

【 論 文 】

이종접합 태양전지 (II - VI)의 제작과 물성에 대한 연구 (n-Cd_{1-x}Zn_xS / p-Si 태양전지를 중심으로)

Fabrication and Physical Properties of Heterojunction Solar Cell (II - VI) of n-Cd_{1-x}Zn_xS/p-Si

이 수 일*
Soo-Il Lee

김 병 철*
Byung-Chul Kim

서 동 주*
Dong-Joo Seo

최 성 휴*
Seong-Hyu Choi

홍 광 준*
Kwang-Joon Hong

유 상 하*
Sang-Ha You

ABSTRACT

Heterojunction solar cells of n-Cd_{1-x}Zn_xS/p-Si were fabricated by solution growth technique. The crystal structure, spectral response, surface morphology, and I-V characteristics of the n-Cd_{1-x}Zn_xS/p-Si heterojunction solar cells were studied.

The Cd_{1-x}Zn_xS layer deposited on a silicon substrate (111) were found to be a cubic structure with the crystal orientation (111), (220) of the CdS and to be a hexagonal structure with crystal orientation (100) of the ZnS.

The open-circuit voltage, short-circuit current, fill factor, and conversion efficiency of n-Cd_{1-x}Zn_xS/p-Si heterojunction solar cell under 100mW/cm² illumination were found to be 0.43V, 38mA, 0.76, and 12.4%, respectively.

1. 서 론

태양전지는 태양에너지를 직접 전기에너지로 변환하는 전자 소자로서 1839년 E. Becquerel 이 전해질 용액속의 전극이 태양광을 받으면 전기가 발생한다는 광기전력 효과를 처음 발견한 이후 1954년 D. M. Chapin, C. S. Fuller 등이 silicon p-n 접합에 의해 최초로 태양전지를 제작하였으며, 1970년 중반까지 태양전지는 대체에너지 보다는 인공위성의 동력원에 필요한

신뢰성 내구성 및 효율증가에 관한 연구가 대부분이었으나 1970년대 말부터 가격의 저렴화를 통한 대체에너지로서의 실용화에 많은 연구가 진행중에 있다.

II - VI족 박막을 이용한 태양전지는 1954년 D. C. Reynolds가 CdS 단결정의 광기전력효과를 발견함으로써 비롯되었으며 CdS/Cu₂S계 태양전지는 M. K. Mukherjee¹⁾, B. G. Caswell²⁾, W. C. Siu³⁾, R. B. Hall⁴⁾, J. A. Bragagnolo⁵⁾,

* 정회원: 조선대학교

S.Saksena⁶⁾, F.J.Bryant⁷⁾ 등이 연구하고 있으며 $Cd_{1-x}Zn_xS/Cu_2S$ 계 태양전지는 Karl H.Norian⁸⁾, R.B.Hall 과 R.W.Birkmire⁹⁾ 등이 그리고 $CdS/CdTe$ 계 태양전지는 Kim W. Mitchell¹¹⁾ 등이 연구 보고하였으며 그리고 Si 단결정 기판위에 II-VI족 화합물 반도체 박막을 성장시켜 제작한 n- $CdS/P-Si$ hetero-junction 태양전지는 F.M.Livingstone¹¹⁾, C.Coluzza¹²⁾, R.R.Arya¹³⁾, Toshikazu Suda¹⁴⁾ E.Scafe¹⁵⁾ 등 많은 과학자들이 연구하였고 특히 n- $Cd_{1-x}Zn_xS/p-Si$ heterojunction 태양전지는 F.A.Abouelfotouh¹⁶⁾⁻²¹⁾ 등이 이론과 실험을 통하여 연구하였는데 이론적계산에 의하면 AM1(100mW/cm²) 하에서 단락광전류는 48mA, 개방전압 0.42V, 태양에너지 변환효율이 16.35% 정도로 기대 된다고 보고하였고 또 electronbeam evaporation 으로 $Cd_{1-x}Zn_xS$ 박막을 Si 기판 위에 성장시켜 제작한 태양전지는 9~11%의 효율을, Sputtering method 로 $Cd_{1-x}Zn_xS$ 박막을 Si기판 위에 성장시켜 제작한 태양전지는 7.5%의 태양에너지 전환효율을 얻었다고 보고하고 있다.

본 연구는 제작비용이 저렴하고 대면적화가 용이한 화학증착법으로 $Cd_{1-x}Zn_xS$ 박막을 Si(111) 단결정 기판 위에 성장시켜 그 결정 구조와 n- $Cd_{1-x}Zn_xS/p-Si$ heterojunction 태양전지의 spectral response, surface morphologies, 전류-전압특성 및 출력특성을 조사하여 보고하고자 한다.

2. 실험

2-1 n- $Cd_{1-x}Zn_xS/p-Si$ hetero-junction 태양전지 제작

2-1-1 Si 기판 준비
비 저항이 5~15 $\Omega-cm$ 이며 결정방위가 (111) 이고 두께가 0.45 mm, 직경이 7.5 cm 인

P형 단결정 silicon을 적당한 크기로 자른 다음 HNO_3 와 중성세제로 세척한 후 HNO_3 와 HF를 85 : 15로 혼합하여 만든 etching solution에 넣어 초음파 세척기 (MRK-CA-20)를 이용하여 약 30초 정도 etching 한 후 acetone과 isopropyl alcohol 및 증류수로 세척하였다.

2-1-2 $Cd_{1-x}Zn_xS$ 박막 성장

준비된 Si (111)기판 위에 $Cd_{1-x}Zn_xS$ 박막을 화학증착법으로 성장시켰다. 증착시 사용된 용액은 $CdCl_2$ (도구약품, 특급 98%) 2 M, $ZnCl_2$ (신양화학, 특급, 96%) 2 M, H_2NCSNH_2 (순정화학, 특급, 98%) 2 M로 만들었고 Si(111) 기판 위에 증착시킬 수용액은 $CdCl_2 + ZnCl_2, H_2NCSNH_2$, 암모니아, 증류수를 1:1:4:5의 비율로 혼합하여 잘 세척된 비이커에 넣고 교반기 (Corning, PC-101) 로 충분히 교반시켜 만들었다. 이 수용액을 잘 세척된 시험관 속에 넣고 이속에 준비된 Si (111)기판을 넣어 증탕기 속에서 90°C로 1시간 정도 유지시키면 $Cd_{1-x}Zn_xS$ 박막이 Si (111)기판 위에 성장된다.

