

S확산에 의한 $n^+ - p^+$ InP 태양전지의 제작

정기웅·김선태*·문동찬**

한국전자통신연구소
대전공업대학 재료공학과*
광운대학교 전자재료공학과**

The Fabrication of $n^+ - p^+$ InP Solar Cells by the Diffusion of Sulphur

Ki Ung Jung · Seon Tai Kim* · Dong Chan Moon**

Electronics & Telecommunication Research Institute
Department of Materials, Daejeon National University of Technology*
Department of Electronic Materials, Kwang Woon University**

요 약

p^+ 형의 InP 기판($p=4 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$)에 일정 온도에서 S를 열 확산시켜 $n^+ - p^+$ 접합을 형성하고, n^+ 형 측에 사진식각법으로 폭 $20 \mu\text{m}$ 의 표면 격자상 전극을 $300 \mu\text{m}$ 간격으로 형성한 후, 반사방지(AR) 막으로 600\AA 두께의 SiO 박막을 증착시켜 크기 $5 \times 5 \times 0.3 \text{mm}^3$ 의 $n^+ - p^+$ InP 동종접합 태양전지를 제작하였다.

S의 접합깊이는 약 $0.4 \mu\text{m}$ 이었으며, 제작된 태양전지는 확산시간이 증가함에 따라 단락전류(J_{sc})가 증가하였고, 충전율(F.F)이 감소하였으며, 직렬저항(R_s)과 에너지 변환 효율(η)이 증가하는 경향을 나타냈다.

$5,000 - 9,000\text{\AA}$ 의 파장 영역에서 양호한 분광감도 특성을 나타냈으며, 단락전류, 개방전압(V_{oc}), 충전율, 에너지 변환효율이 각각 13.16mA/cm^2 , 0.38V , 53.74% , 10.1% 인 태양전지를 제작하였다.

ABSTRACT

$n^+ - p^+$ InP homojunction solar cells were fabricated by thermal diffusion of sulphur into a $p^+ - \text{InP}$ wafer($p=4 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$), and a SiO film(600\AA thick) was coated on the n^+ layer as an antireflection(AR) coating by an e-beam evaporator. The volume of the cells were $5 \times 5 \times 0.3 \text{mm}^3$. The front contact grids of the cells with 16 finger pattern of

which width and space were 20 μ m and 300 μ m respectively, were formed by photolithography technique.

The junction depth of sulphur were as shallow as about 0.4 μ m. We found out the fabricated solar cells that, with increasing the diffusion time, short circuit current densities(J_{sc}), series resistances(R_s) and energy conversion efficiencies(η) were increased.

The cells show good spectral responses in the region of 5,000–9,000Å. The short circuit current density, the open circuit voltage(V_{oc}), the fill factor(F.F) and the energy conversion efficiency of the cell were 13.16 mA/cm², 0.38V, 53.74% and 10.1% respectively.

1. 서 론

3-5족 화합물 반도체 중 상온에서 1.3eV의 직접 천이형 에너지 금지대 폭을 갖는 InP는 이론적 효율이 AM0 조건 하에서 23-24% [1]이고, 특히 방사선에 대한 저항력이 우수하므로 우주 공간에서 매우 유용한 소재이다. 또한 표면 재결합율이 매우 낮고, 높은 온도에서도 특성이 안정하므로 현재 태양전지의 소재로서 많이 사용되고 있는 Si이나 GaAs에 비하여 우수한 성능이 기대된다.

InP의 광기전력에 관한 연구는 1975년 경 부터 Shay, Wagner 및 Buhler [2, 3] 등의 연구진에 의하여 집중적으로 이루어졌다. 1980년 Kamimura 등 [4]은 비교적 제작이 간편한 MIS 구조의 태양전지를 제작하여 14.5%의 효율을 얻었고, 같은 해에 Turner 등 [5]은 n⁺/p/p⁺ 구조의 태양전지를 LPE(Liquid Phase Epitaxy)법으로 제작하여 15%의 효율을 얻었다. 1984년 Yamamoto 등 [6]은 p-InP에 sulphur, selenium 등을 확산하여 16%의 높은 효율을 갖는 n-p InP 동종접합 태양전지를 제작하였으며, 1986년 S.K.Ghandhi 등 [7]은 개방확산법에 의한 n⁺-p 구조의 태양전지를 제작하여 16.3%의 효율을 얻어내면서 대량체제로의 가능성을 타진한바 있다.

