있기 때문에 switching速度의 低下가 問題가 된다. 이 同質接合의 위에 形成된 SnO₂-SiO₂-Si MOS다이오드는 III-(2)에서 言及한 바와

같이 一種의 Schottky barrier的인 性質이 包含되어 있으며 多數擔體의 하나인 自由電子들만 關與하는 故로 SiO₂의 膜만 두텁지 않다면 상당히 높은 switching速度를 얻을 수 있다. 卽 試料(a)의 switching速度의 上限은 Si n-p同質接合 때문에 制限을 받고 있는 것이다. 그러나 測定해 본 結果 異常하게도 試料(a)의 switching速度는 Si p-n同質接合만으로 된 試料(b)의 그것보다 훨씬 높다는 것을 알게 되었다. 이 點에서 생각할 때 SiO₂膜의 두께도 매우 얇은 것이라고 推測된다. 一般的으로 小數擔體의 蓄積時間이 問題가 되는 다이오드素子の switching速度를 測定하자면 [20] 逆回復時間 T_{rr} (reverse recovery time) 또는 順回復時間 T_{fr} (forward recovery time)을 測定해야 하는데 前者는 順方向電流를 適切히 흘려놓고 急하게 逆電壓을 걸어서 切換시킬 때 正孔의 蓄積時間 때문에 逆抵抗이 거의 零에 가까운 期間이 있으며 이 逆抵抗이 規定의 抵抗值까지 回復하는 時間을 말하며 後者는 零 또는 逆으로 바이어스되어 있던 다이오드가 急하게 順바이어스로 切換될 때 定常的인 경우의 降下보다 상당히 큰 順電壓降下를 보이는 卽 높은 抵抗을 나타내는 期間이 있는데 이것이 規定值에 達하는 時間을 말한다.

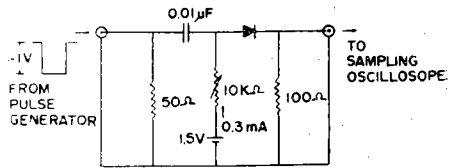


그림 8 Switching速度의 逆回復時間測定回路

本研究에서는 그림 8과 같은 回路에 依해서 T_{rr} 를 測定하였다. 卽 測定할 素子에다 順方向으로 0.3mA의 電流를 흘려두고 -1V의 負할스를 加해서 急하게 逆電壓을 加했을 때 逆抵抗이 回復되는 時間인 T_{rr} 를 測定했는데 그 測定된 波形은 그림 9의 (a) [試料(a)의 것] 및 (b) [試料(b)의 것]와 같으며 이것들을 分析한 것은 各各 그림 10의 (a)' 및 (b)'와 같다. 이 方法에서 一般的으로 T_{rr} 의 長이는 逆電流波形的의 높이 I_R 의 10% 點에서 圖示한 바와 같이 定하게 되어 있다. 이 分析結果 試料(a)의 T_{rr1} 는 8×10^{-7} sec였고 試料(b)의 T_{rr2} 는 3×10^{-6} sec였다. 萬一 測定할 試料가 Schottky barrier型的인 異質接合만으로 되어 있을 경우에는 $T = C_j \cdot R_b$ (C_j 는 接合容量 R_b 는 bulk resistance)인 時定數만으로 switching速度를 測定할 수 있다. 依 때문에 高速 switching目的인 때는 C_j 를 적게 하기 爲하여 可能한 限 그 面積을 적게 한다. 試料(a)에도 SiO₂膜이 얇

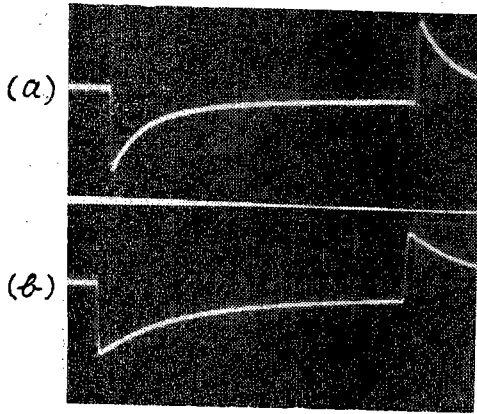


그림 9 逆回復時間測定結果

(a) : 試料(a) (b) : 試料(b)

(a) 및 (b)에서 垂直 : 0.5V/Div, 水平 : 0.4μs/Div

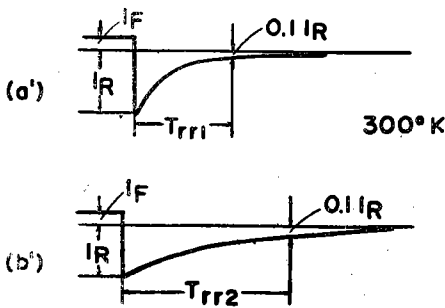


그림 10 逆回復時間測定結果의 分析

(a') : 試料(a) (b') : 試料(b)

