

高效率의 SnO₂/Si 太陽電池에 對한 研究

金 奎 用 *

A Study on the High Efficiency of SnO₂/Si Solar Cells

Kim Kyu-yong

Abstract

Highly conductive and transparent thin films of SnO₂ are fabricated on the (100) surface of Si single crystal by spray pyrolysis method.

The typical SnO₂/Si solar cells has a good performance, with the shortcircuit photocurrent : $I_{sc}=38.2 \text{ mA/cm}^2$, the open-circuit photovoltage : $V_{oc}=0.49 \text{ V}$, the fill factor : $F.F=59.2$ and the energy conversion efficiency : $\eta = 10.9\%$ under 100 mw/cm^2 solar simulated irradiation.

I. 序 論

現在 Silicon 을 使用한 태양전지의 효율은 단결정일 경우 공정에 따라서 10~13%의 값을 나타내는 것이 보통이며, 복잡한 공정을 거친 것 중에는 15% 이상의 것도 보고되고 있다.¹⁾

또 이론적으로 최대 효율은 20% 정도로²⁾ 큰 energy gap 을 갖는 In₂O₃, SnO₂ 등의 산화물 반도체를 박막으로 만들면 산화물이 갖는 큰 energy gap 때문에 가시광 영역의 빛을 90% 이상 투과하고, 적절한 불순물 주입에 의해서 그 전기저항을 아주 줄일 수 있으므로 그 효율을 높일 수 있다.

본 연구에서는 Spray Pyrolysis 方法에 의한 SnO₂ 박막 제작시 분무용액의 조성비에 따

* 사범대학 과학교육과

른 SnO₂ 박막의 전기적 성질과 기판의 온도가 전기적 성질에 미치는 영향을 조사하였으며, 또한 Silicon 단결정과 접합을 이루게하여 SnO₂/n-Si 태양전지를 제작하여 특성을 조사하였다.

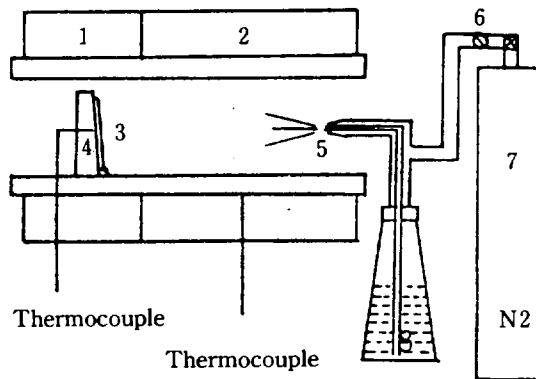
II. 實 驗

I. SnO₂ 박막의 제작

<그림 1>과 같이 SnCl₄, CH₃CH₂OH, 탈이온 증류수, NH₄F가 혼합된 분무용액을 예비가열로를 통해 분무기로 분무하여 SnO₂ 박막을 만들었다.

Borosilicate glass 기판을 추가열로 위에 5°의 경사면을 가진 Support 위에 놓고, 기판의 온도가 350~700 °C 이고, 예비가열로의 온도 500 °C, carrier gas N₂의 분당유량을 6l/min, 혼합 분무용액의 분당유량을 5c.c/min으로 고정하였으며, 분무시간을 90~120sec로 하면 깨끗한 청색 또는 녹색의 간섭색을 갖는 SnO₂ 박막을 얻을 수 있다. 추가열로와 예비가열로는 석영관(φ = 3.5 cm)에 니크롬선을 감아서 사용하였으며, 추가열로 및 예비가열로의 온도제어 및 측정은 magnetic switch를 이용한 thermalcontroller에 CA thermocouple을 부착한 것을 제작 사용하였다.

사용된 시약은 모두 특급 시약이며, 물은 탈이온 증류수(ρ ≒ 8MΩ cm)를 사용하였다.