본 연구에서는 p⁺형의 InP 기판 ($p=4 \times 10^{18}$ cm⁻³)에 S를 일정 온도에서 열 확산시켜 각 확산 조건에 따라 n⁺-p⁺ InP 동종접합 태양전지를 제작하고, 제반 특성을 측정, 분석함으로써 고효율 태양전지의 제작을 위한 공정상 최적 조건을 규명하였다.

2. 실험

실험에서 사용한 p⁺형의 InP 기판은 LEC(Liquid Encapsulated Chochralski)법에 의하여 (100) 방향으로 Zn를 첨가하여 성장된 것으로서 홀 농도는 $p=4 \times 10^{18}$ cm⁻³이었다. p⁺-InP 기판을 $5 \times 5 \times 0.3$ mm³의 크기로 절편한 후 삼염화 에틸렌(T.C.E.), 아세톤, 메탄올 순으로 80°C의 온도에서 5분 동안 세척하고 Br(1%)/메탄올 용액에서 1분 동안 부식하였다. 처리된 기판과 확산 시료로서 4mg의 In₂S₃와 1mg의 P를 내경 6mm의 석영관에 넣고 10⁻⁵ Torr의 진공으로 배기한 후 내부 용적이 1ml 정도 되도록 봉입하였다. 봉입된 석영관을 전기로에 넣어 635°C의 온도에서 확산 시간을 3시간, 5시간, 7시간으로 달리하여 S를 확산시켰다.

확산이 완료된 시료의 표면에 수직한 면 (100)을 벽개하여 HF, AgNO₃, H₂O가 각각 40cc : 300mg : 40cc의 비율로 혼합된 용액과 CrO₃와 H₂가 각각 40mg : 40cc의 비율로 혼합된 용액을 1:1 비율로 혼합한 착색 용액에 1분 동안 담그어 착색된 벽개면에 나타난 확산깊이를 주사현미경(SEM)으로 측정하였다.

확산이 완료된 시료의 한 쪽 면을 연마하여 제거한 후 확산 전 기판 처리 과정과 같이 세척하였다. 준비된 시료를 즉시 진공 증착기에 장착하여 10⁻⁵ Torr의 진공 상태에서 p⁺형의 전면 에 Au/Zn(2%)를 증착하고, n⁺형 쪽에는 마스크를 통하여 Au/Ge(2%)를 증착시켜 태양전지의 유효 면적비가 37.5%가 되도록 전면전극을 형성하였다. 증착이 완료된 시료는 음접촉을 향상시키기 위하여 500°C의 온도에서 3분

동안 알콘 가스 분위기에서 열 처리하였다. 열 처리된 시료를 실버 페이스트(Silver Paste)를 이용하여 금선으로 전극을 형성한 후, 전자 빔(e-beam) 증착기(ANELVA, V1-43N)에 장착하여 반사 방지막으로 SiO를 10⁻⁶ Torr의 진공 상태에서 1초 당 3Å씩 600Å 두께로 n⁺형 면 위에 도포하였다. 증착이 완료된 시료를 각 실험 조건에 따라 암 상태와 Tungsten-Halogen Lamp(500W)에서 나오는 빛을 렌즈로 집광시켜 태양전지의 표면에 25mW/cm²의 빛을 수직하게 조사했을 때의 전류-전압 특성을 측정하였고, 3/4 monochromator(Spex 1702)와 백색광을 이용하여 분광감도 특성을 측정하였다. 또한 확산시간에 따른 태양전지의 직렬저항의 크기를 광감도 변화법[8]으로 측정하였다.

