

【 論 文 】

Se 太陽電池의 高效率化에 관한研究

High-Efficiency ITO/Se Solar Cells

金 泰 成*

Tae Seoung Kim

ABSTRACT

Indium-Tin-Oxide (ITO)/Selenium heterojunction solar cells which fabricated by vacuum deposition technique and annealing process has been investigated.

Prior to the Selenium deposition, a thin tellurium layer (about 10Å) was deposited onto the ITO layers to provide a sufficient mechanical bond between the Oxide and Selenium layers. The amorphous Selenium layer was deposited onto the Te-ITO layers, and then the crystallization of the amorphous Selenium was carried out using a hot plate at about 180°C for 4 min..

Efficient Selenium solar cells with conversion efficiency as high as 4.52% under AM 1 condition has been fabricated in polycrystalline Selenium layer (6µm).

The optimum data in manufacturing Se solar cell was listed in table.

I. 緒 論

1990년 경의 태양전지는 集中型 大規模發電 分散型 小規模發電 및 宇宙發電 등이 실현될 전망이다. 21 세기의 전력이라 일컬어지는 전력용 a-Si 태양전지의 실용화를 위한 태양전지의 연구는 光電에너지 변환의 고효율화, 저가격화, 고속제조, 신재료 및 양호한 막질 등에 목표를 두고 있다.

이와같은 태양전지의 연구목표 중에서 태양 전지 제조가격의 저렴화 면에서 Se를 母材로 한 Se 태양전지에 주목하게 되었다.¹⁾

지금까지의 태양전지 연구는 저렴화로서 a-Si 태양전지가, 그리고 광전에너지 변환의 고효율화로서는 화합물 반도체 태양전지인 GaAs 태양전지가 각광 받고있는 실정이다.

Se 태양전지는 기타 發電部類에 속하는 태양전지로서 Se 원료 가격이 安價이고, 分光感度

가 태양광 spectrum에 가깝고 process 온도가 200 [°C] 이하로 낮으며, 제조공정이 용이하다는 장점등이 있다. 특히 Se 태양전지는 저가격 태양전지의 제조면에서 유리하고 또 최근의 成膜技術의 진보에 의하여 高品質의 박막이 쉽게 얻어질수 있기 때문에 앞으로 연구 개발할 필요성이 있다고 하겠다.

반도체로서 Se는 1873년 영국의 Smith에 의하여 Se 光導電現象이 발견된 이래 오랜 연구가 계속되어 왔으나, Se傳導機構가 복잡하고, 양질의 단결정을 얻기 어려우며 光電 에너지 변환효율이 낮고 또 應答速度가 늦다는 점 때문에 다른 반도체에 비하여 아직도 미지의 부분이 많이 남아있다.²⁾

이와같이 태양전지로서 Se는 초기의 개발 단계이지만, Shaw & Ghosh³⁾는 n⁺-CdO/n-CdSe/P-Se 구조를 갖는 태양전지를 제

* 正會員 : 全南大學校 工科大学

안하였고, Ito & Oka⁴⁾는 $S_nO_2/CdSe/Se$ 태양전지를 제작하여 에너지 변환 효율이 2 [%] 임을 발표하였다.

본 연구에서는 ITO/Se 태양전지의 성능과 제작조건 및 도전성 산화막과 ITO/Se와의 hetero 접합에 대한 효과등을 중점적으로 규명하여 ITO/Se 태양전지의 고효율화를 도모코자 한다.

II. 實驗 및 方法

1. 太陽電池의 構造

태양전지의 구조는 Fig.1과 같다. 태양전지 제작에 사용된 母材인 Se 원료를 두께가 0.3 [μm]인 ITO/glass위에 진공증착 시켰다.