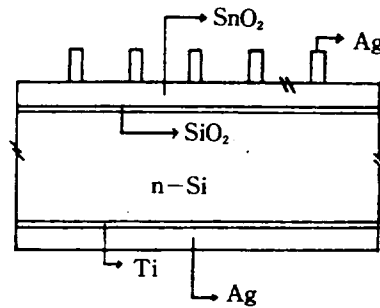
<그림 1> SnO₂ 박막과 SnO₂/Si 태양전지 제작에 사용된 장치도

1. main heater 2. preheater 3. substrate
4. support 5. spray nozzle 6. needle valve 7. N₂ container

2. SnO₂/Si 태양전지의 제작

SnO₂/Si 태양전지는 borosilicate glass 대신에 비저항이 2~3Ω cm, 결정방위(1.0.0), 두께가 약 400μ m 이고, p가 첨가된 Monsanto 사 제품의 단결정 silicon 을 1cm²의 크기로 자른 다음 electronics grade 인 아세톤, TCE, 메칠알콜, 탈이온 증류수, 10% HF, HNO₃(95℃), 10% HF, 탈이온 증류수의 순으로 세척하여 사용하였다. 세척된 기관 silicon 의 온도가 470℃의 주가열로 속에 넣고 2분 간 방치한 후 SnCl₄·5H₂O : CH₃CH₂OH : DI water : NH₄F = 33 : 33 : 33 : 3(중량비)인 분무용액을 예비가열도를 통해서 앞에서 SnO₂ 박막 제작시와 같은 조건으로 하여 2분 간 분무하였다.³⁾

전극 형성은 그림 2와 같이 전지의 뒷면 전극으로 진공증착된 Ti, Ag 2층전극으로 사용하였으며, 전면격자형 전극으로는 격자의 폭이 0.1mm, 격자간격이 0.9mm인 금속 mask 를 통해서 Ag를 6,000 Å 정도 진공증착하여 전지의 유효면적이 0.8cm²가 되게 하였다.



