

n·CuInSe₂-Polysulfide Junction의

太陽電池에 關한 研究

(n·CuInSe₂-Polysulfide Solar Cells)

金 昌 大*, 丁 海 文*, 趙 東 山**

(Chang Dae Kim, Hea Mun Jeong and Tong San Cho)

要 約

Bridgman 방법으로 성장시킨 CuInSe₂ 단결정을 Se 분위기 속에서 열처리하여 carrier 농도가 $2.6 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ 인 n·CuInSe₂ 단결정을 얻었다. 이 단결정을 photoanode로 하고 polysulfide 용액으로 3M KOH+3M Na₂S+4M S를 사용하여 n·CuInSe₂-3M KOH+3M Na₂S+4M S 접합의 태양전지를 만들었다.

이 태양전지는 태양에너지 100mW/cm²의 조건하에서 FF=0.44이며, 태양에너지 변환효율은 5.67% 이었다.

Abstract

CuInSe₂ single crystals were grown by the Bridgman method. The n·CuInSe₂ single crystals with a carrier concentration of $2.6 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ were obtained by a thermal treatment of the grown CuInSe₂ single crystals in selenium atmosphere. The solar cell of n·CuInSe₂-3M KOH + 3M Na₂S+4M S junction was prepared by using n·CuInSe₂ single crystal as a photoanode, 3M KOH+3M Na₂S+4M S as polysulfide solutions.

The FF of the solar cell was 0.44 under 100 mW/cm² illumination condition, and the conversion efficiency was 5.67%.

I. 序 論

반도체-전해질 접합 태양전지는 p·InP 단결정을 사용할 경우 11.5%의 태양에너지 변환효율을 가지고 있으며^[1], Paint Slurry 방법으로 제작한 n·CdSe_{0.85}Te_{0.15} 반도체를 사용할 경우 7.9%의 변환효율을 가지고 있어^[2], 태양에너지 스펙트럼에 적합한 반도체를 선택하면 높은 태양에너지 변환효율을 갖는 태양에너지

변환소자로서 개발할 가치가 있다.

특히 CuInSe₂는 에너지 gap이 1.04eV로 Si과 같이 태양에너지 스펙트럼의 유용한 부분에 속하여 태양전지로 사용하려는 연구가 많이 이루어 졌으며^[3], 최근에 CuInSe₂를 반도체로 사용한 반도체-전해질 태양전지에서 Mirovsky와 Cahen은^[4] AM1 조건에서 5.6%의 변환효율을 얻은 바 있고, Bachmann 등은^[5] CuInSe₂ 결정의 표면조건이 태양전지의 성능을 크게 지배한다고 보고하고 있다.

본 연구는 반도체-전해질 접합 태양전지의 기본 물성 규명에 관한 연구의 하나로, 본 연구실에서 성공적으로 성장시킨 양질의 CuInSe₂ 단결정^[6]을 사용하여 반도체-전해질 접합 태양전지를 제작하고 그 특성을 규명한 결과 태양에너지 변환효율이 높은 CuInSe₂-

* 正會員, 木浦大學 物理學科
(Dept. of Phys., Mokpo National College)

** 正會員, 全南大學校 師範大學 物理教育科
(Dept. of Phys. Education, College of Education,

Chonnam National Univ.)
接受日字: 1984年 7月 30日

전해질 태양전지를 만드는데 성공하였으므로, 이 CuInSe₂ - 전해질 태양전지의 기본물성을 측정하여 보고한다.

II. 실험

1. CuInSe₂ Photoanode 제작

CuInSe₂ photoanode는 Bridgman 방법으로 성장시킨 상온에서 carrier 농도가 5.6×10¹⁷/cm²의 CuInSe₂ 단결정을⁽⁶⁾ Se 분위기 속에서 열처리하여 carrier 농도가 2.6×10¹⁸/cm²인 n형 CuInSe₂ 단결정을 두께 0.5 mm로 연마하여 만들었다.

Photoanode 제작방법은 Si:Fe₂O₃ heterojunction photoanode 제작시와⁽⁷⁾ 동일한 방법을 사용했으며 이때 ohmic 전극으로 indium을 진공증착하여 사용했다. 유효면적은 5×5mm²이었다.

2. 측정용 Cell 구성 및 특성 측정 방법

측정용 cell은 아크릴 용기에 석영창을 설치한 용기 내에 n·CuInSe₂ photoanode, Pt cathode, 포화카로멜전극(SCE)으로 구성했으며, 이때 사용한 전해질 용액은 3M KOH+3M Na₂S+4M S의 polysulfide 용액⁽⁴⁾ 사용했다.

측정방법은 Si photoanode를 사용할때와 동일한 방법⁽⁸⁾으로 측정했다.