2-1-3 전극제작

Si(111)기판 위에 성장된 $Cd_{1-x}Zn_xS$ 박막을 증류수로 세척 건조시켜 Ar gas 분위기 (2L/min)의 전기로 속에서 온도별 (300°C 부터 50°C씩 증가시키면서 600°C 까지), 시간별 (30분, 60분, 90분, 120분)로 열처리 한 후 자연냉각시켜 tungsten carbide scriber로 1cm×1.5cm 크기로 잘라 Si (111)기판위 $Cd_{1-x}Zn_xS$ 박막면은 수광면적이 1cm²가 되도록 폭이 0.1mm, 간격이 1mm인 mask를 제작하여 진공증착기 (shimadzu, Type E-250)로 In(5N)을 증착하고 뒷면 전체는 In을 증착시켜 In 위에 silver wire를 silver paste로 도포하고 접착제

(ALTECO)로 고착하여 전극을 형성하였고, $Cd_{1-x}Zn_xS$ 박막면은 빛의 반사를 막고 박막면을 보호하기 위해서 MgF_2 (4N)를 증착시켜 $n-Cd_{1-x}Zn_xS / p-Si$ heterojunction 태양전지를 제작하였고 그 구조도는 Fig.1과 같고 완성된 태양전지는 Fig. 2와 같다.