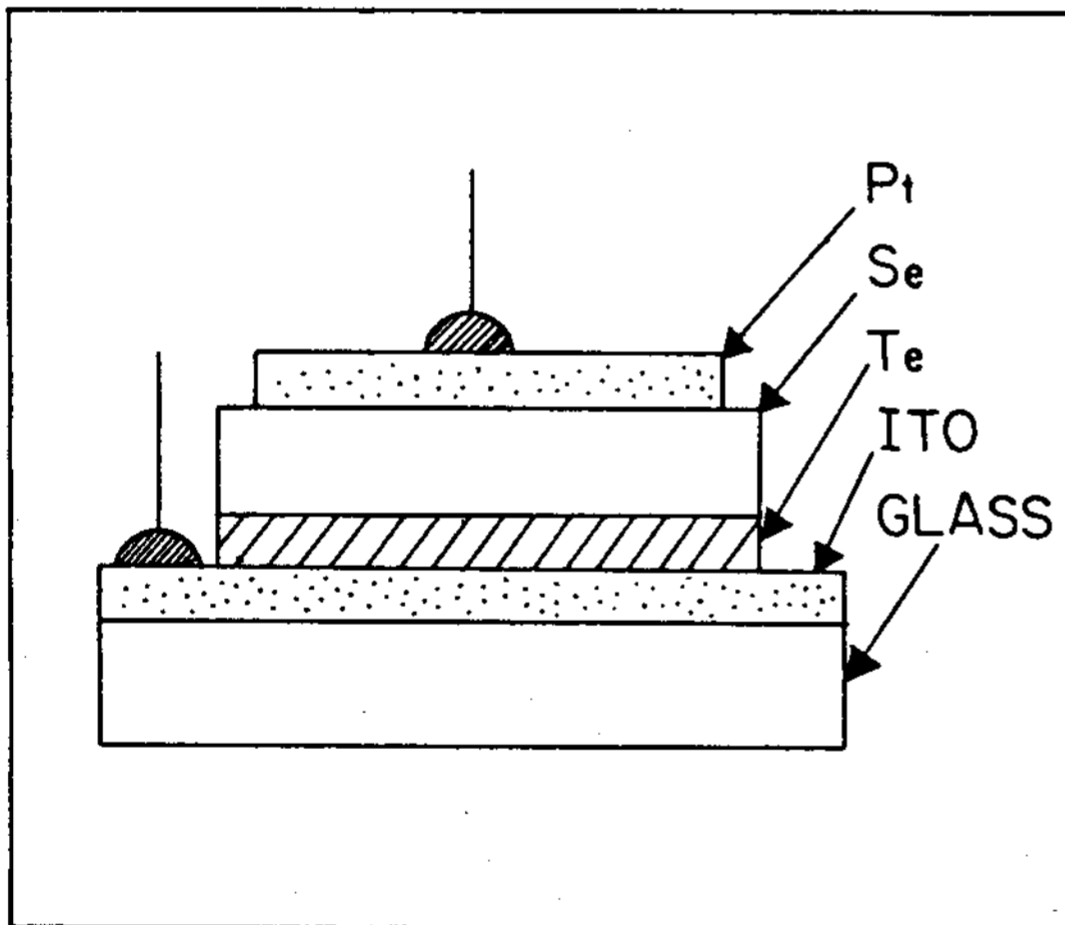


Fig.1 Schematic structure of Se solar cell

ITO/glass는 波長 550 [nm]에서 83 [%]의 光透過를 나타냈고, 表面抵抗은 8 [Ω/\square]이었다.

Se 태양전지의 기본적인 구조는 P형반도체인 Se와 넓은 band gap을 갖고, 얇은 donor 準位에 의하여 高導電性を 나타내는 ITO와의 Schottky 접합으로 형성되는 n^+ -ITO와 P-Se의 접합과 裏面の Pt 전극의 부착으로

구성된다. 光은 glass 側에서 입사되기 때문에 Pt 층을 적당한 재료로 封鎖하면 소자 전체를 충분히 보호할 수 있다.

그런데 ITO의 格子定數는 $a=10.118$ [\AA] Se는 $a=4.355$ [\AA]으로서 두 격자정수 간에는 상당한 차가 있으므로 ITO와 Se 界面에 무질서하게 結束된 층이 이루어져 界面準位가 복잡하게 형성되어질 가능성이 있고, 이것이 電流 輸送機構를 어렵게 한다고 생각된다.

2. Se 태양전지의 제작

(1) Te 薄膜의 形成

Se-ITO 기판위에 Te 薄層을 진공증착 시켰다.⁵⁾ 그 방법은 화학 천평으로 秤量한 0.6~0.8 [mg]의 Te를 진공증착장치에 넣고, 2 [A]의 전류를 흘려서 全量 蒸發시켰다.

Te막 두께는 원료 Te를 Ta boat에서 전부 증발시켰을 때의 Te 重量 對 膜厚 關係에 의하여 조정하였다. 이때 Te의 평균 막두께와 重量은 薄膜段差測定器(日本, 小披 研究所 製 model ET-10)와 精密化學天秤(精度 0.01 mg)을 이용하였다.

0.6 [mg]의 Te를 전량 증발시켰을 때의 막두께는 10.6 [\AA]정도 이었고, 실제로 직접 실측한 결과와의 오차는 10 [%]이내 이었다.

(2) Se 膜의 形成과 多結晶化

Te를 증착시킨후 Se 층을 형성시켰다. 증착시의 진공도는 1.0×10^{-5} [$Torr$]이하로 유지 하였다.

Se 증착법은 Ta.boat에 Se를 충분히 넣고, 용해시킨 후 Se중의 O_2 나 불순물을 제거 시키기 위해서 5~10분간 방치해 두었다가, 3~6 [μm]의 Se막을 증착 시켰다.

Se 증착시간은 필요로 하는 Se막 두께와 전류에 의하여 변하였고, 5 [μ]의 Se막 두께를 증착 시키자면 0.6 [A]의 전류로서 10 [$分$]정도 이었다.

증착후의 Se막은 非晶質로 고저항이므로 열처리하여 다결정 Se로 만들어 低抵抗으로 하였다. 6,7) 열처리 방법은 熱基板을 약 180 [°C]의 일정온도로 한 다음 열기판상의 slide glass에 소자를 놓고 약 3[분]간 방치한 후 소자를 열기판에서 꺼내어 급냉시켰다. 素子の 基板洗淨이 불충분하면 열처리 후 pin hole이 발생하였고 또 Se막 두께가 8[μm] 이상이면 막이 剝離하였다.

(3) Se 태양전지의 特性測定

제작된 태양전지의 평가는 AM-1 (100mW/cm²) 하에서 전압-전류특성, 開放端電壓, 短絡光電流, 曲線因子 및 에너지 變換效率등을 구해서 각 소자에 대하여 검토 하였다.

또 각종시료의 결정상태를 관찰하기 위하여 시료의 X선회절도와 ASTM card에 의한 자료를 분석하였다. 8) X선회절장치는 일본 Rigaku社의 Geigerflex 4036 형으로 특성파장 λ=1.5405Å (Cu Kα, Ni filter), 35KV,

15mA, Scanning speed 2θ°/min., Time constant 1sec., Scalar 2 × 10³cps, D.S.1°, R.S. 0.3mm, S.S.1°의 조건으로 측정하였다.

III. 實驗結果 및 考察

1. Te막 두께 의존성

ITO/Se 태양전지는 ITO와 Se간에 冶金的인 접합층을 형성시킬 목적으로 10[Å] 정도의 Te薄層을 삽입시켰다. Te증착막이 10[Å] 정도에서는 연속막을 형성시키지 않고 ITO표면에 離散的인 입자가 분포되었다.