III. 실험결과와 고찰

1. n·CuInSe₂ 단결정의 광전도도 특성

n·CuInSe₂ 단결정을 photoanode로 사용하기 위해서는 높은 광전도도를 갖어야만 됨으로 광전도도 측정장치⁽⁹⁾를 사용하여 299K에서 측정한 n·CuInSe₂ 단결정의 광전도도의 분광감도 특성은 그림 1과 같다.

그림 1로 부터 Se 증기속에서 열처리한 n·CuInSe₂ 단결정은 입사광의 파장이 600nm에서 1300nm까지의 영역에서 높은 광전감도를 가지고 있다. 이러한 결과는 Abdinov와 Mamedov의 실험결과⁽¹⁰⁾와 비교해 볼 때 본 실험에 사용된 n·CuInSe₂ 단결정이 Abdinov와 Mamedov가 성장한 단결정에 비하여 손색이 없는 단결정임을 알 수 있으며, 그림 1의 광전도도 분광감도 특성에 Moss이론⁽¹¹⁾ 적용하여 n·CuInSe₂ 단결정의 에너지 gap을 구하면 1.04eV가 된다.

2. n·CuInSe₂-3M KOH+3M Na₂S+4M S 접합의 광기전력 특성

n·CuInSe₂-3M KOH+3M Na₂S+4M S 접합의 polysulfide 전해질측으로부터 단색광을 조사하면 그림 2와 같은 광기전력을 발생하며 입사광의 파장이 550nm에서 1300nm에 이르는 넓은 조사광 에너지 영역에서

높은 광전감도를 갖는 광기전력 분광감도 특성은 Mir-ovsky와 Cahen의 연구결과와⁽¹²⁾ 잘 일치하고 있다.

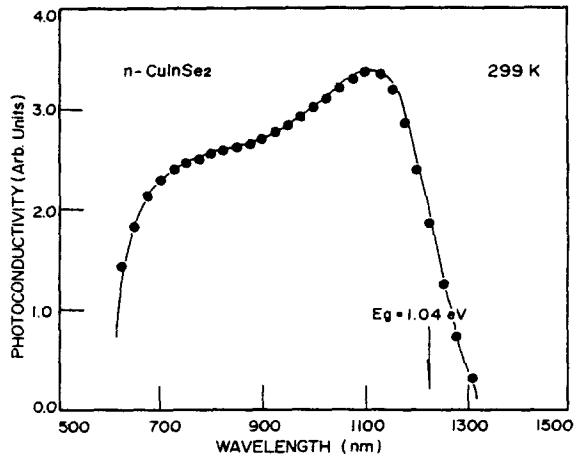


그림 1. n·CuInSe₂ 단결정의 광전도도의 분광감도 특성
Fig. 1. Spectral response of photoconductivity for n·CuInSe₂ single crystal.

n·CuInSe₂-3M KOH+3M Na₂S+4M S 접합의 광기전력효과는 광전반도체인 n·CuInSe₂ 단결정이 광을 흡수하여 carrier를 발생하기 때문에 나타난다. 그러므로 광기전력(PV)는 흡수계수 α에 비례하게 된다.

$$\text{즉 } PV \sim \alpha \tag{1}$$

흡수계수 α는 band간전이(interband transition)가 직접전이인가 또는 간접전이인가에 따라 결정된다.

n·CuInSe₂ 단결정의 경우, Γ₆ band의 하단이 전도대를 이루고 충만대는 Γ₇, Γ₈, Γ₇의 band로 구분되며, Γ₆-Γ₇, Γ₆-Γ₈, Γ₆-Γ₇의 3개의 직접전이가 각각 1.04eV, 1.04eV, 1.27eV으로 나타난다.⁽¹²⁾ 그러므로 n·CuInSe₂ 단결정을 사용한 경우, 직접전이형 반도체이므로 흡수계수 α는

$$\alpha = A(h\nu - E_g)^{1/2} / h\nu \tag{2}$$

으로 주어진다.⁽¹²⁾

(2)식으로 부터

$$PV \sim \alpha \sim (h\nu - E_g)^{1/2} / h\nu$$

$$(PV \cdot h\nu)^2 \sim (h\nu - E_g) \tag{3}$$

의 (3)식을 구할 수 있으며 (PV·hν)²~hν의 그래프로부터 에너지 gap E_g를 구할 수 있다.

그림 2의 장파장 영역의 광기전력 분광특성으로부터 구한 (PV·hν)²~hν의 그래프는 그림 3과 같다.

그림 3에서 (PV·hν)²의 zero가 되는 점을 외삽법으로 구하면 hν의 1.04eV되는 점이 n·CuInSe₂의 에

너지 gap이다. 이 값은 광전도도의 분광특성으로 부터 구한 결과와 잘 일치하고, 광흡수나 광반사 특성으로 부터 구한 결과^[12]와도 잘 일치한다.