은 Schottky barrier에 가까운 MOS다이오드가 包含되어 있는고로 萬一 面積을 매우 적게 한다면 더욱 큰 switching速度를 얻을 수 있을 것이다. 試料(a)의 switching速度가 試料(b)의 그것보다 높아진 理由는 試料(a)에 順方向電流를 흘렸을 때 이때는 Si n-p同質接合쪽의 順方向인고로 n型層속에 正孔이 注入되지만 SnO₂-SiO₂-Si MOS다이오드 쪽에서는 SnO₂ 쪽이 陽極性이며 이 경우는 逆方向電流가 흐르는 格으로서 SnO₂ 속의 自由電子들이 n型層속으로 흘러들어가서 Si의 p型쪽에서 n型쪽으로 注入된 正孔과 結晶缺陷等을 통해서 再結合하는 數가 많아지며 따라서 n型속의 少數擔體인 正孔의 數가 줄어들게 되어 正孔의 蓄積時間을 줄이게 되고 이때문에 急히 逆方向電壓을 걸었을 때 逆方向抵抗이 거의 零이 되는 일이 없고 規定值까지 回復하는 時間이 짧아지기 때문이라고 생각된다.

4. 結 論

本研究를 통해서 다음과 같은 結論을 얻을 수 있다.
가) 本研究에서 얻은 光電池를 太陽光에 照射시킨 結果 開放回路電壓은 0.25V였고 短絡回路電流는 150μA인 적은 出力이었다. 그러나 分光感度特性이 紫外線帶쪽으로 移動된 形態인고로 紫外線帶用인 光電池로 適合하다.

나) 光電池의 出力을 더 크게 하자면 SiO₂介在膜의 厚께를 되도록 적게 해야 하겠고 Si n-p同質接合의 接合길이가 1.5μ(見本(a)에서는 0.7μ이었음) 程度까지 되어도 無妨하지만 다만 abrupt junction이 되는 것이 바람직하다.

다) SnO₂膜위에 電極用膜을 附着시키는 方法은 매우 어려운고로 앞으로는 電極附着部分에 일단 sand blast를 하는 것이 效果的이라고 생각되며 이렇게 하면 ohmic contact에 맞는 金屬도 眞空蒸着만으로 쉽게 附着시킬 수 있을 것이다.

라) 紫外線帶에 敏感할 뿐 아니라 switching速度도 상당히 높은고로 從來의 同質接合型 Si光電池에 比하면 더 많은 새로운 用途를 發見할 수 있을 것이다.

감 사 말

本研究의 分光感度特性 및 C-V特性的 測定은 西江大學校및 KIST에서 行하였다. 이러한 測定과 實驗全般일에 協助한 趙鎭규, 김진곤, 전세우 諸氏에게 感謝의 뜻을 表하는 바이다.

參 考 文 獻

- (1) J. Lindmayer and J. Allison, Conf. rec. of the 9th IEEE photovoltaic specialist conference, May (1972), p.83.
- (2) R.L. Call, Conf. rec. of the 11th IEEE photovoltaic specialist conference, Nov. (1974), p.64.
- (3) T. Arai, J. Phys. Soc. Japan, 15, 916(1960).
- (4) K. Akiyoshi and E. Kanai, Asahi Glass Company Research Repts. 8, No. 1(1958).
- (5) T. Nishina and Y. Hamakawa, Japan. J. Appl. Phys. 9, 1085(1970).
- (6) K. Kajiyama and Y. Furukawa, Japan. J. Appl. Phys. 6, 905(1967).
- (7) H.Y. Lee, To be published.
- (8) M.C. Sneed and R.C. Brasted (ed.), Comprehensive Inorganic Chemistry, D. Van Nos-

- trand Co., Inc., Toronto, New York and London(1958), Vol. VII, p.224.
- (9) H.Y. Lee, J.K. Kim and Y.S. Kim, J. Kor. Nucl. Soc. 8, 29 (1976).
- (10) R.L. Batdorf, et. al., J. Appl. Phys. 31, 1153 (1960).
- (11) Y. Iwata, Electronic Parts and Materials (Japan), 8, 26(1969).
- (12) T. Nishino and Y. Hamakawa, J. Phys. Soc. Japan, 26, 403 (1969).
- (13) A.S. Grove, et al., Solid-St. Electron. 8, 145 (1965).
- (14) R. Williams, Phys. Rev. 140, A569(1965).
- (15) M.M. Stalla, et al., Bell Sys. Tech. J. 38, 749(1959).
- (16) B.E. Deal and E.H. Snow, J. Phys. Chem. Solids, 27, 1873(1966).
- (17) K. Ishiguro, et al., J. Phys. Soc. Japan, 13, 296 (1958).
- (18) Y. Hamakawa, Electronic Parts and Materials (Japan), 13, 30 (1974).
- (19) L. Esaki and P.J. Stiles, Phys. Rev. Lett. 16, 1108 (1966).
- (20) K. Katori, Electronic Techniques (Japan), 5, 36 (1963).