

# CdS 태양전지의 제작과 그 특성에 관하여 (A Study on the Fabrications and the Principal Features of Solar Cell)

金 明 起\*, 洪 昌 憲\*, 崔 富 貴\*  
(Kim, Myung Ki, Hong, Chang Hi, and Choi, Boo Kwi)

### 要 約

Cu<sub>2-x</sub>S-CdS PN 접합 태양電池의 效率 向上을 위하여 직렬저항을 감소시키는 方法을 고려하였다. Cu<sub>2-x</sub>S의 박막을 만들 때 도전율이 제일 큰 것은 기판온도 250°C에서 얻어졌다. CdS 박막도 기판의 온도가 250°C 이상 300°C 정도이고 증발원의 온도가 800~850°C 정도에서 만든 것이 도전율이 제일 컸으며 광도전특성도 좋다는 것을 확인하였다. 따라서 기판온도를 250°C로 하고 증발원 온도를 800~850°C 정도에서 증착된 박막형 CdS 태양전지를 만들고 그 효율을 측정 하였더니 6% 정도였다.

### Abstract

In order to improve the efficiency of Cu<sub>2-x</sub>S-CdS PN junction type solar cell, a method of reducing the series resistance is considered.

In the fabrication of the thin film of Cu<sub>2-x</sub>S, what has the largest value of conductivity is fabricated at 250°C.

The thin film of CdS which has been fabricated at the temperature 250—300°C of the substrate and 800—850°C of evaporating material has the largest value of conductivity and also fairly good photoelectric characteristics.

Therefore, the evaporated thin film type CdS solar cell has been fabricated at the temperature 250°C of the substrate and 800—850°C of the evaporating material, and its efficiency is measured to be 6%.

### 1. 序 論

化石燃料가 數拾年內에 枯竭될 것이라고 한다. 따라서 에너지源의 開發을 서두르고 있는 實情이다. 風力, 地熱 等の 에너지도 생각하고 있으며, 또 公害없고 무진장의 에너지로서 太陽에너지에 關心이 集中되고 있다. 太陽에너지를 利用하는 方法으로서 太陽電池를 例로 들 수 있겠다.

使用되는 材料에 따라 Si, CdS, CdTe, GaAs 太陽電池 等等이 있으나 이中에서 CdS 太陽電池의 歷史는 1954年 D.C Raynald가 CdS 單結晶과 Cu와의 接觸

에 依한 光起電力의 發見으로 부터 始作된다.<sup>1)</sup> 同年 G. Nadjakov가 CdS 薄膜의 太陽電池를 만들었다.<sup>2)</sup> 其後 CdS는 蒸着薄膜의 것이 素子の 構造, 基板材料, 電極 等の 면에서 研究되어 왔다.<sup>3,4)</sup> 그러나 大部分 P-N 接合을 形成시키는 方法 및 過程은 公表되지 않아서 알 수 없다.

本 研究에서는 CdS 太陽電池를 製作하는 方法을 實驗을 通하여 究明하여 그 最適條件을 提示하고자 한다. CdS을 試料로 擇한 것은 값이 比較的 싸고 低純度에서 太陽電池를 製作할 수 있는 利點이 있기 때문이고, 基板의 構造는 單結晶, 多結晶, 薄膜, 燒結體 紛狀 中에서 薄膜으로 하는 것이 材料가 가장 적게 들고 效率이 좋아서 薄膜法을 擇하였다. 그리고 素子構成의 方法에 따라서도 여러 가지로 分類 되겠지만(P-N homo-junction, P-N hetero-junction, vertical multi-junction, graded band gap) CdS의 特性上 Cu<sub>2-x</sub> CdS

\*正會員, 東亞大學 電子科

\*正會員, 東亞大學 電子科

\*正會員, 東亞大學 電子科

(Dept. of Electronics Engineering, Dong-A University)

接受日字: 1978年 4月 19日

hetero-junction 태양電池를 製作하기로 하였다. 먼저 P型인  $Cu_2-xS$ 層으로 부터 光을 入射시키는 方法을 擇하였기 때문에  $Cu_2-xS$ 層이 極히 얇아야 하므로 Cu를 1000Å 程度의 두께로 蒸着하고 그 基板을 250°C로 維持하면서 CdS를 850°C의 蒸發源으로부터 蒸着시켜서  $Cu_2S$ -CdS接面을 만드는 것이 가장 좋다는 것을 알 수 있었다. 이와 같이 하여 만든 태양電池의 電氣的, 光學的 特性을 考察하였고 淸명한 날의 垂直入射光에 대한 태양電池의 效率는 6% 程度의 것을 얻었다.