유효 면적비를 37.5%로한 태양전지의 특성이 가장 양호하게 나타난 확산조건에서 사진식각법으로 미세한 격자상 전면전극을 형성하여 유효면적비가 93.2%인 태양전지를 제작하였다. 사진식각법에 의한 전면전극의 형성과정은 다음과 같으며, 그림1에 제작된 태양전지의 단면을 나타냈다.

가. 세척과정

1. 메탄올, 삼염화 에틸렌, 아세톤, 메탄올 순으로 각 3분 동안 끓임
2. 이온 정제수로 1분 동안 세척
3. N₂가스 분위기에서 건조

나. 격자상 전극 형성을 위한 사진식각 과정

1. 200°C 온도에서 3분 동안 수분 제거
2. 스피너 위에 장착 후 5,000rpm의 속도로 30초 동안 포토 레지스터(Shibley 1400-27)도포
3. 65°C, N₂ 분위기에서 15분 동안 건조
4. 일염화 벤젠 속에서 15분 동안 침액
5. N₂가스 분위기에서 건조
6. 95°C에서 15분 동안 건조
7. 마스크 어라이너(MJB 3UV 300)에 장착 후 노광
8. Shibley 351 developer : H₂O=1 : 5 용액으로 80초 동안 현상
9. 이온 정제수로 세척
10. N₂가스로 건조

다. 전극형성

1. n형 면에 Cr(400Å), Au(300Å)을 순차적으로 전자 빔 증착
2. p형 면에 Au/Zn(2%)를 진공 증착
- 라. 아세톤 용액으로 5분 동안 포토레지스터 제거
- 마. 알콘 가스 분위기에서 500°C 온도로 3분동안 열 처리
- 바. 5×5×0.3mm³의 크기로 절편

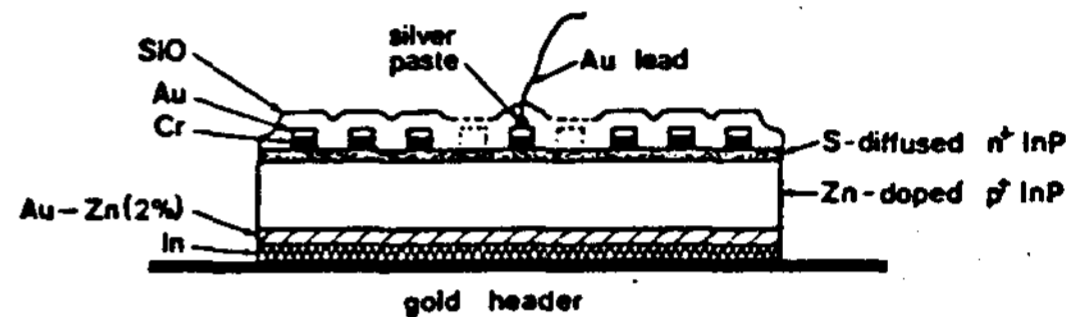


Fig.1 Cross section of the solar cells with the fine finger pattern(active area ratio: 93.2%)

3. 결과 및 논의

635°C에서 7시간 동안 p⁺-InP에 S를 확산하여 형성된 n⁺층의 깊이는 0.4 μm로 매우 얇았다. 이로부터 고농도(p=4×10¹⁸cm⁻³)의 InP 기판에 S를 확산할 때 635°C에서 5시간 이하의 확산으로 형성된 접합깊이는 S.K.Ghandhi 등이 제시한 InP 태양전지의 제작상 최적의 접합깊이(0.4-0.7 μm)[9]를 형성하는데 부족하다는 것을 알 수 있었다.

그림 2에 제작된 태양전지의 분광감도 특성을 파장에 따른 상대감도로 나타냈다.

그림에서 알 수 있는 바와 같이 InP를 기판재료로한 태양전지는 5,000-9,000Å의 넓은 파장영역에서 응답 특성을 나타냈다. 9,000Å 부근에서 cutoff 현상이 발생했는데, 이는 InP의 금지대 폭이 9,200Å에 해당하기 때문이다. SiO로 반사 방지막을 입힌 태양전지가 입히지 않은 태양전지보다 응답의 강도가 현저히 향상되었다. 또한 확산시간이 증가함에 따라 응답의 강도가 증가함을 알 수 있었다.