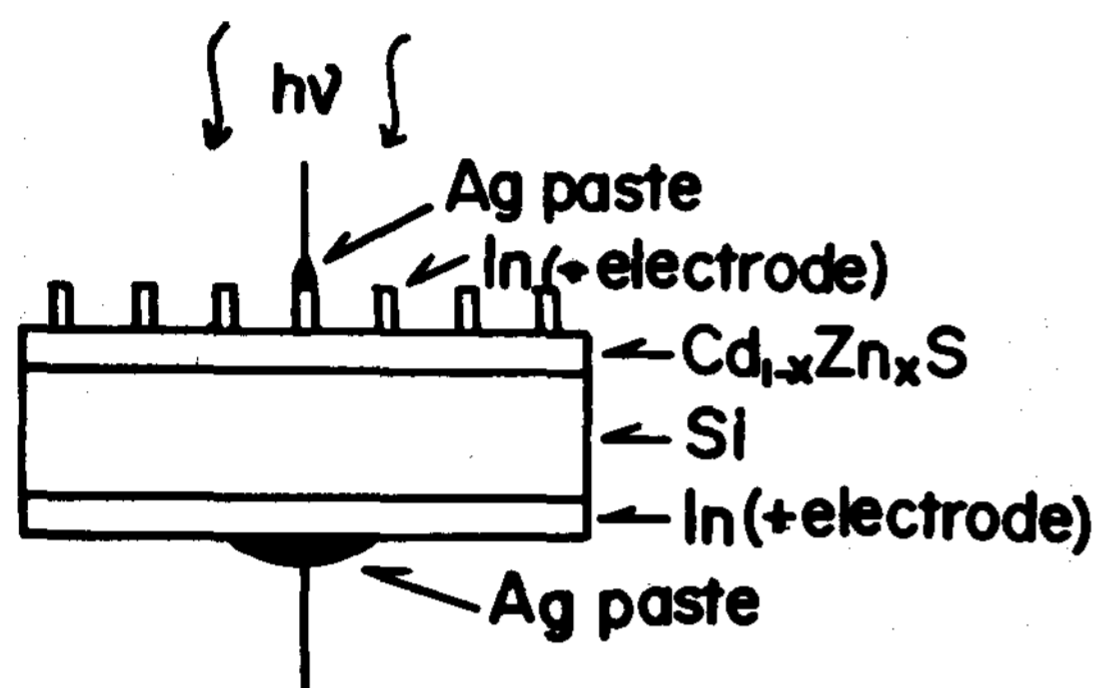


Fig.1 Schematic diagram of $n-Cd_{1-x}Zn_xS/p-Si$ heterojunction solar cell

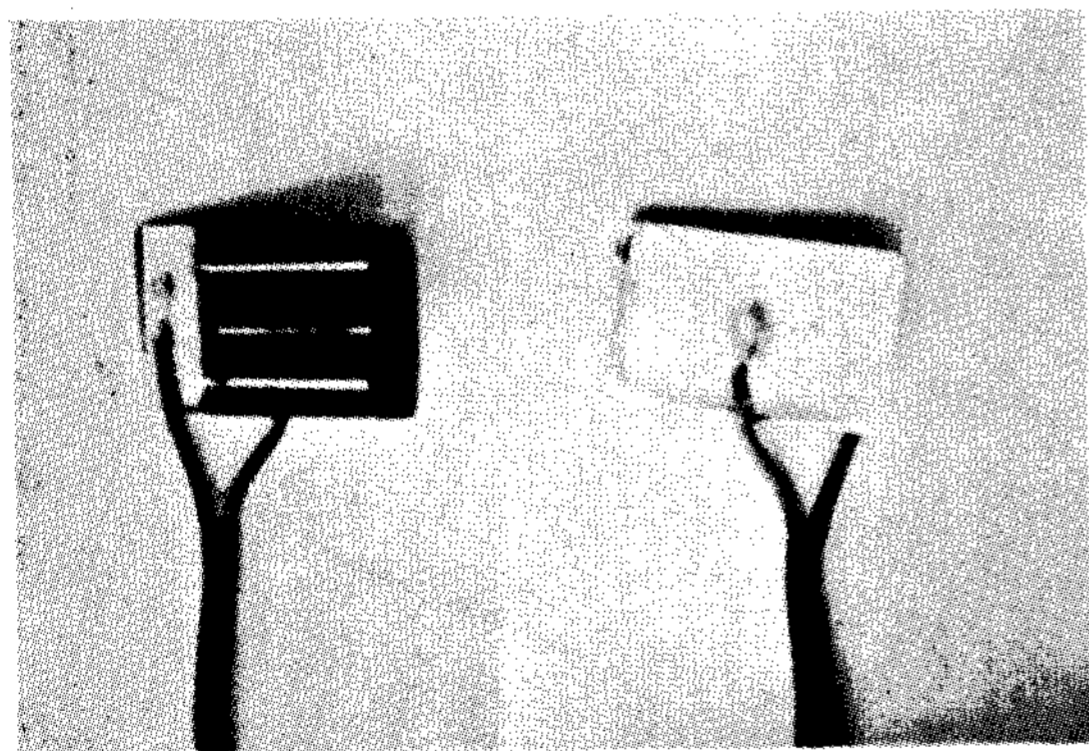


Fig. 2 The photograph of $n-Cd_{1-x}Zn_xS/p-Si$ heterojunction solar cell

2-2 측정장치

Si(111) 기판 위에 화학증착법으로 $Cd_{1-x}Zn_xS$ 박막을 성장시킨 $Cd_{1-x}Zn_xS/Si$ 의 결정구조는 X-ray diffractometer(Ri-

gaku Geiger Flex - 4036)로 조사하고 $n-Cd_{1-x}Zn_xS/p-Si$ heterojunction 태양전지의 spectral response 측정은 monochrometer(Bausch & Lomb, 1350 grooves/mm) X-Y recorder (National, VP-6422A)를 이용하여 400 nm에서 1,100nm의 광영역에서 측정하고 surface morphology는 Orthoplan-pol reflected microscope (Leitz)를 이용하였고 전류-전압 특성 및 출력특성은 100mW/cm² tungsten hologen lamp와 electrometer(Kikusui, DMZ-1,400), curve tracer, oscilloscope를 이용하여 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1 결정구조

결정방위가 (111)인 Si 기판 위에 화학증착법으로 $Cd_{1-x}Zn_xS$ 박막을 성장시킨 $Cd_{1-x}Zn_xS/Si$ 의 X-ray 회절무늬는 Fig. 3과 같다. Fig. 3은 수용액 조성비($x = Zn / Cd + Zn$)가 0.4이고 350 °C로 1시간 열처리한 경우의 x-ray 회절무늬로서 Si(111) 단결정 위에 cubic 구조를 갖는 (111), (220)면의 CdS 박막과 hexagonal 구조를 갖는 (100)면의 ZnS 박막이 혼합된 $Cd_{1-x}Zn_xS$ 박막이 성장되었음을 알 수 있다.

3-2 Spectral Response

$n-Cd_{1-x}Zn_xS/p-Si$ heterojunction 태양전지의 spectral response의 측정 결과는 Fig. 4와 같다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 파장이 400 nm에서 1,100 nm에 이르는 넓은 입사광 영역에서 광기전력이 발생하였고 특히 파장이 600 nm에서 900 nm의 입사광 영역에서는 flat response임을 보여주고 있는데 이것은 Si

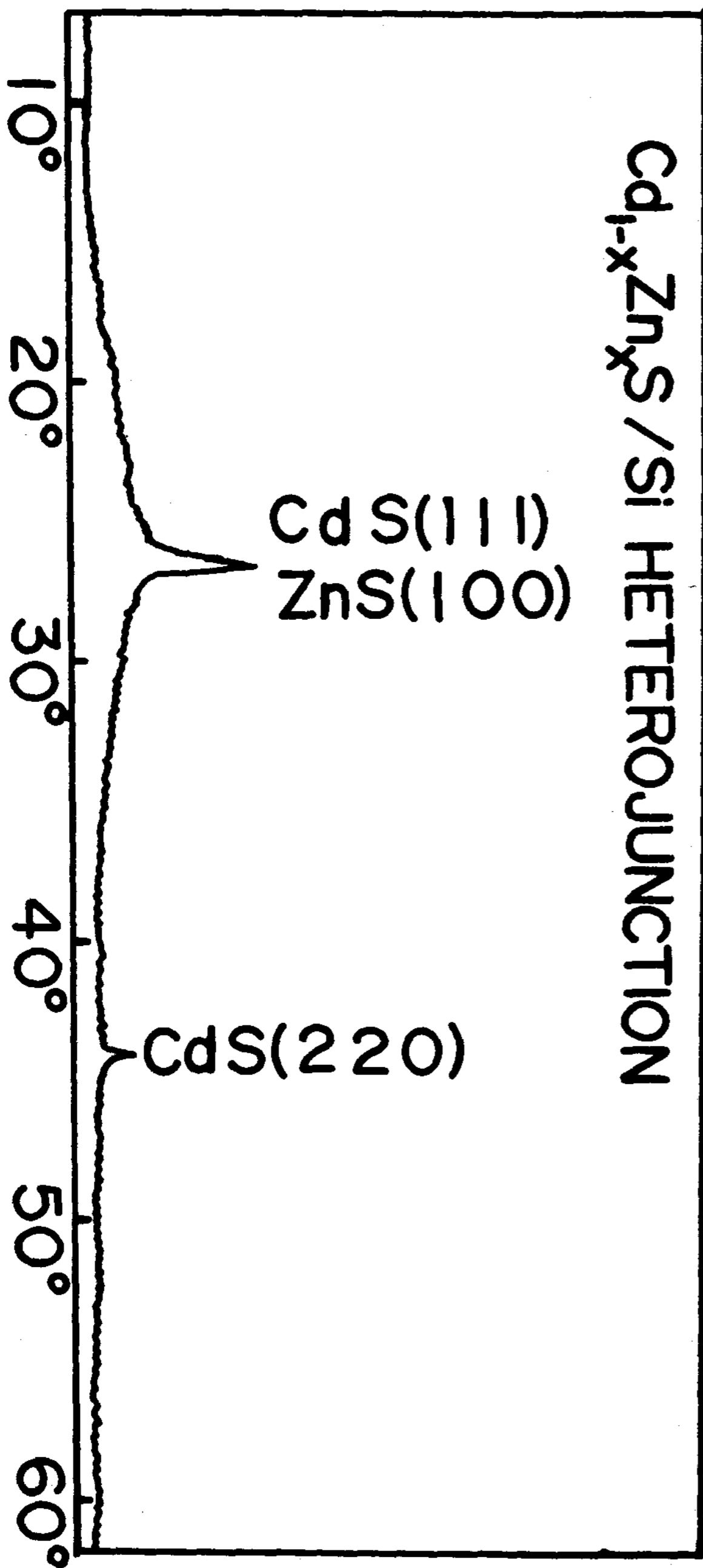


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of $Cd_{1-x}Zn_xS/Si$

기판위에 성장된 $Cd_{1-x}Zn_xS$ 박막이 단결정형의 구조를 갖게되어 광투과율이 높아 Si에서 광 carrier가 많이 생성되어 photo-response를 증가시켰다고 생각되