## 2. 實 驗

### 2-1 薄膜의 蒸着方法

#### a. $Cu_2-xS$ 薄膜

基板은 Slide glass를 isopropyl alcohol로 닦고 trichloro poly ethylene으로 깨끗하게 洗滌하여 使用했다.  $Cu_2-xS$  薄膜은 Slide glass에 Cu를  $2 \times 10^{-6}$  Torr 程度에서 1μ 程度 蒸着시킨 基板을 30°C, 80°C, 180°C, 250°C, 350°C 되도록 維持하며 S를 蒸着하여 만들었다. 電極으로는  $Cu_2-xS$ 와 오음性 接觸을 이루는 In을 蒸着하여 使用하였다. 抵抗率은 Keithley 610 C electrometer를 利用하여 測定하였다. 또 蒸着한 膜의 光吸收透過 特性을 Varian Techron Model 635 Uv-Vis Spectrophotometer를 使用하여 測定했다.

#### b. CdS 薄膜

蒸着에 使用된 試料은 ESPI의 K 982로서 純度는 95% 程度이나 gas로 發生되는 不純物을 包含하지 않는 luminescence grade를 使用했다. 使用된 蒸着器는 Denton Vacuum의 DV 502로서 4 inch 油擴散 pump를 裝置하고 있었으며 内部 加熱이 없을 때  $1 \times 10^{-5}$  Torr 程度이었고 boat는 도리브덴 boat를 使用하였다. 蒸着時 溫度는白金로돌 熱電對를 使用하여 制御했다. 蒸着中 基板의 溫度와 蒸着源의 溫度를 바꾸어 가며 여러 가지 膜을 만들어서 分光 光度計를 利用하여 光의 吸收 및 透過率을 測定하였다. 比抵抗을 測定할 때는 電極은 Ni를 蒸着시켜서 使用했고 역시 Electrometer로 測定하였다. 膜의 두께는 間接的인 測定 方法으로서 重量 變化를 測定하여 測定하였다.

CdS의 分光 特性에 使用된 膜의 두께는 0.5μ 程度이었다. 蒸發源의 溫度는 650~900°C의 範圍에서 基板의 溫度를 30~350°C까지의 範圍에서 溫度를 바꾸어 가며 蒸着하였다.

### 2-2 P-N 接面의 形成

$Cu_2-xS$ 는 P型이고 CdS는 N型 半導體이다. 이들 두 半導體를 製作 方法中 가장 良好한 方法이라 생각

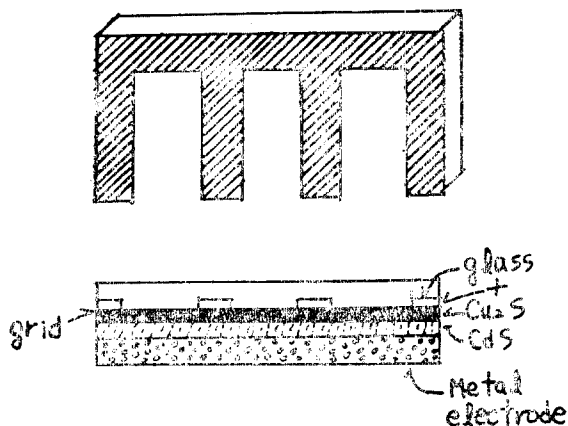


그림 1. 前壁面 CdS 薄膜 태양電池의 構造圖

Fig. 1. Structure of front wall CdS film solar cell.

되는 方法을 擇하여 그림 1과 같이 構成하였다.

光을 P型측에서 入射시킬 때를 前壁面(front wall)이라 하고 N型측에서 入射시킬 때를 後壁面(back wall)라 한다.