확산시간을 달리하여 제작된 각 태양전지의 광전류-전압 특성을 그림3에 나타냈다.

측정 결과 SiO 반사 방지막이 태양전지의 단

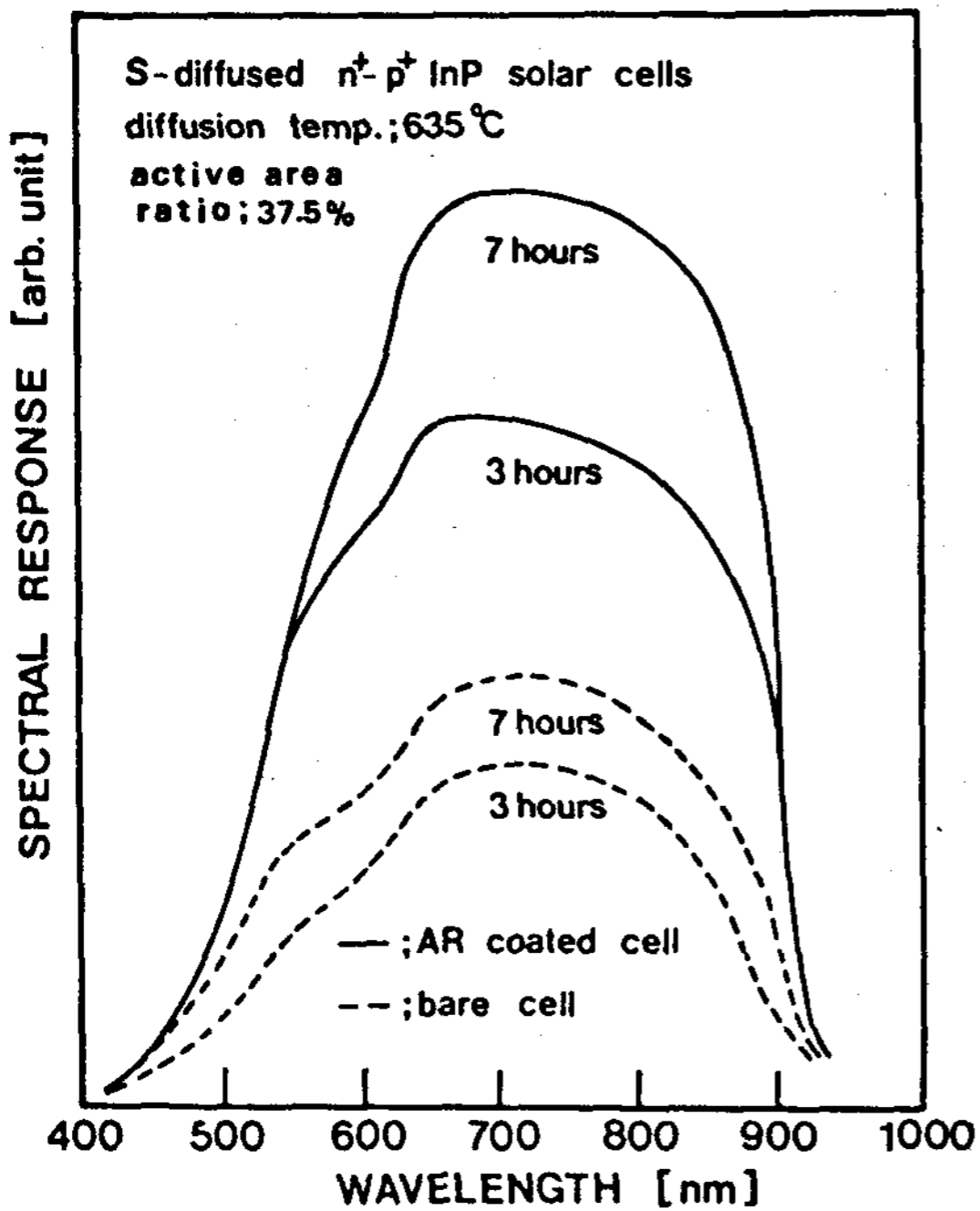


Fig.2 Spectral responses for the solar cells with the front contacts of 37.5% active area ratio.