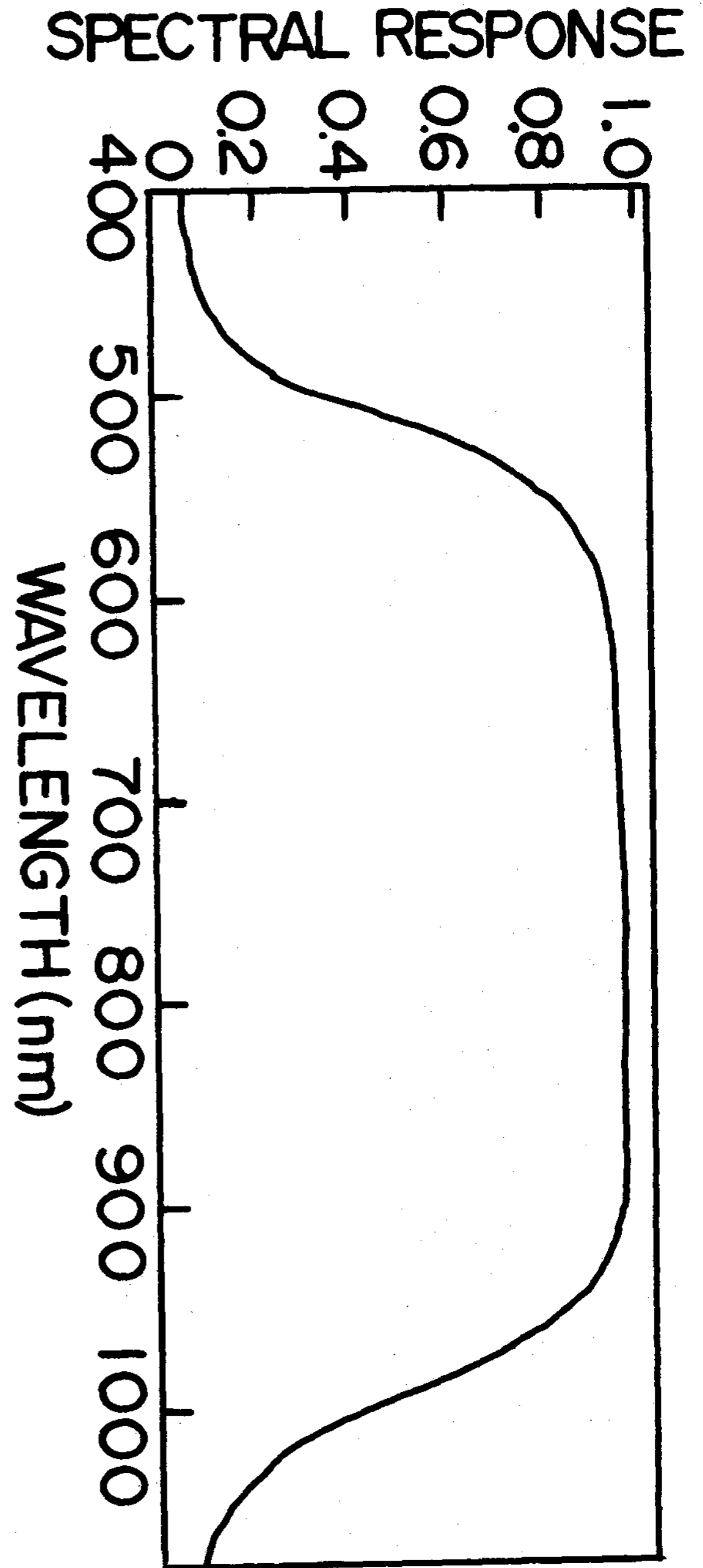
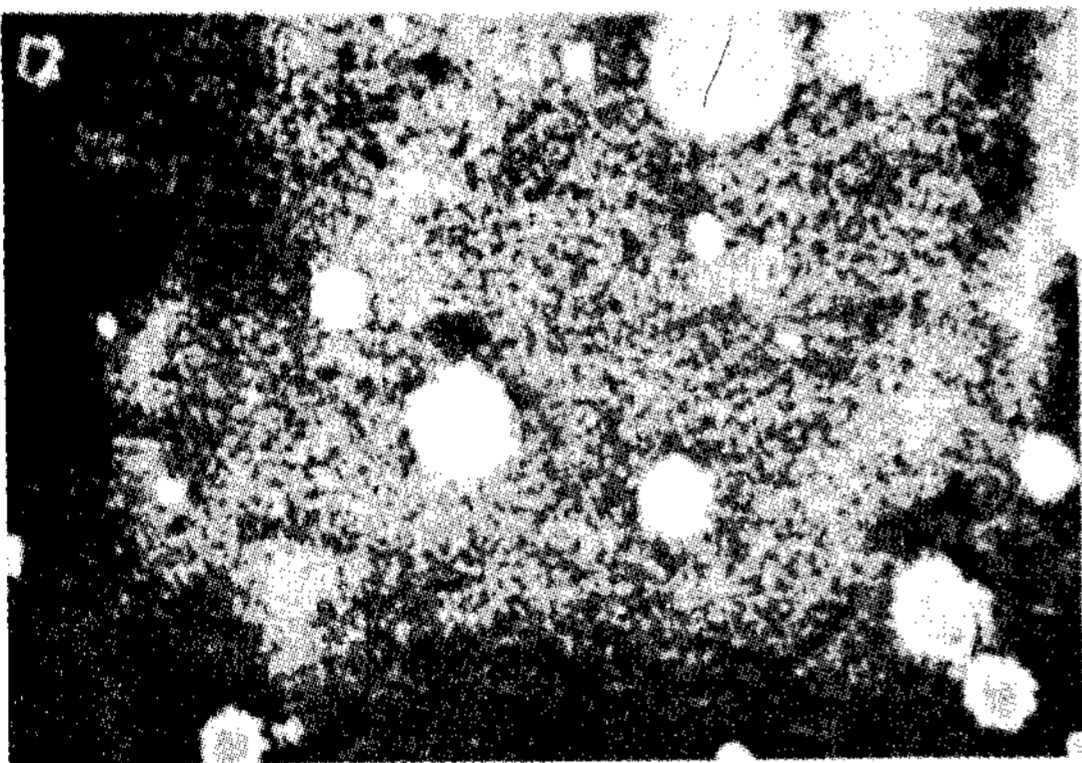