어느 쪽에서도 光을 入射시킬 수 있으나 便宜上 前壁面電池(front wall cell)를 만들었다. 먼저 電極을 附着시키지 않고  $Cu_2-xS$ -CdS heterojunction을 만들어서 分光 特性을 調査하였고 電氣的인 特性을 測定하기 위하여  $Cu_2-xS$  위에 Ni 電極을 grid로 使用했으며 CdS面 위에도 Ni를 蒸着하여 電極으로 使用했다. 電氣的인 特性은  $\mu$ -Voltmeter와 Electrometer를 使用하여 測定하였고 入射光源은 1,000 Watt의 텅스텐 電球를 使用하여 밝기를 可變시켰다. 光의 測定에는 Luxmeter를 使用하였다.

## 3. 結果 및 考察

### 3-1 $Cu_2-xS$ 薄膜의 電氣的 및 光學的 持成

Nakayama氏에 의하면 室溫에서  $Cu_2S$ 의 透過率은 尖頭值가 580[nm]에서 생긴다 하였다.<sup>6)</sup> 이 경우 에너지 gap은  $Cu_2S$ 는 1eV(300°K)가 되고  $Cu_{1.8}S$ 는 2.3eV(300°K)가 된다. 本論文에서는 基板 溫度를 30°C, 80°C, 180°C로 하여 蒸着시킨  $Cu_2-xS$ 의 透過率은 그림 2와 같다. 그림 2에서 볼 때 얻어진 薄膜의 透過率은 基板의 溫度에 따라서 尖頭值가 각기 다르다. 基板의 溫度가 增加함에 따라 短波長으로 移動해 감을 알 수 있다. 즉 基板 溫度 30°C에서 尖頭值는 660[nm], 80°C에서는 600[nm], 180°C에서 580[nm]가 되었다. 이는 本來  $Cu_2S$  試料을 蒸着시켜 만든 것이 아니고 Cu를 먼저 1[μ]程度 蒸着시키고 난 後 계속 溫度를 위와 같이 維持하면서 다시 S를 蒸着시켜서 만들었기 때문

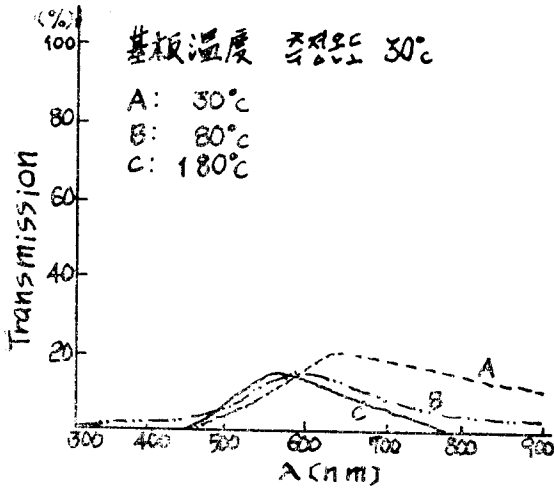


그림 2.  $Cu_{2-x}S$  薄膜의 分光透過率  
 Fig. 2. Transmission vs. wavelength of  $Cu_{2-x}S$  film

에 純粹한  $Cu_2S$  膜은 얻어지지 않고 S가 과잉된 狀態의 것이 얻어졌다. 따라서  $Cu_{2-x}S$ 의 狀態가 되었음을 알 수 있다. 이와 같은 方法으로  $Cu_{2-x}S$  膜을 構成할 때는 基板의 溫度가 重要함을 알 수 있다.

한편 基板 溫度가 다를 때의 比抵抗을 測定하여 그림 3에 圖示하였다. 이 그림 3에서는 基板溫度가 250°C까지의 것을 測定했다. 基板溫度가 높아지면 比

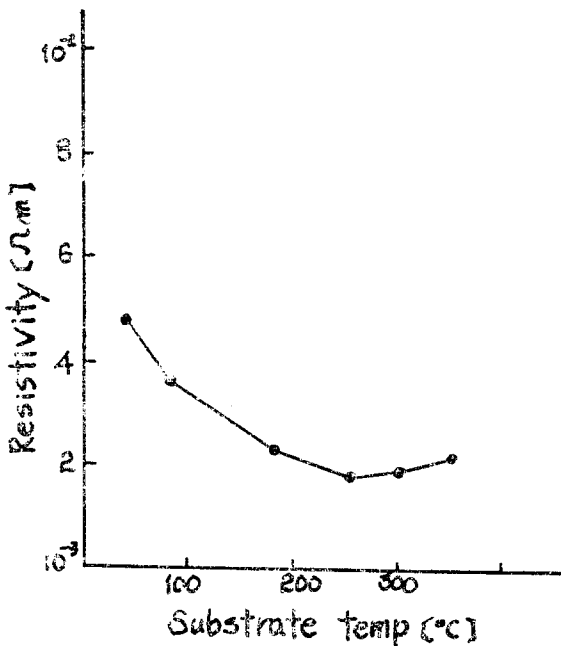


그림 3.  $Cu_{2-x}S$ 의 薄膜의 基板溫度에 따른 比抵抗率  
 Fig. 3. Resistivity vs. substrate temperature of  $Cu_{2-x}S$  film.