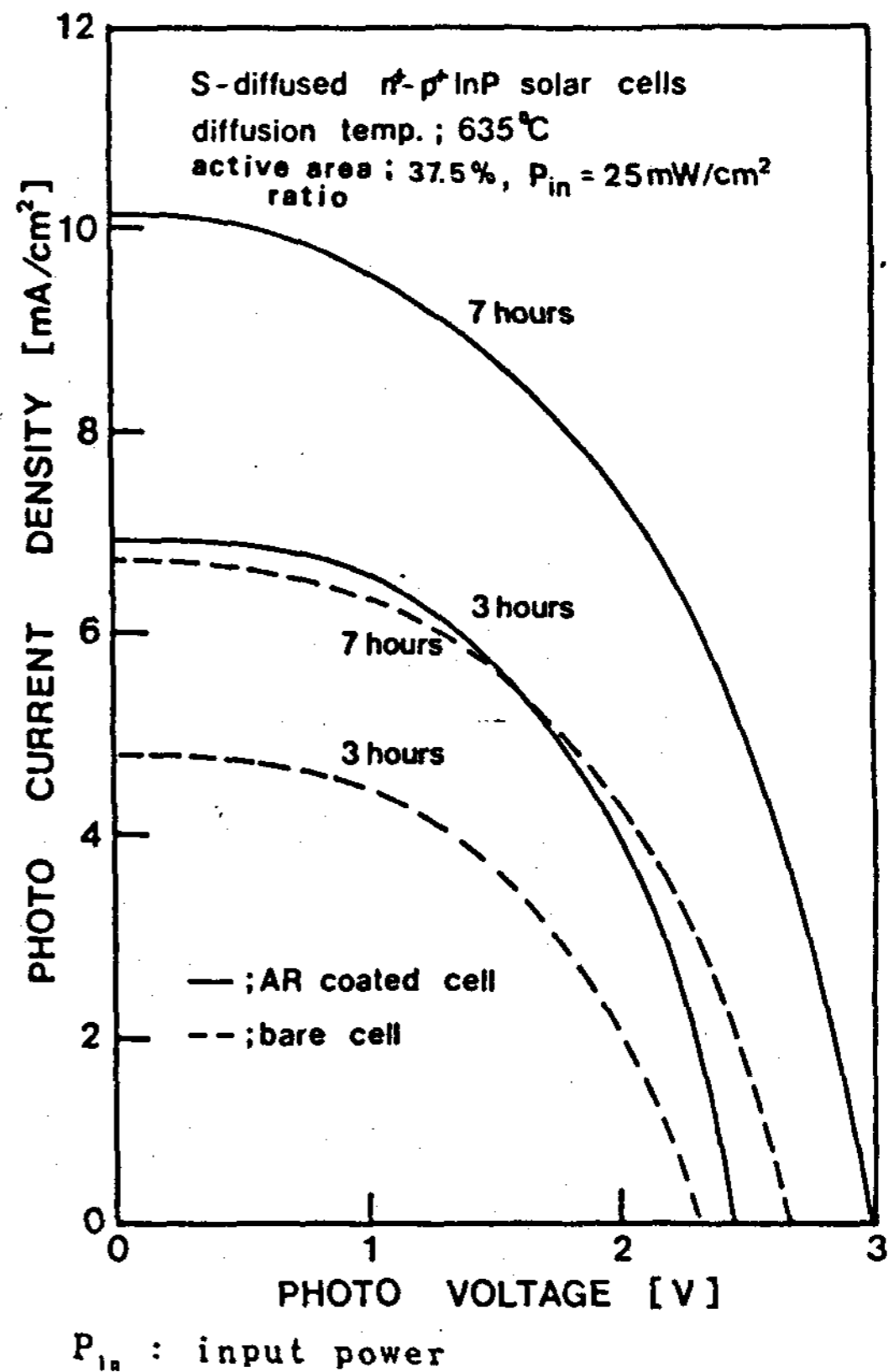


Fig.3 Photocurrent density-voltage characteristics of the solar cells (active area ratio: 37.5%) with various diffusion time

락전류를 크게 증가시킴을 알 수 있었다. 확산 시간이 증가함에 따라 직렬저항이 증가하였고 충전율이 감소하였는데, 이는 확산시간의 증가에 따른 표면 손상에 기인하는 결과로 사료된다.