Photo.1은 Se-ITO간에 Te를 증착시키는 경우와 증착하지 않은 경우의 열처리 후의 Se薄層의 표면사진이다. Photo.1(a)는 Te를 증착시키지 않은 사진으로 배율은 440 배이다.

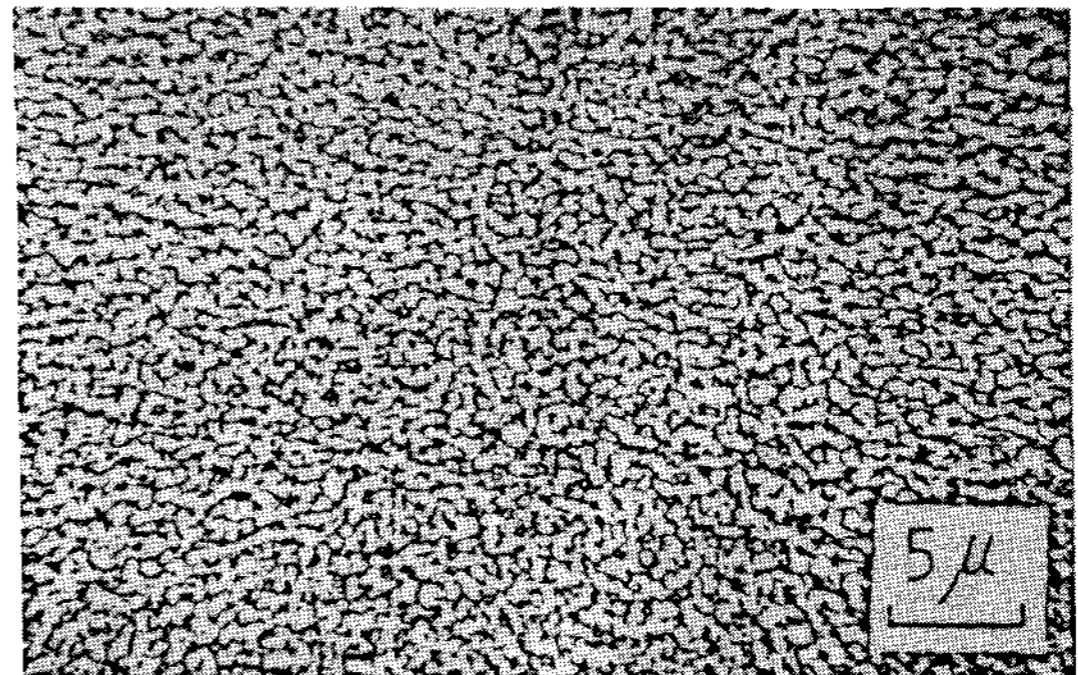
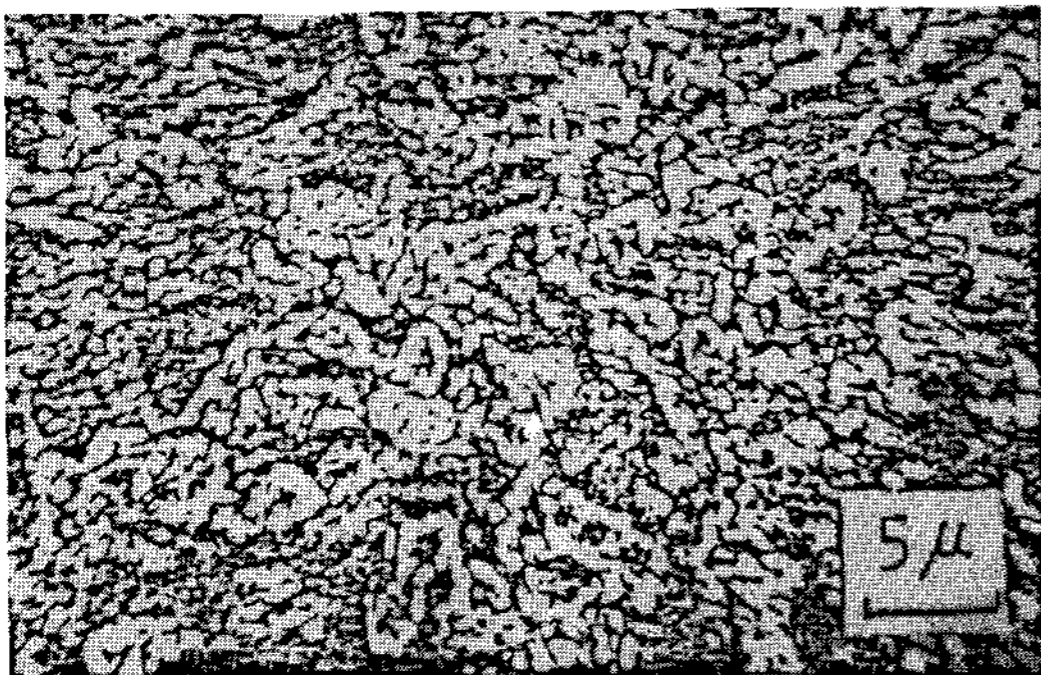


Photo.1 Scanning electron micrographs of crystalline Se films without Te-dope (a) and with Te-dope(b)

Te를 증착시키지 않으면 열처리 후 Se는 ITO층위에 연속막이 얻어지지 않았고, 繼續膜이 형성되었다. (b)는 Te를 증착시켰을 때의 Se 박막사진으로 배율은 440 배이다.