抵抗이 크게 떨어지는 것을 알 수 있다.

本來 純粹한  $Cu_2S$ 는 比抵抗이 極히 커서  $Cu_{1.8}S$ 의 15배 程度라 하고 있다. \*그런데 太陽電池素子에서 볼 때 너무 抵抗이 큰 것은 바람직하지 못하다. 이런 점에서 볼 때 基板의 溫度가 상당히 重要한 役割을 한다는 것을 알 수 있다. 그림 3에서 볼 때 基板의 溫度가 250°C 程度의 것이 比抵抗이 낮으므로 太陽電池製作에는 基板의 溫度는 250°C로 하였다.

### 3-2 CdS 薄膜의 電氣的 및 光學的 特性

#### a. CdS 蒸發源 溫度의 影響

基板溫度를 30°C로 하고 蒸發源 溫度를 650°C, 700°C, 750°C, 800°C 등으로 바꾸어 가며 薄膜을 만들었다. 이때 蒸發源溫度를 650°C 程度로 낮게 하고 蒸着시킨 膜의 色은 Orange 빛을 띠고 있었다. 그러나 蒸發源溫度가 750~900°C 程度로 높아갈 때 얻어지는 膜의 色은 褐色으로 부터 黑色을 띠고 있었다.

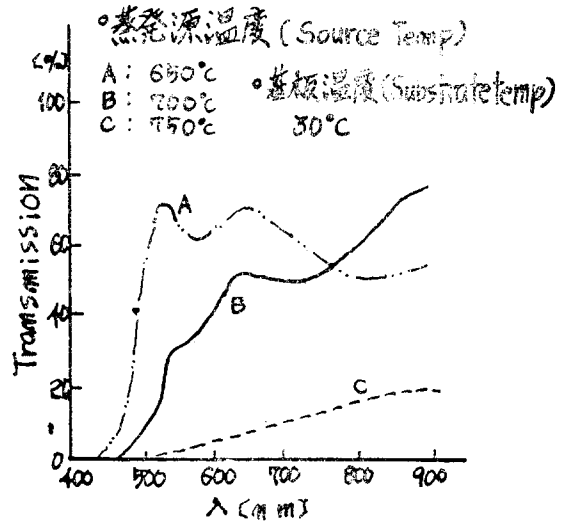


그림 4. CdS의 分光透過率  
 Fig. 4. Transmission vs. wavelength of CdS film.

그림 4은 基板의 溫度를 30°C로 固定하고 蒸發源溫度를 바꾸어 가면서 얻어진 膜들의 透過率을 測定한 값을 圖示한 것이다. 이 그림에서 볼 때 CdS 薄膜의 光透過特性을 蒸發源溫度 750°C 이상에서는 큰 變化가 없고 750°C 때의 透過特性과 거의 같은 것이 얻어졌다. 그리고 CdS 膜에서는 蒸發源의 溫度를 높여갈 때 따라서 長波長 領域에서의 光吸收이 增加하고 있음을 알 수 있다.

그림 5는 역시 基板溫度는 30°C 一定이고 蒸發源溫度가 나올 때의 比抵抗을 測定한 것을 圖示한 것이다. 이 그림 5에서 알 수 있는 것은 蒸發源溫度가 높아질

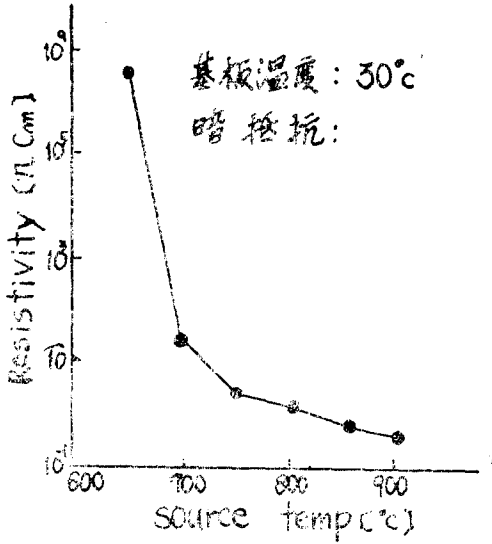


그림 5. CdS 薄膜의 蒸發溫度에 따른 比抵抗  
Fig. 5. Resistivity vs. source temperature of CdS film.