태양전지의 직렬 저항이 비교적 낮게 측정되었는데, 이는 제작된 태양전지의 기판 농도가 높았기 때문이다. 또한 확산시간이 증가함에 따라 단락전류가 크게 증가하였는데, 이는 태양전지의 기판 농도가 높고, 5시간 이하의 확산으로 형성된 n⁺-p⁺ 접합에서는 확산 층이 너무 얇게 형성되기 [10] 때문에 공핍 층의 수축 현상이 일어나고 또 그로 인하여 광자의 수집 효율이 감소되기 때문 [6, 9, 11]으로 사료된다. 즉, 확산시간이 증가함에 따라 InP 태양전지에 보다 최적의 접합깊이가 형성되어지며, 태양전지의 기판 농도가 높아지면 직렬 저항이 감소되지만 공핍 층의 수축으로 인하여 광자의 수집 효율은 감소되는 것으로 사료된다.

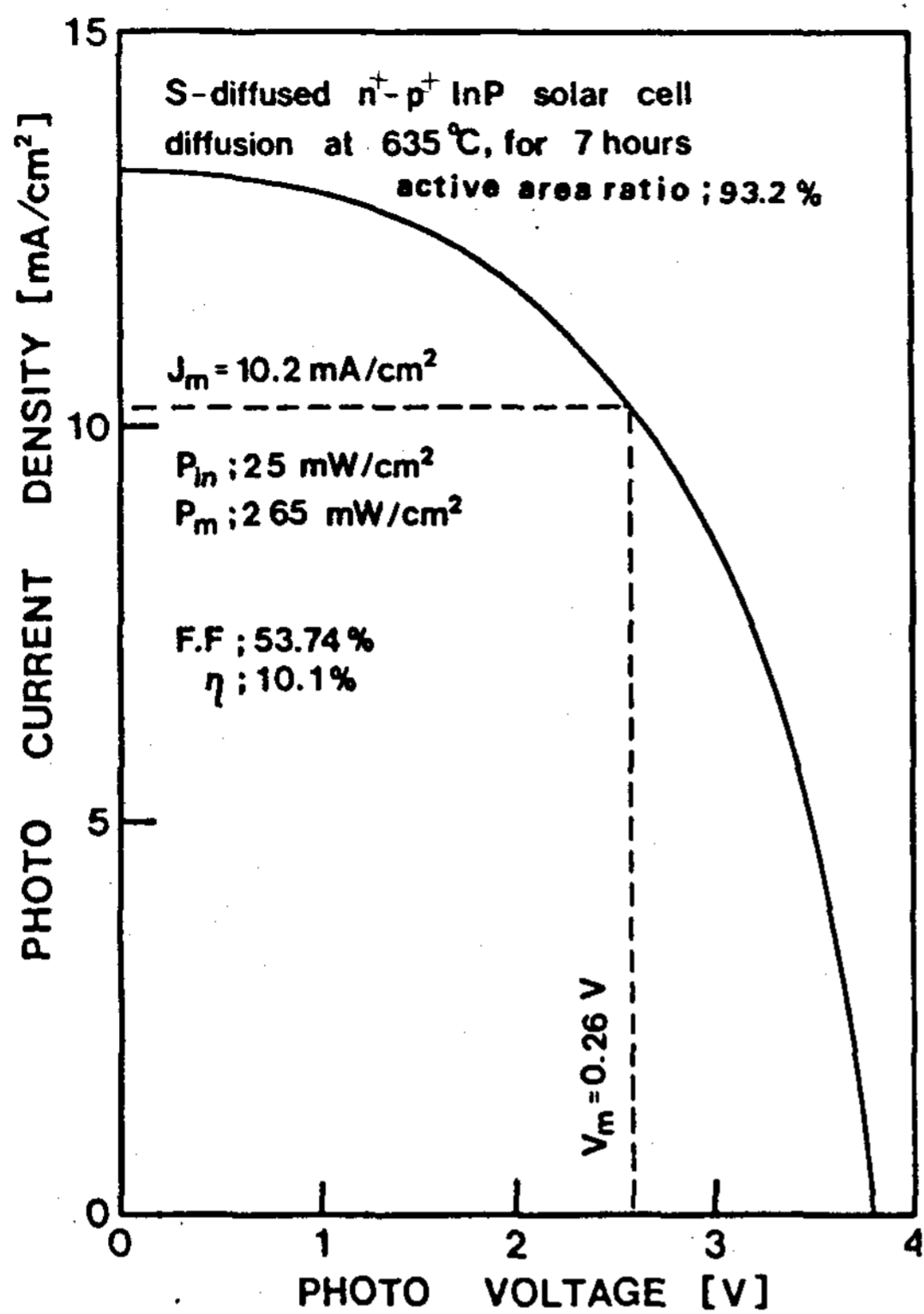
그림 4에 미세한 격자상 전면전극 구조를 사진식각법에 의하여 형성한 유효 면적비 93.2%