Fig. 4 Relative spectral response of $n-Cd_{1-x}Zn_xS/p-Si$ heterojunction solar cell

며 이것은 $n-Cd_{1-x}Zn_xS/p-Si$ heterojunction 태양전지의 특성을 잘 나타내 준 것이다.

3-3 $Cd_{1-x}Zn_xS/Si$ Heterojunction의 표면

$Cd_{1-x}Zn_xS/Si$ heterojunction의 surface morphologies 는 Fig. 5 (a), (b)와 Fig. 6 (a), (b)와 같다. Fig. 5 (a), (b)는 Si(111)기판 위에 성장된 $Cd_{1-x}Zn_xS$ 박막의 100 배, 1,000 배의 surface morphologies이며 Fig. 6 (a), (b)는 350 °C로 1시간 동안 열처리한 Si(111) 기판 위에 성장된 $Cd_{1-x}Zn_xS$ 박막의 100 배, 1,000 배의 surface morphologies이다. 그림에서 볼 수 있듯이 $Cd_{1-x}Zn_xS$ 박막이 대단히 균일하게 성장되었음을 알 수 있다.

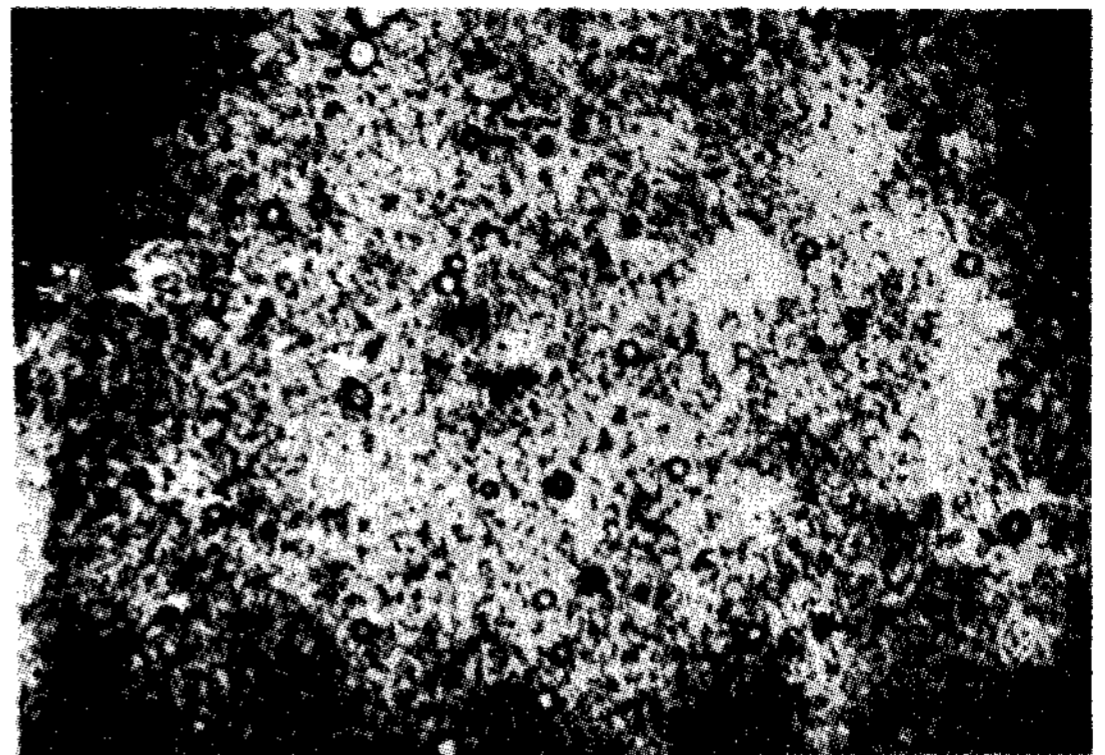


(a)