에 따라 比抵抗이 적어지고 있음을 알 수 있다. 역시 태양電池를 만들 때는 比抵抗값으로 蒸發源溫度가 800°C 程度되는 것이 바람직한 것 같다. 그때야 電池의 直列 抵抗값이 적어서 效率 높은 電池를 얻을 수 있게 된다.

b. 基板溫도의 影響

基板의 溫度는 역시 CdS 의 薄膜에 상당한 影響을 주게 된다. 定量的 觀察을 하지 못했으나 基板의 溫度가 낮을 때는 CdS 의 附着量이 크고 溫度가 높아지면

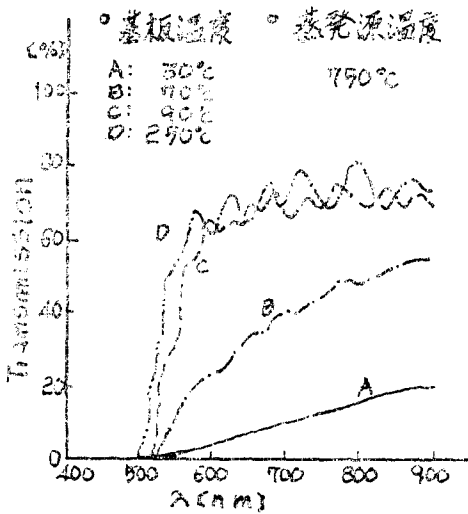


그림 6. 基板溫度變化에 따른 CdS 薄膜의 分光透過率  
Fig. 6. Transmission vs. wavelength of CdS film with temperature as parameter.

적어지는 것이 目測 되었다. 그리고 基板의 溫度가 낮을 때는 蒸着된 CdS 는 脆弱해서 조금 두터울 때 쉽게 부서져 있었다. 그리고 基板의 溫度를 一定히 하고 蒸發源 溫度를 높여 주면 單位時間에 蒸着되는 量도 增加하고 있음도 目測 되었다. 그림 6에 蒸發源溫度를 750°C로 固定시키고 基板의 溫度가 30°C, 70°C, 90°C, 250°C일 때의 分光透過率을 圖示했다. 그림 6에서 볼 때 基板溫度가 30°C~100°C의 範圍에서 그 變化가 뚜렷했다. 그리고 100°C 以上에서는 分光曲線이 大同小異함을 알 수 있다. 즉 基板溫度가 100°C를 넘으면 CdS 의 光學的 性質에 큰 影響을 주지 못하고 있다.

그러나 그림 7에서 볼 때 蒸發源溫度가 낮을 때는 基板溫度가 100°C 前後에서는 光導電特性이 적음을 알 수 있다. 이 그림에서 볼 때 蒸發源溫度가 850°C일 때는 基板溫度가 낮으면 光導電性이 적음을 알 수 있다.

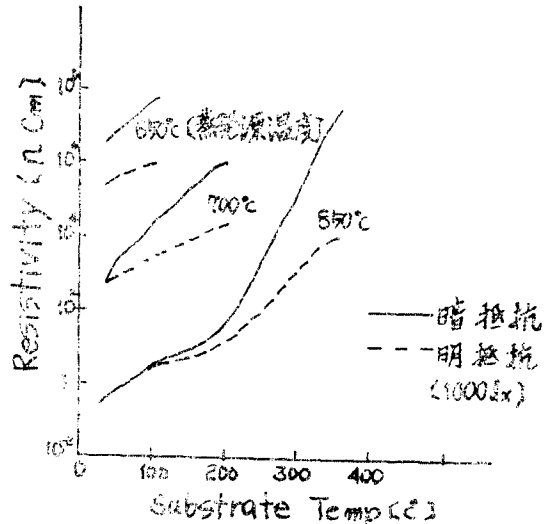


그림 7. 基板溫度變化에 따른 CdS 薄膜의 比抵抗  
Fig. 7. Resistivity vs. substrate temperature of CdS film.

