

n-CdS_{0.69}Se_{0.31}/p-Cu_{2-x}S_{0.69}Se_{0.31} Heterojunction

태양전지의 제작과 특성

백승남, 홍광준

조선대학교 신금속소재공학과, 조선대학교 물리학과*

Fabrication and Characteristics

of n-CdS_{0.69}Se_{0.31}/p-Cu_{2-x}S_{0.69}Se_{0.31} Heterojunction Solar Cell

seung-Nam Baek, Kwang-Joon Hong

Department of Material Engineering, Chosun University,

* Department of Physics, Chosun University

Abstract

CdS_{0.69}Se_{0.31} single crystal grown by sublimation method. Hall effect measurement were carried out by the Van der Pauw method. The measurement values under the temperature were found to be carrier density $n = 1.95 \times 10^{23} \text{m}^{-3}$, Hall coefficient $R_H = -3.21 \times 10^{-5} \text{m}^3/\text{c}$, conductivity $\sigma = 362.41 \text{ }\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$, and Hall mobility $\mu = 1.16 \times 10^{-2} \text{m}^2/\text{v.s}$. Heterojunction solar cells of n-CdS_{0.69}Se_{0.31}/p-Cu_{2-x}S_{0.69}Se_{0.31} were fabricated by the substitution reaction.

The open-circuit voltage, short-circuit current density, fill factor and power conversion efficiency of n-CdS_{0.69}Se_{0.31}/p-Cu_{2-x}S_{0.69}Se_{0.31} heterojunction solar cell under $80 \text{mW}/\text{cm}^2$ illumination were found to be 0.41V, $19.5 \text{mA}/\text{cm}^2$, 0.75 and 9.99%, respectively.

I. 서 론

1839년 E.Becquerel^[1]에 의해서 태양전지의 기능이 광기전력 효과에 의한다는 것이 보고되고, 1876년에 W.G.Adams^[2]등에 의해 selenium에서 그 효과를 발견한 후, 1954년 D.M.Chapin^[3]등에 의해서 silicon p-n 접합에 의해

최초로 태양전지가 만들어졌다. 이 태양전지는 처음 개발 되었을때부터 광의 전력 변환 효율이 6%에 달하였으며, 현재 사용하고 있는 대부분 태양전지도 silicon을 재료로 하고 있다. 그러나 태양전지 주종을 이루고 있는 것이 silicon이지만 기전력(0.5V)의 제한과 효율면에서 뒤떨어져 그 외의 다른 화합물 반도체를 이용한 태양전지 연구가 시작

되었다^[4]. 1954년 D.C.Reynold^[5]는 n-type CdS 단결정을 Cu 이온 용액에서 화학적으로 Cu층을 형성시켜 최초로 CdS를 이용한 태양전지를 제작하였다. 그 후 1956 Carlson^[6]이 CdS의 단결정을 형성하여 Cu와 접촉시킴으로써 CdS 태양전지를 제작하였고, 1960년에 미국의 Clevite Crop.에서 55 cm²의 비교적 넓은 면적의 Cu₂S/CdS 태양전지를 제작하여 5.4%의 효율을 얻었으나 수명 문제로 인하여 연구가 한때 중단되었다. 그런데 1977년 Univ. of Delaware 의 A.M.Bornett^[7]등에 의해서 CdS 단결정에 CdS/Cu₂S를 형성하여 6.5%의 효율을 얻었다. 1967년 V.N.Komaschenko^[8]등은 Cu_{2-x}Se/CdSe 이중접합 태양전지를 만들어 3%의 효율을 얻었고, 1970년 G.A.Fedrous^[9]등도 Cu_{2-x}Se/CdSe 이중접합 태양전지를 제작하여 5%의 효율을 얻었다.

본 연구에서는 승화방법으로 CdS_{0.69}Se_{0.31} 단결정을 성장시켜서 Laue 배면 반사법으로 단결정임을 확인하고, X-ray diffraction^[10,11]으로 결정 구조 및 격자 상수를 구하였으며, Van der Pauw 방법으로 Hall effect를 측정하여 비저항, mobility, carrier density에 대해 조사하였다.

n-CdS_{0.69}Se_{0.31} 단결정에 치환 반응을 이용하여 p-Cu_{2-x}S_{0.69}Se_{0.31} 이중접합 태양전지^[12]를 제작하여 spectral response, 전류-전압 특정 및 출력 특성을 조사하였다.