Te를 증착 시켰더니 입자가 미세한 다결정

막이 되었다. Te대신 타원소를 증착시켜 보면 Te보다 양호한 접합특성을 나타내지 못하였다. 이것은 Te가 Se와 동일 VI족 반도체에 속해 있어서 格子定數가 Se는 a = 4.355[Å], C = 4.949[Å] 이고, Te는 a = 4.447[Å]

으로 Se와 Te의 格子定數들이 비교적 근사치이므로 열처리시 접합면 근처에서 Se-Te 化合物이 형성되어 Se-ITO의 접합성을 양호하게 하려는 야금적 효과를 나타낸다고 생각된다. 그리고 Se와 Te의 일함수는 각각 5.9[eV], 4.95[eV]이어서 두 재료는 쉽게 ohmic 接觸이 이루어진다고 해석된다. 여기에서 Te량이 너무 過多하게 증착되면 Se-ITO간이 단락되어 버리고, 반대로 Te량이 너무 적으면 Te의 야금적 효과가 불충분하여 Se-ITO간의 접촉이 脆弱하여져서 광전에너지 변환효율이 不良하다고 판단된다.

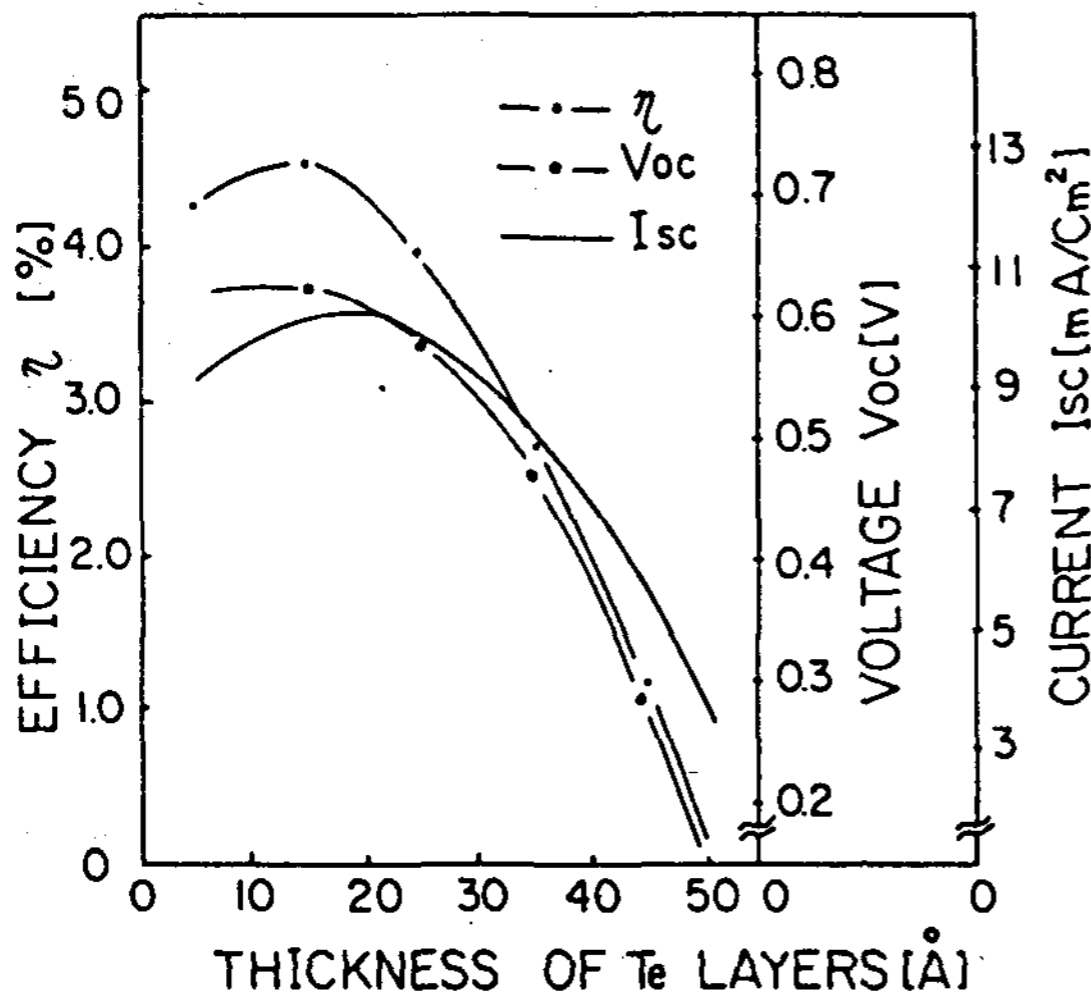


Fig.2 Te dependence of current, voltage and efficiency

Fig.2에 개방단전압 Voc, 단락전류 Isc, 효율 η 등의 Te막 두께 의존성을 나타냈는데 Te막 두께가 10~15[Å] 근처에서 최고 변환효율이 얻어졌다.

2. 蒸着速度의 影響

양질의 Se막을 얻기 위하여 증착속도를 여러가지로 변화 시키면서 Se를 증착하여 각 소자의 특성을 평가하였다.