이 그림에서 볼 때 蒸發源溫度가 850°C일 때는 基板溫度가 250°C 以上되어야 光導電特性이 크게 되는 것을 알 수 있다. 즉 蒸發源溫度가 850°C이고 基板溫度가 250°C~300°C 사이에 있으면 比抵抗이 적고 光導電特性이 큰 CdS 薄膜을 얻을 수 있음을 알 수 있다. 태양電池에서는 直列抵抗이 역시 적어야 하므로 蒸發源溫度는 850°C 前後이고 基板溫度는 250°C~300°C 사이가 적당한 것을 알 수 있다. 基板溫度가 250°C 蒸發源溫度 800°C에서의 CdS 薄膜의 分光透過率 및 吸收曲線을 그림 8에 圖示한다. 光의 吸收은 5,100Å에서 가장 強하게 나타나는 것을 알 수 있다. 그러나 300°K 일 때의 CdS 의 band-gap은 2.2eV 임을 알 수 있다.

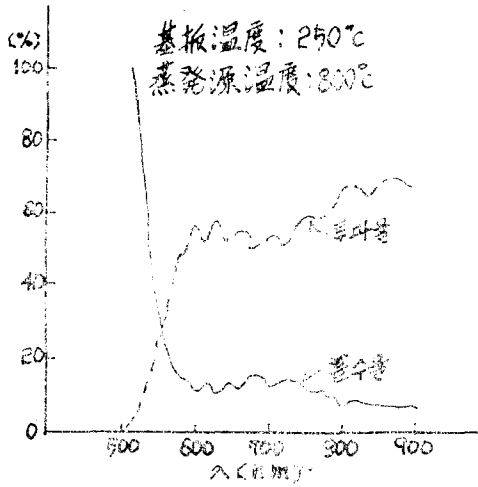


그림 8. 太陽電池에 使用된 CdS 薄膜의 分透過率 및 吸收率曲線  
 Fig. 8. Transmission & absorption curve vs. wavelength of CdS film used for solar cell.

그리고 吸收曲線 尖頭值가 여러 개 나타나는 것으로 봐서 結晶缺陷이 있다고 생각된다.

3-3  $Cu_2-xS-CdS$  heterojunction 의 電氣的 및 光學的 特性

a. 光學的 特性

CdS 太陽電池의 分光特性을 正確히 測定하기는 어려운 일이며, 얻어진 資料를 說明하기는 더욱 어려웠다. 一般적으로 CdS 光導電 電池는 感度 立上 時間, 減衰 時間 等은 測定前에 어두운 곳에 놓아 둔 時間에 따라 光을 照射할 때마다 그 값이 달라진다. 어두운 곳에

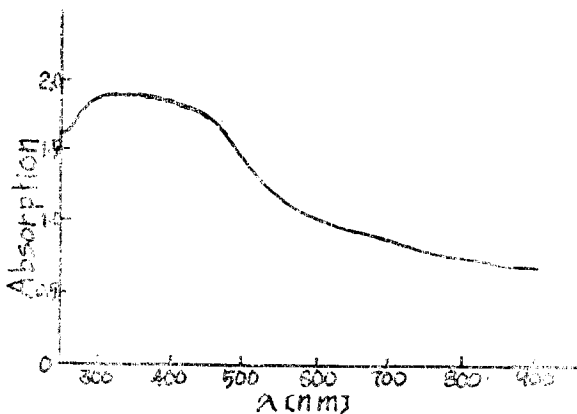


그림 9. CdS- $Cu_2S$  界面에서의 波長에 대한 分光吸收率  
 Fig. 9. Absorption ratio vs. wavelength at CdS- $Cu_2S$  junction.