II. 실험 및 측정

1. CdS_{0.69}Se_{0.31} 단결정 성장

승화방법에 의한 CdS_{0.69}Se_{0.31} 단결정 성장은 그림 1과 같이 전기로에 온도 구배를 주어 고온부 growth 부분의 온도를 1045°C, source 부분의 온도를 1065°C로 하였으며 저온부의 selenium reservoir의 온도를 450°C로 하였다. 먼저 ampoule의 source 부분을 1000°C, growth 부분은 1065°C에 놓아 24시간 가열한 뒤 2.7°C/hr로 7cm를 24시간 끌어 당겨 성장을 위한 온도인 source 부분을 1065°C에 growth 부분을 1045°C가 되게 하였다. 이때 reservoir 온도는 450°C이다. 이러한 온도에서 감속 gear를 이용하여 4cm는 0.14mm/hr로 288시간 동안 끌어당겨서 결정을 성장한 후, 다시 15°C/hr로 5cm를 24시간 끌어 올리고 전원을 끈다음 24시간 후 ampoule를 꺼냈다. CdS_{0.69}Se_{0.31} 단결정의 크기는 높이 19.5mm, 밑면 16mm인 원추형을 이루었으며 표면은 광택이 났다. CdS_{0.69}Se_{0.31} 단결정의 사진은 그

림 2와 같다.

2. n-CdS_{0.69}Se_{0.31}/p-Cu_{2-x}S_{0.69}Se_{0.31} Heterojunction Solar Cell 제작

성장된 CdS_{0.69}Se_{0.31} 단결정을 1cm × 1.2cm로 자른 다음 30HNO₃ + 0.1HCl + 10CH₃COOH + 20(18N-H₂SO₄)용액을 40°C로 유지하고 8초 동안 etching하고 세척하였다. Etching하고 세척한 시료를 1000cc 용액에 CuCl 6g, NaCl 2g, Hydrazine 2g을 넣어 교반시킨 혼합수용액속으로 90°C로 온도를 유지하면서 약 10초 동안 반응시켜 n-CdS_{0.69}Se_{0.31} 단결정의 Cd가 Cu와 치환되어 p-Cu_{2-x}S_{0.69}Se_{0.31}가 성장되게 하였다.

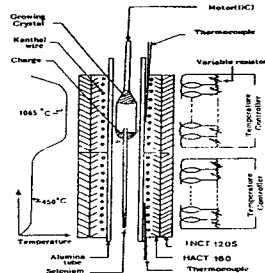


Fig. 1. Experimental arrangement for CdS_{0.69}Se_{0.31} single crystal grown by sublimation method.

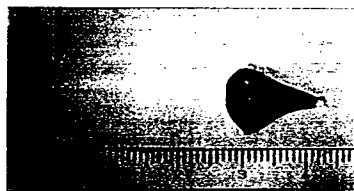


Fig. 2. Photograph of CdS_{0.69}Se_{0.31} single crystal grown by sublimation method.

이때 CuCl은 Cu²⁺ 이온을 제공해 주는 용질이고, NaCl은 CuCl의 용해도를 높이기 위한 촉매제이며, Hydrazine은 CuCl이 가열되어 Cu₂O로 변환하여 백색 침전물로 바뀔때 산화 방지제^[9]이다. p층 위에는 ~10⁻⁶ torr 진공속에서 Au를 증착한 후, 이소자를 Cu header 위에 놓고 n층을 indium으로 윗 부분의 p층은 Au wire로 전극을 부착하여 태양전지를 제작하였고, 제작된 태양전지의 단면도는 그림 3과 같고, 사진은 그림 4와 같다.

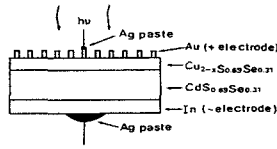


Fig. 3. Schematic diagram of n-CdS_{0.69}Se_{0.31}/p-Cu_{2-x}S_{0.69}Se_{0.31} heterojunction solar cell.