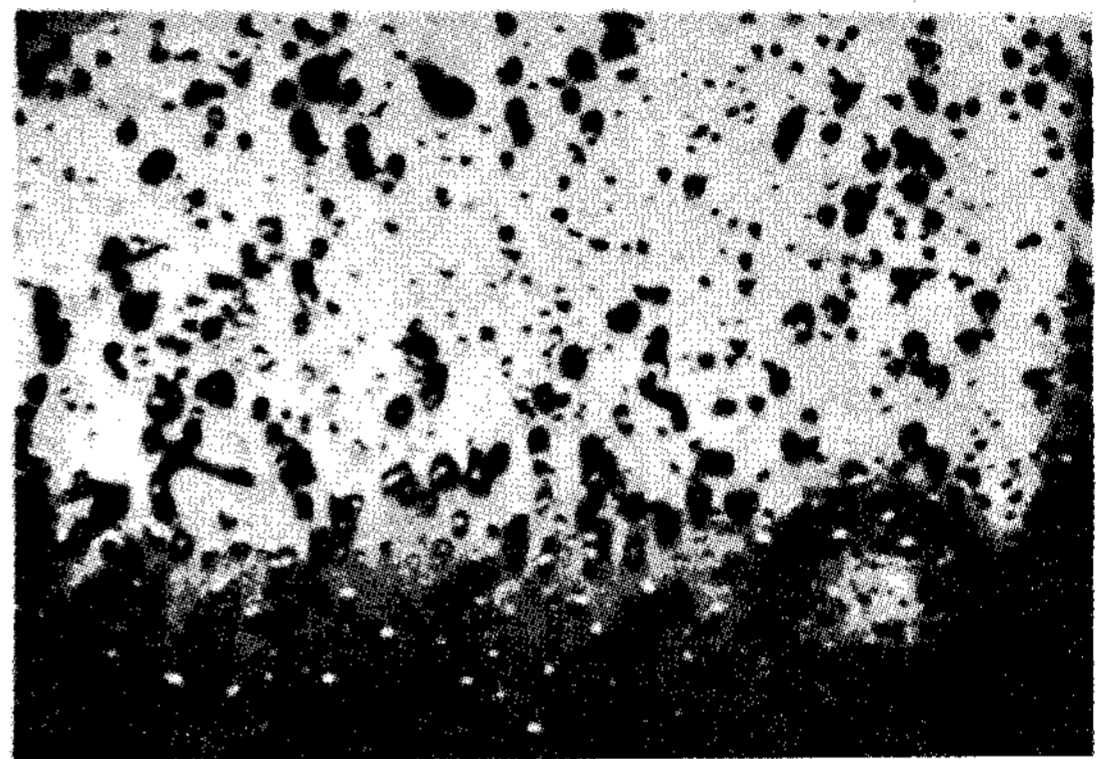


(b)

Fig. 5 The surface morphologies of $Cd_{1-x}Zn_xS/Si$ heterojunction (as deposited): (a) x100, (b) x1000



(a)



(b)

Fig. 6 The surface morphologies of $Cd_{1-x}Zn_xS/Si$ heterojunction (as annealed at 350°C for 1 hour): (a) x100, (b) x1000

3-4 n- $Cd_{1-x}Zn_xS/p-Si$ Heterojunction 태양전지의 I - V 특성

태양전지는 pn접합 diode 이므로 빛을 조사 시키지 않는 암흑 상태에서는 보통의 diode로서의 특성을 나타내고 빛을 조사시키면 기전력이 생기고 광생성전류가 흘러 태양전지로서의 특성을 가진다.

본 실험에서는 Si(111) 기판위에 $Cd_{1-x}Zn_xS$ 박막을 수용액 조성비 ($X = Zn/Cd + Zn$) 별로 증착하고 온도, 시간별로 열처리 하여 제작한 n- $Cd_{1-x}Zn_xS/p-Si$ heterojunction 태양전지를 암흑상태에서 I - V 특

Table 1 Variation of I_{sc} and V_{oc} with composition X and heat treatment temp.

X	300°C - 1 hour		350°C - 1 hour		400°C - 1 hour		450°C - 1 hour	
	I_{sc} (mA)	V_{oc} (V)	I_{sc} (mA)	V_{oc} (V)	I_{sc} (mA)	V_{oc} (V)	I_{sc} (mA)	V_{oc} (V)
0.2	17	0.41	29	0.41	11	0.35	1.2	0.32
0.3	18	0.41	34	0.42	14.7	0.36	1.6	0.36
0.4	20	0.41	38	0.43	19	0.40	2.3	0.36
0.5	16	0.40	24	0.41	10	0.35	0.8	0.30

Table 2 Variation of I_{sc} and V_{oc} with heat treatment time(at 350°C)