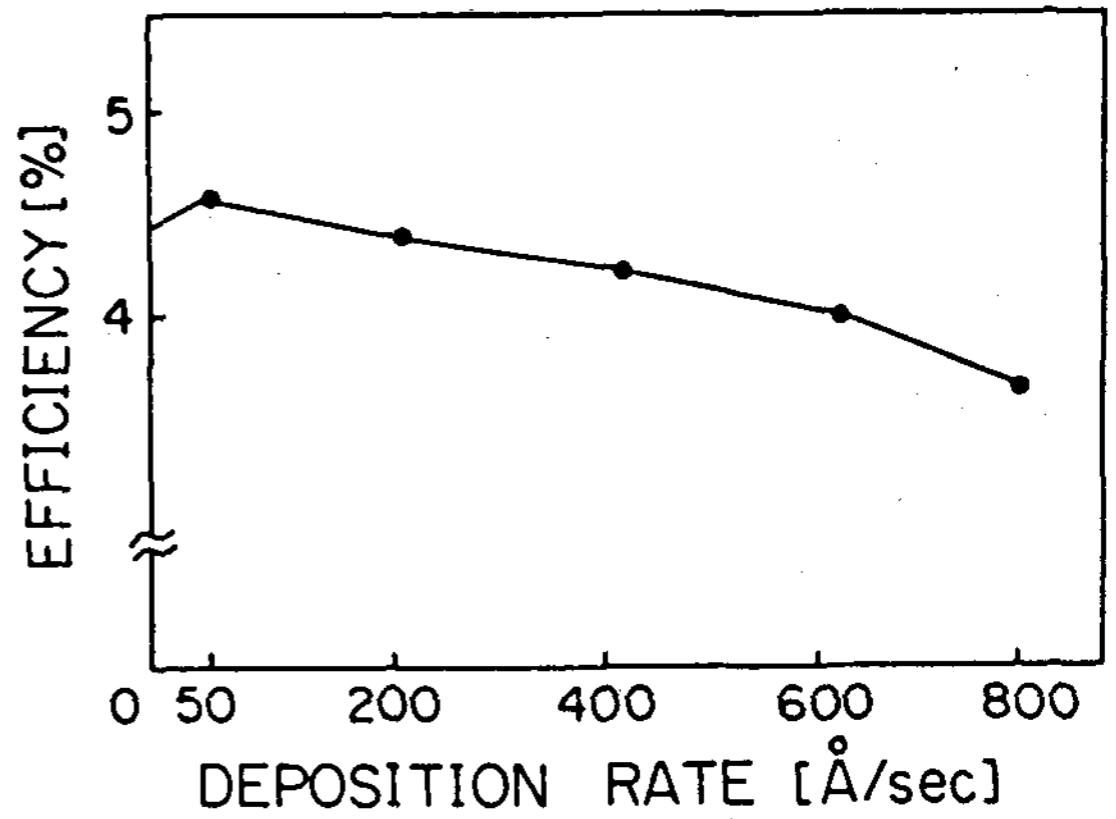


Fig.3 Relation between deposition rate and efficiency

Fig.3에 증착속도와 효율과의 관계를 나타냈다. 그림에서 보는바와 같이 증착속도가 50[Å/sec] 정도에서 에너지 변환 효율이 양호하였다. 이 현상은 전위장벽 높이의 변화와 이상인자의 변화 때문이라고 판단된다.

Fig.4는 X선회절기에 의한 열처리 후의 Se막의 X선회절무늬이다. 이 회절무늬로부터 다결정 Se의 결정입경을 Scherrer 식⁸⁾을 이용하여 계산하여 그 결과를 Fig.5에 표시하였다.