III. 실험 장치 및 방법

성장된 CdS_{0.69}Se_{0.31} 단결정의 결정구조 및 격자 상수를 조사하기 위하여 X선 회절 장치 (Rigagu-Denki, Model D-3F)를 사용하였고, 이때 X선은 CuKα 인과장 1.542Å을 사용하였으며 Laue 카메라를 부착하여 Laue 배면 반사법 (Back Reflection Laue Method) 을 이용하여 Laue 사진 (거리 3cm) 을 촬영하고 회절 무늬를 기록하였다. Hall effect는 Van der Pauw 방법으로 측정하였으며, cryogenic helium refrigerator (Air product, CSA-202B)를 사용하여 cryostat(Air product, DE-2025)의 온도를 293K에서 33K까지 조절할 수 있게 하였고, 온도는 열전대 (KPS VS gold with 0.07 atomic % iron)를 써서 온도 조절기(Air product, APD-T3)로 측정하였다. Hall effect는 cryostat의 cold finger에 cell를 고정하여 cell에 인가되는 전기장에 수직으로 2KG의 전자석을 놓고 cell의 온도를 293K에서 33K까지 변화시키면서 측정하였고, 그 개략도는 그림 5와 같다.

n-CdS_{0.69}Se_{0.31}/p-Cu_{2-x}S_{0.69}Se_{0.31} 이종접합 태양전지의 spectral response는 monochromator (Jarrell Ash, 82-020, 0.5m), X-Y recorder(MFE,8.5M)를 이용하여 300nm~1100 nm에서 광 영역에서 측정하였고, 전류-전압 특성 및 출력 특성은 80mW/cm² tungsten halogen lamp 와 electrometer(Kikusui,DMZ-1400), curve tracer, oscilloscope를 이용하여 측정하였다.

IV. 실험 및 고찰

1. 승화 방법에 의한 CdS_{0.69}Se_{0.31} 단결정

1-1 CdS_{0.69}Se_{0.31} 단결정 구조

수직 2단 전기로에서 승화 방법으로 성장한 CdS_{0.69}Se_{0.31}를 boule의 길이 방향에 수직으로 자른 시편의 Laue 사진은 그림 6과 같다. 그림 6에서 확인한 결과 (0001)면으로 되어 있어 boule의 길이 방향이 CdS_{0.69}Se_{0.31} 단결정의 C축으로 성장되었음을

알 수 있었고, boule의 길이 방향에 나란히 절단한 시료의 Laue 사진은 그림 7과 같이 (10T0)면임을 알 수 있었다.

단결정의 분말법을 이용한 X-ray 회절도 그림 8과 같다. 그림 8의 X-ray 회절도의 (hkl)값들로부터 CdS_{0.69}Se_{0.31} 단결정의 격자상수는 외삽법¹³⁾으로 구하였으며 그 결과는 그림 9와 같다. 그림 9에서 보는 바와 같이 a₀=4.2388Å, c₀=6.8957Å임을 알 수 있었다. CdS와 CdSe분말을 7:3으로 혼합하여 성장한 CdS_{1-x}Se_x 단결정의 성분비 X의 값은 EDS(Energy Dispersive X-ray microanalysis, Link,AN-10-85s)로 측정하여 그림 10에 보였는데 성장후의 성분비는 CdS_{0.69}Se_{0.31}임을 알 수 있었다. 이때 원래 혼합했던 비율보다 Se비율이 더 많아졌음을 알 수 있었는데, 이것은 reservoir의 Se 분압이 결정 성장하는데 영향을 주어 Se의 비율이 증가한 것으로 보이며, 또한 결정 성장 과정에서 결정 성장관인 quartz tube로부터 흘러 들어간 것으로 보이는 아주 미세한 양의 Si도 포함되어 있는 것으로 측정되었다.

1-2. Hall effect

승화방법으로 성장한 CdS_{0.69}Se_{0.31} 단결정을 열처리하지 않고 Van der Pauw^[10,11] 방법으로 293K에서 33K까지 온도를 변화시키면서 Hall effect를 측정한 Hall data는 Table 1과 같고 mobility μ값은 그림 11과 같다. 그림 11에서 mobility는 293K에서 100K까지는 격자 산란(lattice scattering)에 기인하고 있으며, 100K에서 33K까지는 불순물에 의한 산란 (impurity scattering)에 의존하고 있음을 알 수 있었다.