Time(min)	30	60	90	120
I_{sc} (mA)	26	38	28	27
V_{oc} (V)	0.41	0.43	0.41	0.41

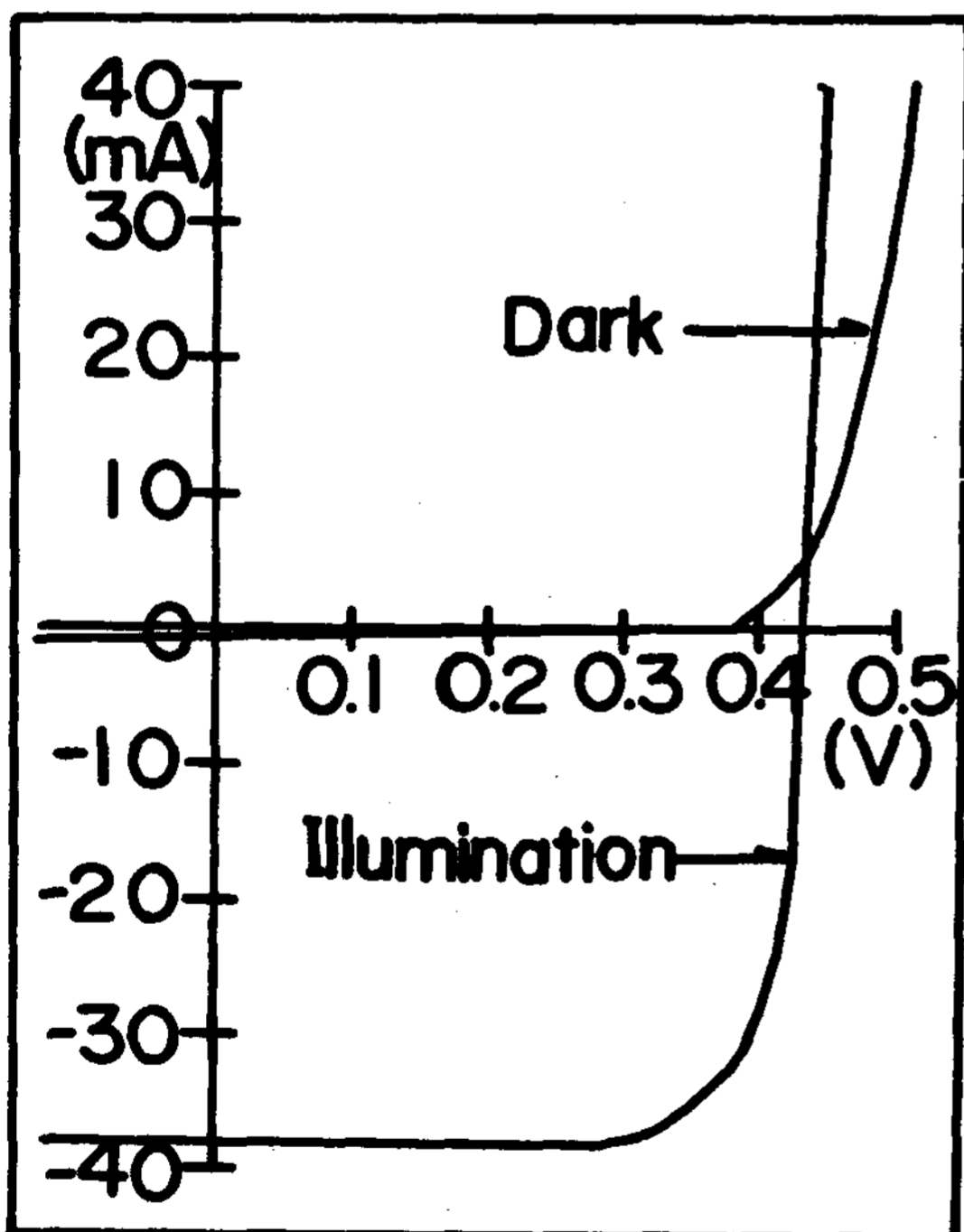


Fig. 7 I-V characteristics of n-Cd_{1-x}An_xS/p-Si heterojunction solar cell

켰을 때의 I - V 특성을 조사하였는데 그 결과는 Table1, Table2와 같다.

Table 1 과 2에서 보는 바와 같이 수용액 조성비 X, 열처리 온도 및 시간이 각각 0.4, 350 °C, 1시간일 때 I_{sc} 와 V_{oc} 가 최대값을 가진것을 알 수 있으며 이 경우의 I - V 특성 곡선은 Fig. 7과 같다. Fig.7에서 보는 바와 같이 개방전압(V_{oc})은 0.43 V이며 단락 광전류(I_{sc})는 38mA이다.

3-5 n-Cd_{1-x}Zn_xS/p-Si heterojunction 태양전지의 출력특성

n-Cd_{1-x}Zn_xS/p-Si heterojunction 태양전지의 출력특성곡선은 Fig.8과 같다. Fig.8은 수용액 조성비 X가 0.4이고 350 °C로 1시간 열처리하여 제작한 태양전지에 100mW/cm²의 광을 입사시켰을 때의 I-V 특성곡선으로서 단락광 전류밀도 (J_{sc})는 38mA/cm²이고 개방전압 (V_{oc})은 0.43 V이고 최대출력점에서의 전류밀도는 35mA/cm², 전압은 0.355V로 fill factor는 $F \cdot F = J_{mp} V_{mp} /$

성을 조사하였고 또 100mW/cm²의 빛을 조사시

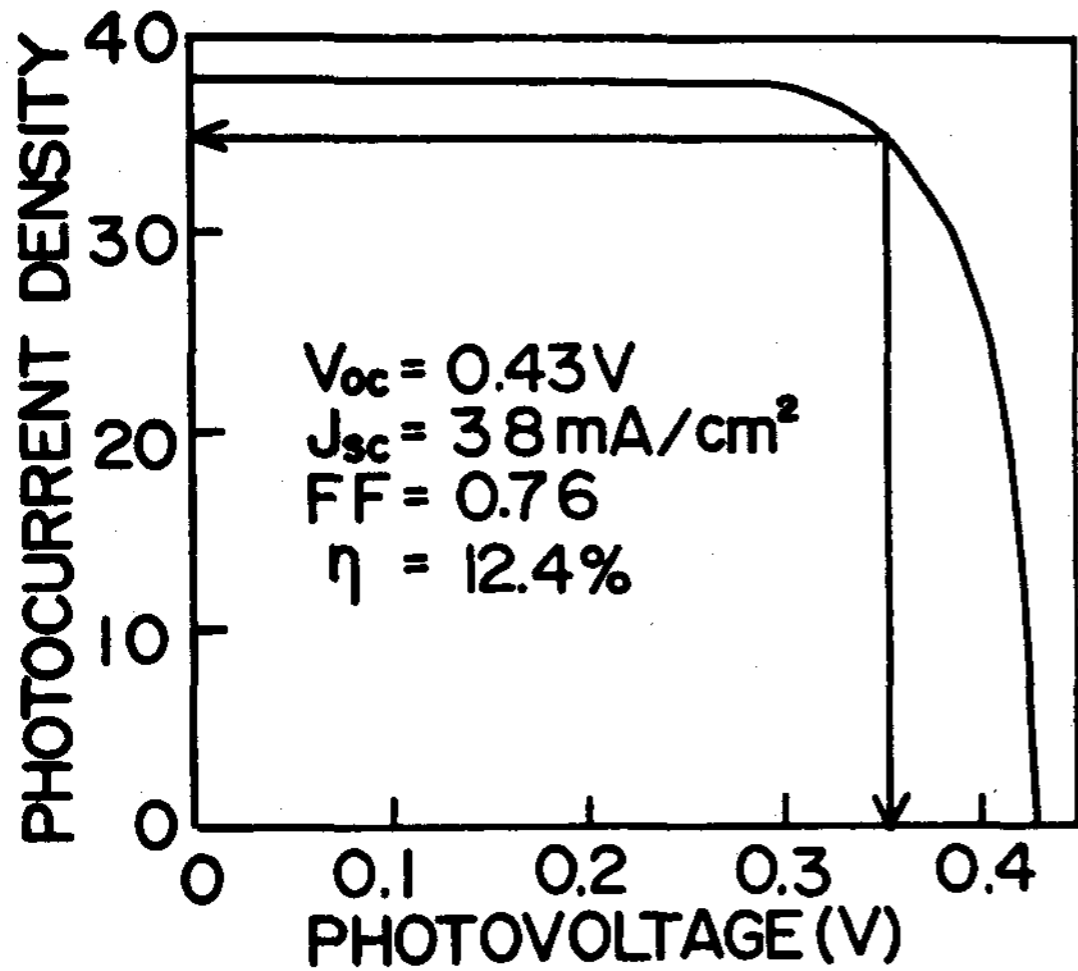


Fig. 8 I-V characteristics of n-Cd_{1-x}Zn_xS/Si heterojunction solar cell under 100 mW/cm² illumination