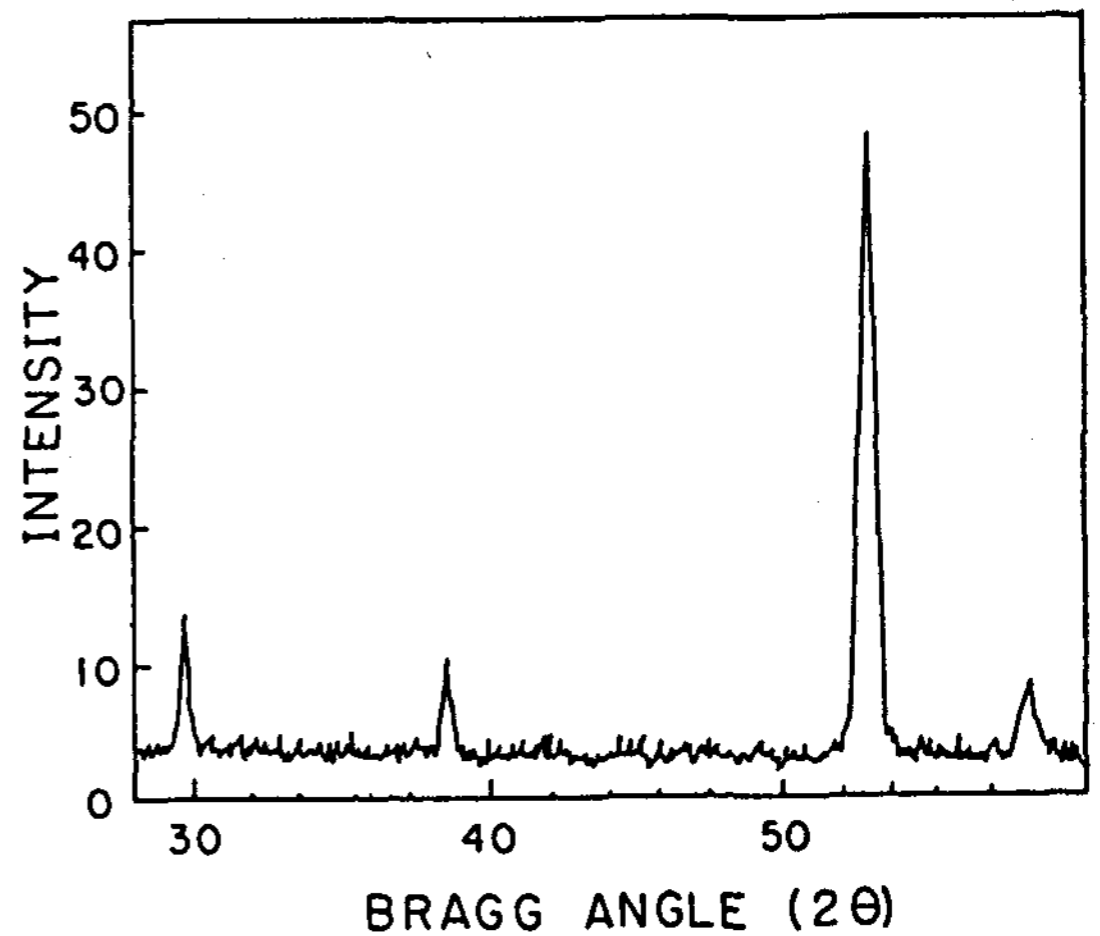


Fig.4 X-ray diffraction patterns of poly-crystalline Se thin film

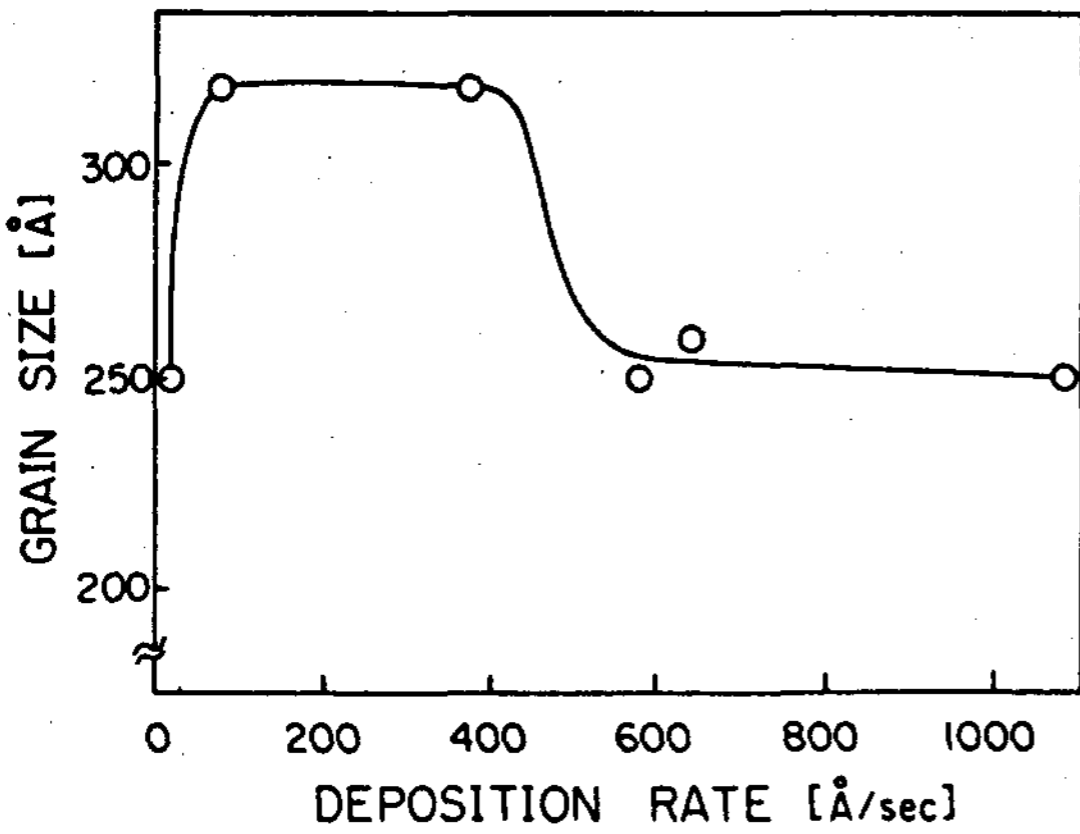


Fig.5 Relation between deposition rate and grain size

Fig.5 에서와 같이 19 [Å / sec] 시의 粒徑이 약 250[Å]로 매우작고 81 [Å/sec] 와 383 [Å / sec] 때는 약 320 [Å]으로 매우 크다. 586 [Å / sec] 이상에서는 다시 약 250 [Å]으로 작아졌다. 이와같이 된 이유는 증착속도가 늦어지면 Se₂나 Se₆와 같은 분자가 기판 표면상태에 따라서 서서히 堆積되기 때문에 입도가 작고 緻密한 막이 되는 것이고 증착속도가 빨라지면 고분자 상태 그대로 기판에 퇴적되므로 막질이 不良하다고 생각된다.

이상과 같이 다결정 Se는 증착속도를 느리게 하면 입도가 작고 치밀한 막이 얻어져서 導電率, acceptor 密度 및 移動度가 커서 단락전류 I_{sc}가 증대되고 또 Se표면의 요철이 심해지기 때문에 Se와 Pt와의 ohm性이 개선되므로 理想因子 n값이 좋아져서 결과적으로 에너지 변환효율이 向上된다고 판단된다.

3. 熱處理 效果

Se를 증착한 후의 열처리 공정은 양질의 多結晶 Se를 얻는데 큰 영향을 미쳤다. 증착 후의 Se는 非晶質로 저항율이 10¹²~10¹⁷ [Ω·cm] 정도여서 그값은 매우 높았다. 열처리를

하면 비정질 Se가 저항율이 10⁵ ~ 10⁶ [Ω·cm]의 多結晶 P형 Se로 변화하였다. 열처리 온도는 融點(217 °C)에 근접할수록 저항율이 낮은 다결정 Se가 얻어지는데 실제로는 Se가 融解 되는것을 피하기 위해서 180 [°C]에서 열처리 하였다. 열처리 방법은 急熱시켜서 열처리한 후 急冷시켰다.