< 그림 2 > SnO₂/n-Si 이종접합 태양전지의 단면도

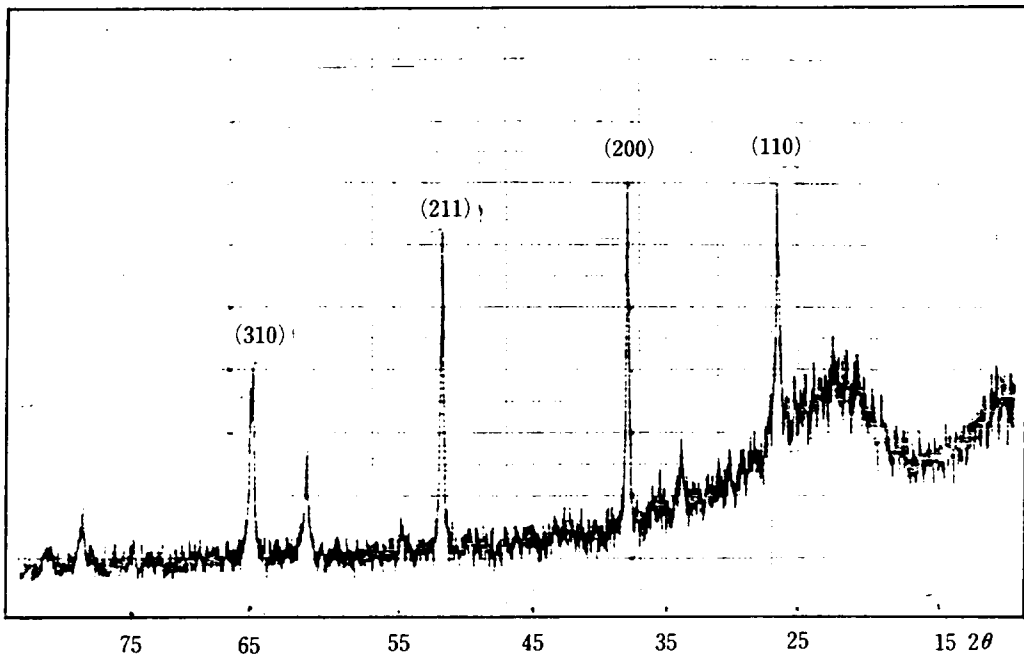
3. 측정방법

Borosilicate glass 위에 형성된 SnO₂ 박막의 두께측정은 사진식각법으로 knife edge 를 만들고 Ag 를 증착하여 Angstrom meter (varian 980-4020)로 측정하였다. NH₄F/SnCl₄ 의 중량비에 따른 sheet resistance, carrier mobility 의 측정은 4 point probe 및 van der Pauw method 를 사용하였다. SnO₂ 박막의 광투과성과 결정구조는 MPS 50 L Shimadzu Spectrophotometer와 Shimadzu VD-1 X-ray diffractometer 를 사용하였다. SnO₂/Si 태양전지의 전류-전압 특성의 측정은 Keithley 602 electrometer, Kokuyo Electric type TCT-913 transistor curve tracer 및 NASA 에서 배부된 표준 Si 태양전지로 조절된 tungsten halogen lamp 를 사용하여 측정하였다. 태양전지의 capacitance 측정에는 1 KHZ 에서 Booton electronic capacitance inductance bridge 를 이용하였다.

III. 결과 및 고찰

I. SnO₂ 박막의 결정구조, 전기적 성질, 광투과성

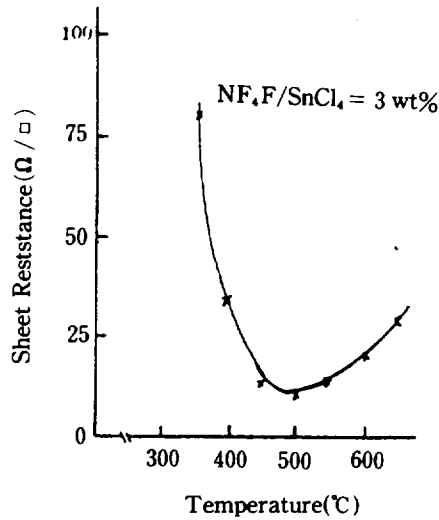
<그림 3>은 기판의 온도가 500 °C, SnCl₄와 NH₄F의 중량백분율이 3 wt%일 때 두께가 약 1,500 Å인 SnO₂ 박막의 X-선 회절도이다.



<그림 3> SnO₂ 막의 X선 회절도

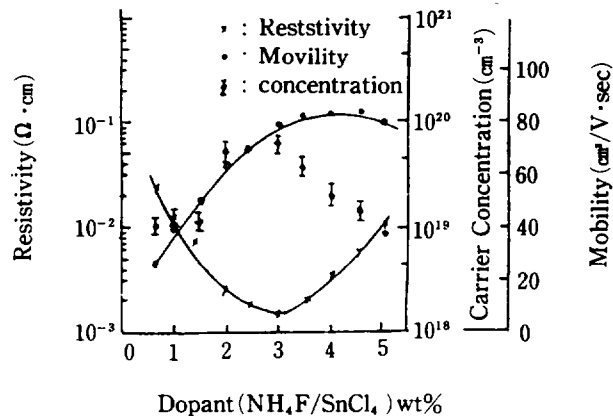
SnO₂ 결정은 격자상수가 각각 $a_0=4.74 \text{ \AA}$, $c_0=3.19 \text{ \AA}$ 인 tetragonal 구조를 가지며, 본 연구에 사용된 F의 불순물 범위에 대해서 다른 X-선 peak는 나타나지 않았다.

그림 4는 SnCl₄에 대한 NH₄F의 비율이 3 wt%일 때 기판의 온도에 따른 SnO₂ 박막의 Sheet resistance 변화를 나타내고 있으며, 기판의 온도가 480 °C 일 때 최소 면저항 값은 약 11Ω/□을 갖는다. 기판의 온도가 485 °C 일 때 SnO₂의 결정이 잘 형성되고 있다.



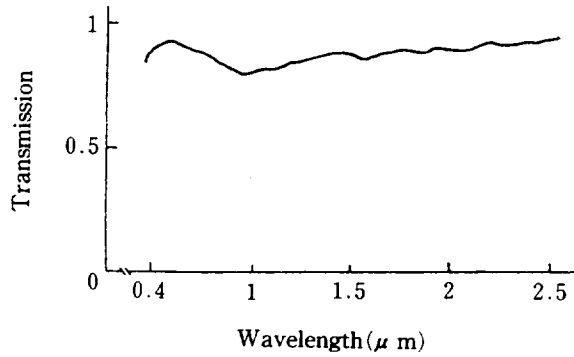
<그림 4> 기판의 온도에 따른 SnO₂ 박막의 면저항

<그림 5>는 SnO₂ 박막의 비저항값과 이동도, 운송자밀도의 관계를 나타낸 것으로 기판의 온도가 480 °C 일 때 비저항 ρ 는 $1.8 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 이고, 운송자밀도는 $7.5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$, 이동도는 $79 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 였다. 이것은 Akivoshi⁴⁾가 제안한 불순물 산란의 결과와 일치한다.