의 태양전지로부터 측정된 광전류-전압 특성을 나타냈다.

그림에서 알 수 있는 바와 같이 미세한 격자상 전면전극 구조를 한 태양전지의 단락전류가

Table 1. The various characteristics of the fabricated n⁺-p⁺ InP homojunction solar cells

active area ratio	diff. cond	R _s (Ωcm ²)	J _{sc} (mA/cm ²)		V _{oc} (V)		F.F (%)		η (%)	
			Bare	A.R	Bare	A.R	Bare	A.R	Bare	A.R
37.5%	635°C 3hrs.	2.6	4.68	6.85	0.232	0.243	51.58	52.00	2.24	3.46
	635°C 7hrs.	3.4	6.35	10.07	0.264	0.296	48.85	48.78	3.57	5.82
93.2%	635°C 7hrs.	2.8		13.16		0.38		53.74		10.1



P_{in} : input power, P_m : maximum power

Fig.4 Photocurrent density-voltage characteristics of the solar cells with the fine finger pattern(active area ratio: 93.2%)

매우 증가하였는데, 이는 미세한 격자상 전면 전극 구조에 의한 캐리어 수집효율의 증가에 기인하는 것으로 사료된다. 또한 개방전압, 충전율도 유효 면적비 37.5%의 태양전지에서보다 증가하여 에너지 변환효율이 10.1%로 향상되었다. 이로부터 태양전지의 전면전극 구조가 태양전지의 특성에 많은 영향을 미친다는 것을 알았다. 제작된 태양전지의 제반 특성 측정 결과를 전면전극 구조에 따라 표1에 정리하였다.

4. 결 론

1. 주사전자 현미경으로 측정한 결과, 635°C에서 7시간 동안 p⁺-InP에 S를 확산하였을 때 형성된 확산깊이는 약 0.4 μm로 매우 얇았다.

2. 5,000-9,000Å° 영역에서 분광감도 특성을 나타냈다.
3. 제작된 태양전지의 광전류-전압 특성을 조사한 결과, 확산시간이 증가함에 따라 직렬저항은 증가하였고, 따라서 충전율은 감소하였으나, 단락전류는 증가하여 에너지 변환 효율이 증가하였다.
4. 유효 면적비가 93.2%인 태양전지의 표면에 25 mW/cm²의 빛을 수직하게 조사하여 단락전류, 개방전압, 충전율, 에너지변환 효율이 각각 13.16 mA/cm², 0.28V, 53.74%, 10.1%를 얻었다.
5. 태양전지의 효율에 주요한 인자인 단락 전류는 공핍층 폭의 크기에 민감한 영향을 받는다고 사료된다.