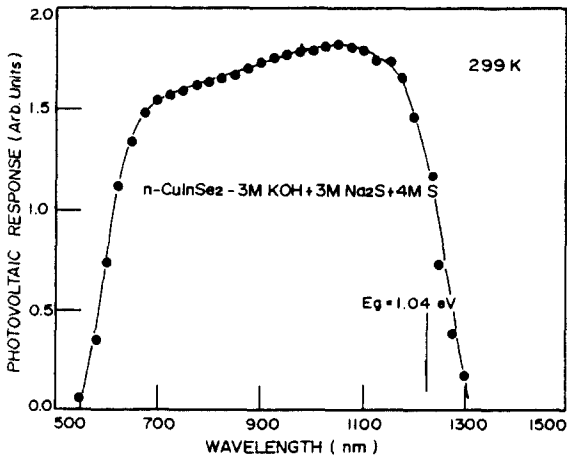


그림 2. n·CuInSe₂-3M KOH+3M Na₂S+4M S 접합의 광기전력의 분광감도 특성

Fig. 2. Spectral response of photovoltaic for n·CuInSe₂-3M KOH+3M Na₂S+4M S junction.

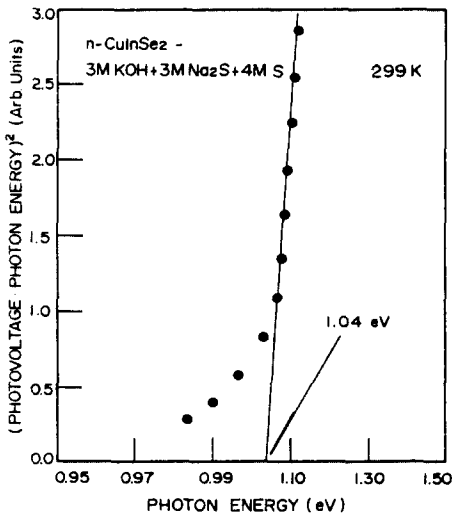


그림 3. (PV·hν)²~hν의 그래프

Fig. 3. (PV·hν)²~hν graph for n·CuInSe₂-polysulfide junction.

Dark상태와 광 조사시 SCE를 기준으로 하여 전류-전압곡선을 작도하면 그림 4와 같이 광을 조사할때는 광전류의 발생으로 급격히 전류는 증가한다.

이때 발생하는 광전류(J_p)는

$$J_p^2 \sim V - V_0 - kT/q \quad (4)$$

의 관계가 있으므로^[4] (4)식으로부터 flat-band potential V₀를 구할 수 있다. 여기서 V는 photoanode에 인가한 인가전압, k는 Boltzmann 상수, T는 주위온도, q는 전자 하나의 전하량이다.

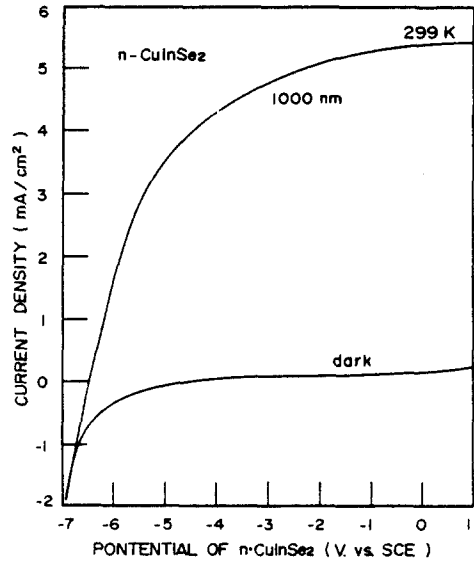


그림 4. n·CuInSe₂-polysulfide 접합의 전류-전압 특성

Fig. 4. Current-voltage characteristics for n·CuInSe₂-polysulfide junction.

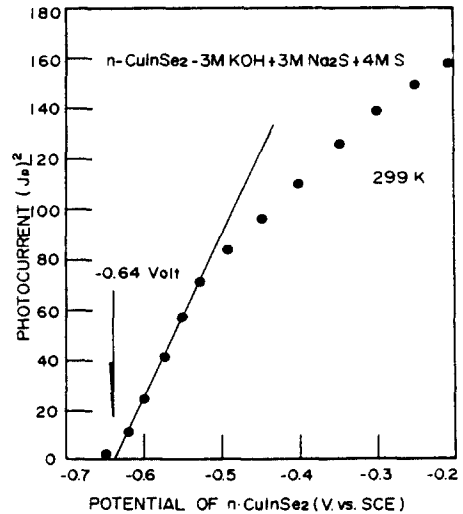


그림 5. n·CuInSe₂-polysulfide 접합의 (J_p)²~V의 그래프

Fig. 5. (J_p)²~V graph for n·CuInSe₂-polysulfide junction.