長時間 놓아 두었다가 光을 照射해서 測定한 값에서는 感度가 높고 立上 時間과 減衰 時間은 길다.<sup>5)</sup> 이러한 變化는 可逆的이다. 光을 照射해서 照度에 따라 平均값에 到達하는 時間은 10~20分씩 걸린다. 그러나 한 電池의 分光特性曲線을 測定하려면 自動化할 수 없으니 많은 時間이 걸리게 된다. 이렇게 해서 얻은 曲線도 實使用에 있어서 別로 도움이 안된다. 그러나 그림 9에서 보아 알 수 있듯이 可視光 領域과 紫外線 領域에 걸쳐서 吸收가 크게 일어나는 것으로 봐서 250m $\mu$ 에서부터 900m $\mu$ 까지 거의 모든 波長의 光이 太陽電池에 吸收되어 光起電力에 寄與할 것으로 생각된다. 그림 10을 보아서 알 수 있겠지만 太陽電池의 短絡電流와 波長과의 關係도 그림 9의 傾向과 비슷함을 알 수 있었다 ○○ 9와 그림 10은 白色光에 長時間 놓아 두

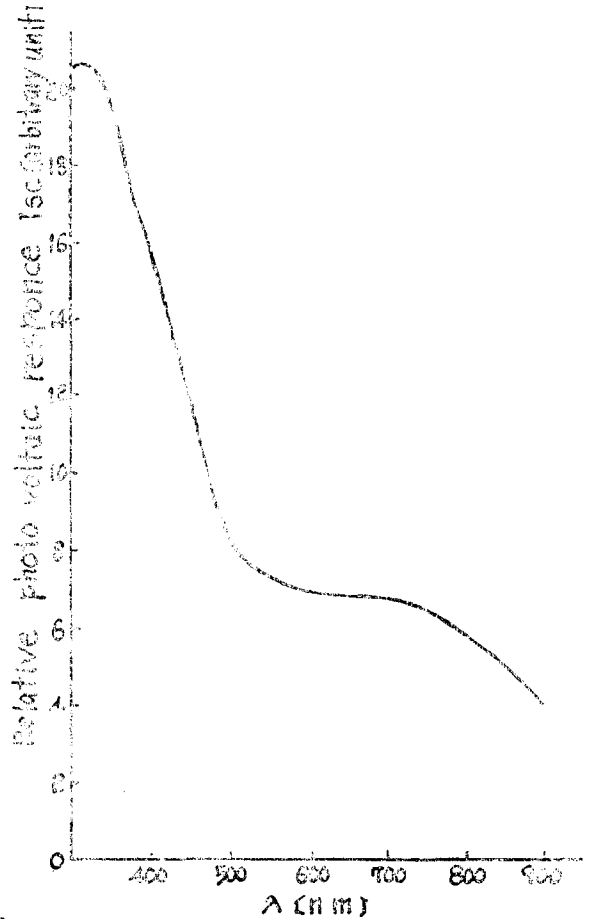


그림 10. 前面素子 CdS 太陽電池의 入力波長에 따른 起電力  
 Fig. 10. Relative photovoltaic response vs. wavelength curve of front wall CdS solar cell.

었다가 測定한 것이다.

b. 電氣의 特性

만들어진 태양電池의 代表的인 것의 電氣的 特性을 調査했다. 그림 11은 태양光을 直射시켰을 때의 I-V 特性曲線이다. 태양光은 大氣圈 밖에서는 139mW/cm<sup>2</sup>로 되나 大氣의 吸收를 考慮하여 100mW/cm<sup>2</sup>로 보는(淸明한 날) 境過가 많다. 이 그림에서 最大 効率は 6% 임을 ○ 수 있다.

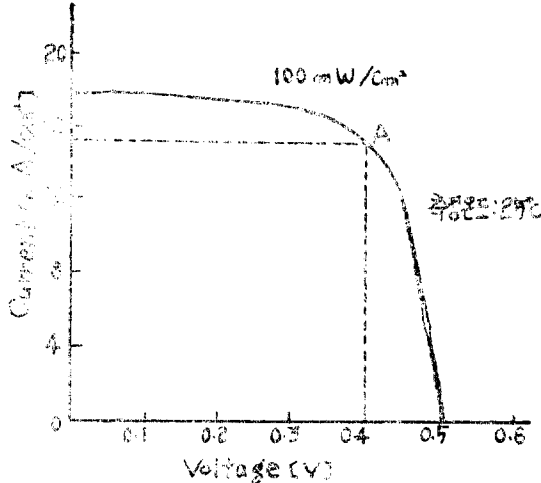


그림 11. CdS 태양電池의 I-V 特性曲線  
Fig. 11. I-V Characteristics of CdS solar cell.