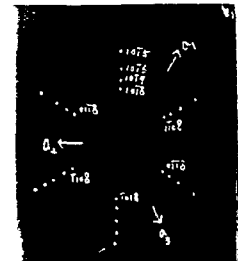


Fig. 4. Back-reflection Laue patterns corresponding to the (0001) planes.

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of CdS_{0.69}Se_{0.31} Carrier density는 온도 1/T에 대한 음의 지수 형태에 따라 변하고 있으며, 이 때 온도 역수에 대한

n값은 그림 12와 같다. 활성화 에너지 E_d 는 $\log n$ 과 온도 $1/T$ 에 따른 기울기로부터 구한 결과 0.031eV 였다.

또한 Table 1에서 Hall 계수는 음의 값을 갖기 때문에 $\text{CdS}_{0.69}\text{Se}_{0.31}$ 단결정이 n-type으로 성장되었음을 알 수 있었다.

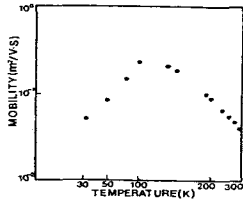


Fig. 5. Variation of mobility with temperature in $\text{CdS}_{0.69}\text{Se}_{0.31}$ single crystal grown by sublimation method.

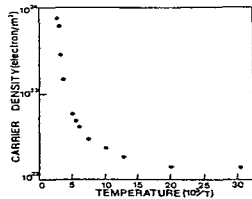


Fig. 6. Variation of carrier density with temperature in $\text{CdS}_{0.69}\text{Se}_{0.31}$ crystal grown by sublimation method.

2. $n\text{-CdS}_{0.69}\text{Se}_{0.31}/p\text{-Cu}_{2-x}\text{S}_{0.69}\text{Se}_{0.31}$ 이종접합 태양전지

2-1. Spectral response

승화방법으로 성장한 $n\text{-CdS}_{0.69}\text{Se}_{0.31}$ 단결정에 치환반응을 이용해서 $p\text{-Cu}_{2-x}\text{S}_{0.69}\text{Se}_{0.31}$ 층을 성장시켰다. p층에 gold, n층에 indium을 증착하여 Ar분위기에서 3분간 열처리하여

ohmic contact이 되도록하여 p층과 n층에 전극을 형성시켜 만든 $n\text{-CdS}_{0.69}\text{Se}_{0.31}/p\text{-Cu}_{2-x}\text{S}_{0.69}\text{Se}_{0.31}$

$\text{S}_{0.69}\text{Se}_{0.31}$ 이종접합 태양전지는 300nm에서부터 spectral response가 증가하기 시작하여 1000nm에서 감소하는 비교적 넓은 광영역을 가지고 있으며 $\text{CdS}_{0.69}\text{Se}_{0.31}$ 단결정에 해당하는 565.6nm에서 가장 민감한 반응이 측정되었다. 이와 같은 광영역은 $\text{CdS}_{0.69}\text{Se}_{0.31}$ 층에 빛이 통과하여 $\text{Cu}_{2-x}\text{S}_{0.69}\text{Se}_{0.31}$ 층에 도달되었음을 알 수 있었다. 전반적으로 spectrum peak는 $\text{CdS}_{0.69}\text{Se}_{0.31}$ 의 peak보다 장파장쪽으로 옮겨

갔으며, 1000nm이상에서 감소하는 것은 $\text{Cu}_{2-x}\text{S}_{0.69}\text{Se}_{0.31}$ 의 흡수단에 가까워지기 때문에 일어나는 현상으로 여겨진다.

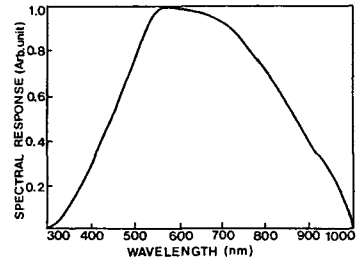


Fig. 7. Spectral response of $n\text{-CdS}_{0.69}\text{Se}_{0.31}/p\text{-Cu}_{2-x}\text{S}_{0.69}\text{Se}_{0.31}$ heterojunction solar cells.