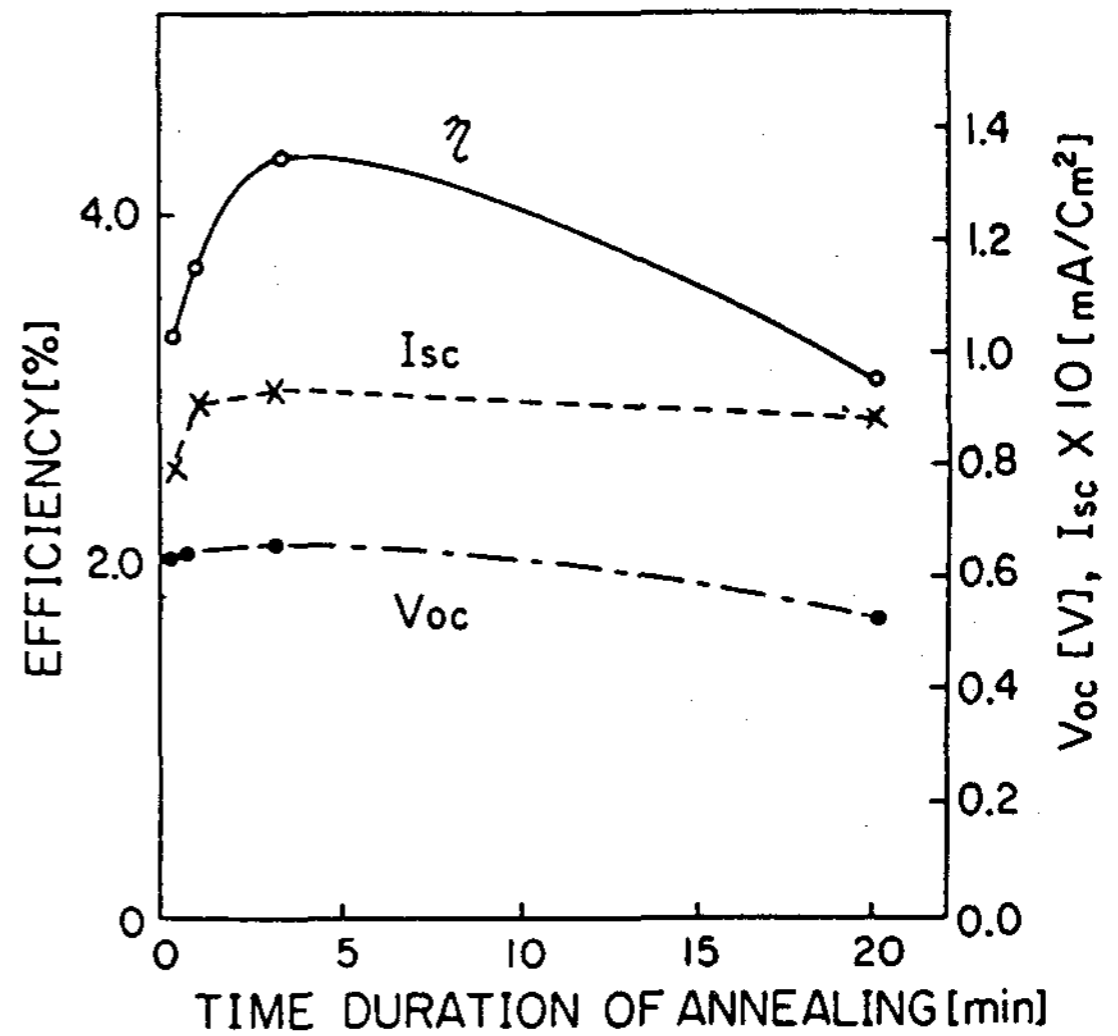


Fig.6 Characteristics of time duration of annealing

Fig.6에 열처리 시간과 開放端電壓 Voc, 短絡電流 I_{sc}의 관계를 표시하였다. 효율은 4 [分]일때 최고이고, 그보다 열처리 시간이 길거나 짧으면 효율은 저하하였다. 이와같은 현상은 열처리시간이 4 [分]보다 짧으면 Se막이 다결정으로 不充分하게 轉移하기 때문에 I_{sc}가 낮아지고, 한편 열처리 시간이 4 [分]보다 길면 Te나 ITO내의 Zn과 알칼리 물질등이 Se층 내부로 확산하여 막질을 不良하게 하므로 Voc가 낮아져서 효율이 저하된다고 생각된다.

4. 太陽電池의 特性

Fig.7은 AM-1하에서의 Se 태양전지의 전압-전류 특성으로 지금까지 얻은것 중의 최고 에너지 변환효율은 4.52 [%]이었다.