開回路 電壓은 0.5V이고 短絡回路 電流는 18mA/cm<sup>2</sup> 이었다. I<sub>s</sub>는 光에 의해서 生成되는 電流이고 I<sub>0</sub>는 다이오드 逆飽和 電流이라 하고 V를 出力電壓이라 하면 直並列 抵抗이 없을 境遇 理相인 태양電池의 出力電流 I는 다음과 같이 된다.

$$I = I_s - I_0 \left[ e^{-\frac{qV}{AKT}} - 1 \right] \dots\dots\dots ①$$

그러나 實際의 태양電池에 있어서는 並列抵抗과 直列抵抗이 存在하므로 그 等價 回路는 다음과 같다.

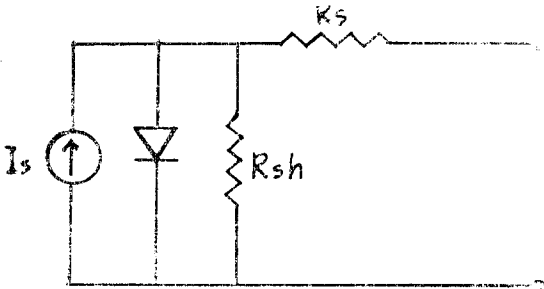


그림 12.  
Fig. 12.

위의 等價回路에서 出力電流의 式은 다음과 같이 修正되어야 한다.

$$I = I_s - I_0 \left[ e^{-\frac{q(V-IR_s)}{AKT}} - 1 \right] + \frac{V - IR_s}{R_{sh}} \dots\dots\dots ②$$

이 式에서 等價 內部 直列抵抗 R<sub>s</sub>는 V軸에서의 I-V 기울기로써 定義되고 等價 並列抵抗 R<sub>sh</sub>는 I軸에서의 기울기로써 定義된다. 이들 기울기는 쉽게 測定되며 並列抵抗이 나쁘다는 말은 그 값이 적어서 電池 內部가 短絡되었다는 말과 같다. 그리고 直列抵抗이 나쁘다는 말은 直列抵抗 값이 너무 커서 外部에 電流를 잘 흘려 줄 수 없는 것을 말한다.

太陽電池가 良好하다는 말은 直列 및 並列抵抗을 無視할 수 있어서 ②式이 ①式과 같이 될 수 있다는 것을 意味한다. 理相인 境遇 P-N junction 태양電池의 出力電壓 V는 隨의 狀態에서 明의 狀態로 바뀔 때 P-N 사이의 障壁의 높이 的 變化분과 같다.

4. 結 論

以上の 結果와 考察에서 다음과 같은 結論을 얻었다.

1. 抵抗이 적은 Cu<sub>2-x</sub>S를 얻으려면 Cu가 附着된 基板溫度가 250°C일 때 S를 蒸着한 것이 가장 적었다.
2. CdS는 基板溫度 250°C일 때 蒸着이 容易하고 蒸發源溫度 800°C~850°C에서 抵抗값이 적은 것을 알 수 있다. 이때의 것이 光感度도 좋았다.
3. 태양電池의 効率을 높일려면 P-N 接合時 基板溫度는 250°C 정도가 좋고 CdS 蒸發源溫度는 800°C~850°C가 가장 좋은 것을 알 수 있다.
4. 만들어진 태양電池의 効率は 6% 정도이었다.  
本 研究은 文教部 研究助成費에 의하여 이루어진 것이다.

參 考 文 獻

1. D.C. Reynolds, L.L. Antes R.E. Marburger, Phys. Rev. 96, 533(1954).
2. G. Nadjakov, R. Andreitchine and M. Borissov, Izv. buly, Akad. Nauk 10(1954).
3. W.E. Medcalf and R.H. Fahrig J. electrochem. Soc. 105, 719(1958).
4. D.A. Hammend and F.A. Shirland, Proc. Electronic Comp. Conf, Philadelphia, Pa, 98(1959).
5. F.A. Shirland., Advanced Energy Conversion, Vol. 6, pp.201-222 Pergamon Press(1966).
6. Nobuo Nakayama., J. Phys. Soc. Japan 25, 290(1968).
7. P.N. Keating., J. Phys. Chem. Solids Pergamon Press Vol. 24, pp.1101-1106(1963).
8. H.G. Grimmess and R. Memming., J. Appl. Phys. Vol. 23, No. 7, pp.2217-2222(1962).