2-2 $n\text{-CdS}_{0.69}\text{Se}_{0.31}/p\text{-Cu}_{2-x}\text{S}_{0.69}\text{Se}_{0.31}$ 이종접합 태양전지의 J-V 특성

$n\text{-CdS}_{0.69}\text{Se}_{0.31}/p\text{-Cu}_{2-x}\text{S}_{0.69}\text{Se}_{0.31}$ 이종접합 태양전지에 tungsten lamp에서 나온 $80\text{mW}/\text{cm}^2$ 의 광을 조사시켜 측정한 J-V특성 곡선은 그림 14와 같고 출력 특성은 그림 15와 같다. 그림 15에서 보는 바와 같이 개방전압(V_{oc})은 0.41V , 단락전류밀도(J_{sc})는 $21.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 이었다. 최대 출력점에서 전압(V_{mp})은 0.41V , 전류밀도(J_{mp})는 $19.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 이고 fill factor는 $F \cdot F = J_{mp}V_{mp}/J_{sc}V_{oc}$ 에 의해서 0.75이며 태양전지 전력변환 효율^{11,17)}은 $\eta = J_{mp}V_{mp}/P_{in}$ 에 의해서 9.99%였다. 제작된 태양전지는 시일이 경과되면 태양복사열에 의해 태양전지가 손상되어 수명이 급격히 감소하므로 공기의 침투와 복사열을 방지할 수 있는 보호막 뿐만아니라 dipping time에 의한 Cu^2 막의 화학적 조성 조절, annealing time 그리고 sample resistance 등의 상호 최적 조건에 꾸준한 연구가 필요하다.

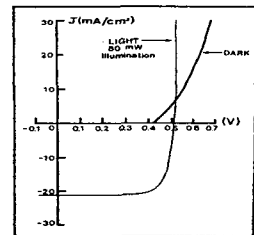


Fig. 8. J-V characteristics of $n\text{-CdS}_{0.69}\text{Se}_{0.31}/p\text{-Cu}_{2-x}\text{S}_{0.69}\text{Se}_{0.31}$ heterojunction solar cells.

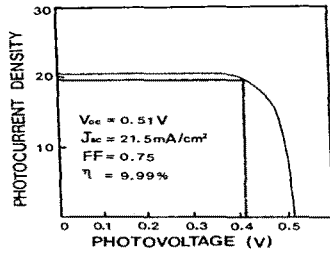


Fig. 9. J-V characteristics of n-CdS_{0.69}Se_{0.31}/p-Cu_{2-x}S_{0.69}Se_{0.31} heterojunction solar cells under 80mW/cm² illumination.

V. 결론

승화방법으로 CdS_{0.69}Se_{0.31} 단결정을 성장시켜 기본물성을 조사하고, n-CdS_{0.69}Se_{0.31}/p-Cu_{2-x}S_{0.69}Se_{0.31} Heterojunction 태양전지를 제작하여 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 승화방법으로 성장한 CdS_{0.69}Se_{0.31} 단결정을 외삽법으로 구한 격자 상수는 $a_0=4.2388 \text{ \AA}$, $c_0=6.8957 \text{ \AA}$ 이었다. EDS로 구한 CdS_{1-x}Se_x 결정계의 화학적 조성 성분비 X는 0.3으로 CdS_{0.69}Se_{0.31} 이었다.
2. 승화방법으로 성장한 CdS_{0.69}Se_{0.31} 단결정의 Hall effect를 293K에서 33K까지 온도변화를 주면서 측정한 결과, 상온에서 carrier density n은 $1.95 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$, Hall coefficient R_H 는 $-3.21 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{c}$, conductivity σ 는 $362.41 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$, Hall mobility μ 는 $1.16 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{v.s}$ 였다.
3. 수광면적이 1cm²가 되도록 만든 n-CdS_{0.69}Se_{0.31}/p-Cu_{2-x}S_{0.69}Se_{0.31} Heterojunction 태양전지의 개방전압 (V_{oc})은 0.51V, 단락전류밀도 (J_{sc})는 21.5mA/cm², fill factor는 0.75로써 전력변환 효율은 9.99% 였다.

References

1. Martin A.Green, Solar cell. (Trentice-Hall, Inc.1982), p2