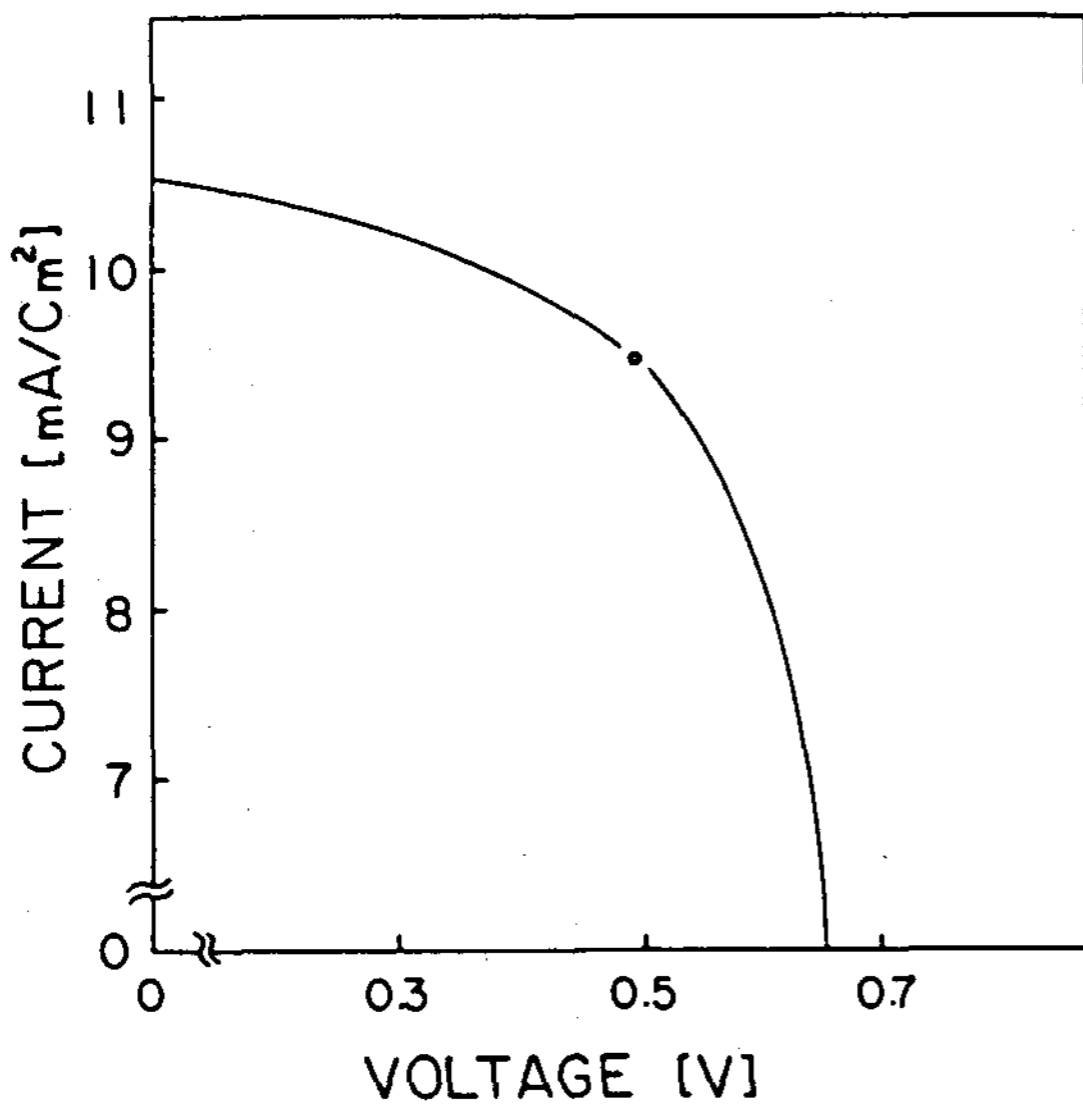


Fig.7 Illuminated I-V characteristics of Se solar cell

Table 1 The Optimum in Manufacturing Se Solar Cell.

ITO sub.glass	Transmittance > 80 [%] Sheet resistance < 10[Ω]
Se raw material	Asia Co.Ltd., 4 - N.
Thickness of Te layer	10[Å]
Thickness of Se layer	6[μm]
Deposition degree of vacuum	1.0 × 10 ⁻⁵ [Torr]
Deposition rate	50[Å/sec]
Annealing temp.	180[°C]
Annealing time	4[min]

Se 태양전지를 고효율화 하기 위하여 상기의 실험결과를 종합한 제작조건의最適化는 Table 1과 같다.

그러나 앞으로 Se 태양전지를 보다 고효율화 하기 위해서는 Te 층을 介在시키지 않고 다결정 Se를 얻을수 있는 열처리법을 개발하는 것이 금후의 과제라고 생각된다.

VI. 結 論

이상과 같은 실험결과 및 고찰과 검토로부터 Se 태양전지의 제작방법과 조건, 전기적 기초특성 및 고효율화 방안에 대하여 다음과 같은 결론을 얻을수 있었다.

1. ITO-Se 간의 Te 박층은 불가결의 구성요소로서 열기판을 써서 열처리하여 에너지 변환효율을 크게 향상 시켰다.

2. Te막 두께는 10[Å] 이하 까지는 야금적 효과가 소자특성에 대해서 正의 작용을 하고, 15[Å] 이상이면 Se-ITO간이 전기적으로 단락되기 때문에 특성이 負의 효과를 나타냈다. 따라서 Te막 두께의 최적치는 10~15[Å] 임을 알았다.

3. Se의 증착속도를 느리게 하면 입도가 작고, 치밀한 Se막이 얻어졌다. 따라서 증착속도를 조절하여 막질을 개선시켜서 에너지 변환효율을 향상 시킬수 있었다.

4. 본 연구에서 최고의 에너지 변환효율은 Sheet 저항 1[Ω/□], 투과율이 80[%] 이상인 양질의 ITO기판을 사용하여 4.52[%]의 에너지 변환효율을 얻었다.

REFERENCES

1. Akio Kunioka and Tokio Nakada, "High-Efficiency Selenium Photovoltaic Solar Cells", Digest of Tech. Papers, 1982, pp. 29-30.
2. Tokio Nakada and Akio Kunioka, "Polycrystalline Thin-Film TiO₂/Se Solar Cells", J.J. Appl. Phys., 24(7), 1985, pp. L536-L538.
3. Shaw and Ghosh, "CdO/CdSe/Se Solar Cells", Solar Cells, 1, 1980, pp. 431-433.

4. Ito, Oka, Takeda and Mizushima, "SnO₂/CdSe/Se Solar Cells", J.J. Appl. Phys., 23, 1984, pp. 719-801.
5. Katsuro Okyama, "Internal Stress in Evaporated Tellurium Films", J.J. Appl. Phys., 22, 1983, pp. 934-937.
6. K.S. Kim and D. Turnbull, "Crystallization of Amorphous Selenium Films, 11, Photo and Impurity Effects". J. Appl. Phys., 45, 1974, pp. 344-7, 3452.
7. Hiroshi Nimura and Kazumi Koyama, "Effects of Heat Treatment of CdS Single Crystals in Se Vapor", J.J. Appl. Phys., 17, 1978, pp. 581-582.
8. 化學同人, "機器分析のてびぎ", pp. 49-72 (東京 丸善(株))