J_{sc} , V_{oc} 에 의해서 0.76이며 태양에너지 변환 효율은 $\eta = J_{mp} V_{mp} / P_{in}$ 에 의해서 12.4%였다. 이 값은 F.A.Abou-elfotouh²¹⁾ 등이 electron-beam evaporation으로 Cd_{1-x}Zn_xS 박막을 Si (111)기판 위에 증착시켜 제작한 태양전지에서 얻은 11%의 효율보다 더 좋은 결과임을 알 수 있다.

4. 결 론

P형 Si(111) 기판 위에 화학증착법으로 Cd_{1-x}Zn_xS 박막을 수용액 조성비별로 성장시켜 온도별 시간별로 열처리하여 제작한 n-Cd_{1-x}Zn_xS/p-Si heterojunction 태양전지의 결정구조, spectral response, surface morphologies, 전류-전압특성 및 출력특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Si (111) 기판위에 성장된 Cd_{1-x}Zn_xS 박막은 Cubic구조를 갖는 (111), (220)면의 CdS 박막과 hexagonal 구조를 갖는 (100)면의 ZnS 박막이 혼합되어 있었다.

2) n-Cd_{1-x}Zn_xS/p-Si heterojunction 태양전지의 spectral response는 파장이 400 nm에서 1,100 nm에 이르는 넓은 입사광영역에서 광기전력이 발생하고 특히 파장이 600 nm에서 900 nm의 입사광 영역에서는 flat response를 나타냈으며 이것은 n-Cd_{1-x}Zn_xS/p-Si heterojunction 태양전지의 특성을 잘 나타내 줌을 알 수 있다.

3) n-Cd_{1-x}Zn_xS/p-Si heterojunction 태양전지에 100mW/cm²의 빛을 조사시켰을 때 출력특성은 Si(111) 기판위에 증착시킨 Cd_{1-x}Zn_xS 박막의 수용액 조성비가 0.4 일 때 그리고 350 °C로 1시간 열처리하여 제작한 태양전지가 가장 좋았으며 이 경우의 개방전압은 0.43V, 단락광전류밀도는 38mA/cm², fill factor는 0.76으로서 태양에너지 변환효율은 12.4%였으며 이 값은 F.A.Abou-elfotouh등이 electron beam evaporation으로 Cd_{1-x}Zn_xS박막을 Si기판 위에 증착시켜 제작한 태양전지의 태양에너지 변환효율인 11% 보다 더욱 개선된 결과임을 알 수 있다.

후 기

본 연구는 1987년도 문교부 학술연구 조성비 지원에 의하여 수행 되었습니다.

REFERENCES

1. M.K. Mukherjee, F. Pfisterer, G.H. Hewig, H.W. Schock, and W.H. Bloss: J. Appl. Phys. 48(2), 1538 (1977)
2. B.G. Caswell, G.J. Russell, and J. Woods: J. Phys. D: Appl. Phys. Vol. 10, 1345 (1977)
3. W.C. Siu and H.L. Kwok: J. Phys. D: Appl. Phys. Vol. 11, 669 (1978)

4. R.B. Hall and J.D. Merkin: *Thin Solid Films* 63, 203–211 (1979)
5. J.A. Bragagnolo and L.C. Dinetta: *J. Vac. Sci. Technol.* 18(2), 364 (1981)
6. S. Saksena, D.K. Pandya and K.L. Chopra: *Thin Solid Films* 94, 223–232 (1982)
7. F.J. Bryant, A.K. Hariri, S. Salkalachen and C.G. Scott: *J. Phys. D: Appl. Phys.* 16, 1755–1760 (1983)
8. KARL H. Norian, Robert B. Hall: *Thin Solid Films* 88, 55–66 (1982)
9. R.B. Hall, R.W. Birkmire, J.E. Phillips, and J.D. Meaki: *Appl. Phys. Lett.* 38(11), 925 (1981)
10. Kim W. Mitchell, Alan L. Fahrenbruch, and Richard H. Bube: *J. Appl. Phys.* 48(10), 4365 (1977)
11. F.M. Livingstone, R.M. De La Rue, and W. Duncan: *Phys. Stat. Sol.* 46(a), 595 (1978)
12. C. Coluzza, M. Garozzo, G. Maletta, D. Margadonna, and R. Romaciello: *Appl. Phys. Lett.* 37(6), 569 (1980)
13. R.R. Arya, P.R. Sarro, and J.J. Loferski: *Appl. Phys. Lett.* 41(9), 355 (1982)
14. Toshikazu SUDA and Akio KUROYANAGI: *Journal of Crystal Growth* 61, 494–498 (1983)
15. E. Scafe, G. Maletta, R. Tomaciello, P. Alessandrini, A. Camanzi, L. De Angelis and F. Galluzzi: *Solar Cells* 10, 17–32 (1983)
16. F. Abou-elfotouh and A.S. Abdelhalim: *J. Vac. Sci. Technol.* 21(2), 681 (1982)
17. F.A. Abou-elfotouh, R. Alawadi and M.M. Abd-elnaby : *Thin Solid Films* 96, 169–173 (1982)
18. F.A. Abou=elfotouh, and M.A. Al-Mass'ari: *Solar Cells* 10, 61–68 (1983)
19. F.A. Abou-elfotouh and M.A. Al-Mass'ari: *Altern, Energy Sources* 3(3), 169–174 (1983)
20. F.A. Abou-elfotouh, M.A. Al-Mass'ari, A. Felimban and M.K. Katib: *Arab Gulf J. Scient. Res.* 1 (2), 501–508 (1983)
21. F.A. Abou-elfotouh: *J. Vac. Sci. Technol. A* (2) 423,(1983)