<그림 5> NF₄F 첨가율에 따른 비저항, 운송자밀도, 이동도의 관계(기판의 온도 470 °C)

제작된 SnO₂ 박막은 가시광선 파장 영역에 대한 광투과율은 그림 6 과 같이 약 80% 이상의 광투과율을 갖고 있다.



< 그림 6 > SnO₂ 박막의 광투과성

2. SnO₂/Si 태양전지의 특징

비저항이 2 Ω·cm 인 Si 위에 제작한 태양전지의 diode quality factor n 는 암상태의 전지에 순방향 bias 를 인가했을 때 전류 - 전압 관계식

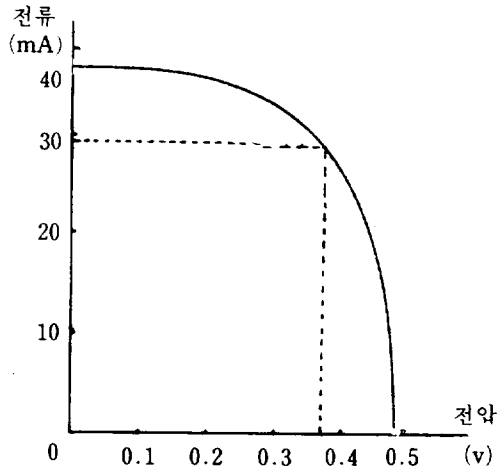
$$I_{sc} = I_0 \left\{ \exp\left(\frac{qV_{oc}}{nKT}\right) - 1 \right\}^{3)}$$

로부터 n=1.65를 얻는다.

또 capacitance(c)와 인가전압(v) 사이의 관계는 Andelson model⁵⁾에 의해서 1/c²-V의 관계를 이용하여 built-in potential 을 구하면 0.7 eV 가 된다.

그림 7 은 제작된 태양전지에 100 mw/cm² 의 광을 조사하였다더니 단락 전류밀도가 38.2 mA/cm² 이고, 개방전압이 0.49 volt, 충실도 59.2 로써 태양에너지 변환효율이 10.9%를 나타내고 있다.

이는 80년⁶⁾, 82년⁷⁾ 등 실험에서 진일보한 좋은 결과이다.



< 그림 7 > SnO₂/Si 태양전지의 power curve.

IV. 결 론

분무 방법에 의하여 형성된 SnO₂ 막을 비저항이 2 ~ 3 Ω·cm 이고, 결정방위(1.0.0), 두께가 400μ m 인 Si 단결정위에 접합시켜서 만든 태양전지는 단락 전류밀도 38.2 mA/cm², 개방전압 0.49 v, 충실도 59.2 로써 태양에너지 변환효율이 10.9%를 나타내는 우수한 태양전지를 제작하였다.

参 考 文 献

- 1) John Javetski, "A Burst of Energy in Photovoltaics Special Report", Electronics, July. 19, 1979.
- 2) A.K. Ghosh, C Fishman, and T Feng J. Appl. Phys. 50(5):3454, May 1979.
- 3) D.L. Pulfrey, IEEE Trans. Electron Devices Ed-25, 1308(1978).
- 4) K. AKivoshi et al. A sahi Glass Company Res. Reports, 8, No3, (1958).
- 5) S.M. See, Physics of Semiconductor Devices, John-Wiley&Sons. Inc 372 (1969).
- 6) 김 규 용, SnO₂/n-Si Heterojunction Solar Cells Fabricated by Spray Pyrolysis Method, 경북대학교 대학원, 1980, 12.
- 7) 라병욱외 2인, 새물리 vol. 22, No. 3, Sep. 1982.