이상의 결론으로부터 InP 동종 접합 태양전지의 특성은 확산 조건에 따른 공핍 층의 폭에 많은 영향을 받는다고 사료된다. 따라서 고농도의 기판재료를 사용하여 직렬 저항을 감소시키고, 접합 층 계면의 농도가 낮아 공핍 층의 폭을 넓힐 수 있는 n⁺/p/p⁺ 구조로 태양전지를 제작하면 더욱 높은 효율을 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

REFERENCE

1. T.S.Moss, "Handbook on Semiconductor", North Holland Pub., vol.4, ch.5, p.716, (1981).
2. J.L.Shay et. al., J. Appl. Phys., vol.47, p.614, (1976).
3. S.Wagner et. al., J. Cryst. Growth, vol.39, p.128, (1977).
4. K.Kamimura et. al., Appl. Phys. Lett., vol.38(4), p.259, (1981).
5. G.W.Turner et. al., Appl. Phys. Lett., vol.37, p.400, (1980).
6. A.Yamamoto et. al., Appl. Phys. Lett., vol.44(6), p.611, (1984).
7. S.K.Ghandhi et. al., Solid State Elect., vol.30(3), pp.283-287, (1987).
8. M.Wolf et. al., Adv. Energy conv., vol.3,

pp.455-479, (1963).

9. S.K.Ghandhi and K.K.Darat, Appl. Phys. Lett., vol.50(4), pp.209-211, (1987).

10. K.K.Parat, Solid State Elect., vol.31(6),

pp.1053-1056, (1988).

11. T.J.Coutts and S.Naseem, Appl. Phys. Lett., vol.46(2), pp.164-166, (1985).

Electrochemical Deposition of $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ Thin Films and Analysis of Their Crystal Structure

Young-You Kim · Ki-Seon Lee*

Dept. of Physics Education, Kongju National Univ.
Dept. of Physics, Chungnam National Univ.*

ABSTRACT

$\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 1$) thin films were deposited cathodically on Ti substrates in aqueous sulfuric acid solution containing 1M CdSO_4 and 1mM($\text{TeO}_2 + \text{SeO}_2$). The limiting current was observed in deposition potential ranging from -0.20 to -0.65 vs. Ag/AgCl: although its value has changed a little depending on the mole ratio x , the limiting current was almost constant in deposition potential of -0.45V in spite of the change of mole ratio x . The crystal structure of the $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ thin films was cubic zinc-blende in the range of mole ratio $x=0 \sim 0.8$, and hexagonal wurtzite in the mole ratio $x=1$. When the mole ratio changed from $x=0$ to $x=0.8$, diffraction peaks were shifted to the larger diffraction angle.

The Fabrication of $n^+ - p^+$ InP Solar Cells by the Diffusion of Sulphur

Ki Ung Jung · Seon Tai Kim · Dong Chan Moon

Electronics & Telecommunication Research Institute
Department of Materials, Daejeon National University of Technology*
Department of Electronic Materials, Kwang Woon University**

ABSTRACT

$n^+ - p^+$ Inp homojunction solar cells were fabricated by thermal diffusion of sulphur into a $-p^+ - \text{InP}$ wafer ($p = 4 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$), and a SiO film (600\AA thick) was coated on the n^+ layer as an antireflection (AR) coating by an e-beam evaporator. The volume of the cells were $5 \times 5 \times 0.3 \text{mm}^3$. The front contact grids of the cells with 16 finger pattern of which width and space were $20 \mu\text{m}$ and $300 \mu\text{m}$ respectively were formed by photolithography technique.

The junction depth of sulphur were as shallow as about $0.4 \mu\text{m}$. We found out the fabricated solar cells that, with increasing the diffusion time, short circuit current densities (J_{sc}), series resistances (R_s) and energy conversion efficiencies (η) were increased.

The cells show good spectral responses in the region of $5,000 - 9,000\text{\AA}$. The short circuit current density, the open circuit voltage (V_{oc}), the fill factor (F.F) and the energy conversion efficiency of the cell were 13.16mA/cm^2 , 0.38V , 53.74% and 10.1% respectively.