그림 4의 곡선으로부터 $(J_p)^2 \sim V$ 의 관계를 구하여 작도하면 그림 5와 같다. 그림 5에 (4)식을 적용하여 flat-band potential을 구하면 $-0.64\text{volt (vs. SCE)}$ 이다. 299 K에서 $kT/q=0.025\text{eV}$ 정도이므로 이때 $n\cdot\text{CuInSe}_2$ 전도대는 0.665eV 의 band bending이 발생된다.

3. $n\cdot\text{CuInSe}_2-3\text{M KOH}+3\text{M Na}_2\text{S}+4\text{M S junction}$ 의 Band Profile

$n\cdot\text{CuInSe}_2$ 와 polysulfide 용액을 접합시키면 열평형시 금속-반도체와 유사한 band profile을 갖는다. 계면에서 $n\cdot\text{CuInSe}_2$ 의 band bending은 0.665eV 이고, $n\cdot\text{CuInSe}_2$ 의 Fermi 준위는 $m^*/m=0.057$ 이므로⁽¹⁴⁾ 계산하여 구하면, 전도대 밑 0.053eV 떨어진 점에 위치하게 된다. 그러므로 polysulfide 전해질 용액의 Fermi 준위로 부터 $n\cdot\text{CuInSe}_2$ 단결정의 전도대단까지는 그림 6에서 보여주는 것과 같이 0.718eV 의 전위장벽이 발생된다.

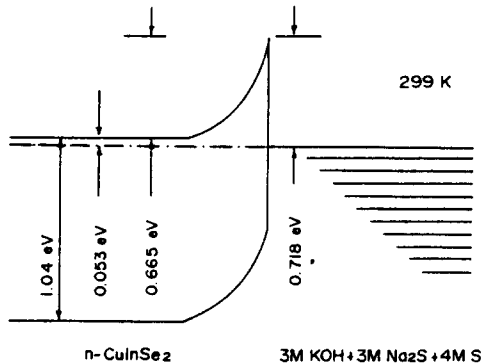


그림 6. $n\cdot\text{CuInSe}_2$ -polysulfide 접합의 에너지 band profile
Fig. 6. Energy band profile for $n\cdot\text{CuInSe}_2$ -polysulfide junction.

그림 6의 $n\cdot\text{CuInSe}_2$ -polysulfide 접합의 에너지 band profile은 금속-반도체 접합에서 나타나는 Schottky 장벽과 유사한 전위장벽을 계면에 가지고 있음을 알 수 있다.

4. $n\cdot\text{CuInSe}_2$ -Polysulfide Solar Cell의 효율

태양에너지 변환효율을 측정하기 위하여, 태양광의 에너지가 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 의 조건하에서 태양전지 표준 측정법⁽¹⁵⁾을 적용하여 측정된 부하특성은 그림 7과 같다.

$n\cdot\text{CuInSe}_2$ -polysulfide 태양전지의 개방전압은 (V_{oc}) 0.37volt 이며, 단락광 전류 (I_{sc}) 는 $35\text{mA}/\text{cm}^2$ 으로 FF는 0.44 이며, 최대효율을 갖는 점의 개방전압은 0.21volt

이고, 단락광 전류는 $27\text{mA}/\text{cm}^2$ 으로 태양에너지 변환효율을 환산하면 5.67% 에 이른다.

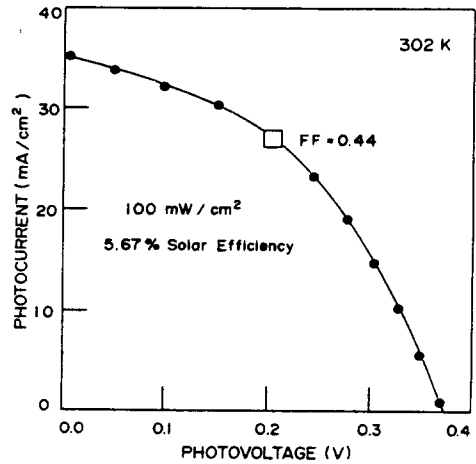


그림 7. $n\cdot\text{CuInSe}_2$ -polysulfide 태양전지의 load 특성
Fig. 7. Load characteristics for $n\cdot\text{CuInSe}_2$ -polysulfide solar cell.

이 효율은 Mirovsky와 Cahen이⁽¹⁴⁾ 얻은 5.6% 와 비슷한 효율로써 $n\cdot\text{CuInSe}_2$ 단결정의 성장 및 표면 처리 조건과 전해질층의 물성을 개선하면 효율이 높은 소자를 제작할 수 있으리라 생각된다.

IV. 結 論

1. $n\cdot\text{CuInSe}_2$ -polysulfide 접합은 금속-반도체 접합과 유사한 Schottky 장벽을 계면에 나타내고 있다.
2. $n\cdot\text{CuInSe}_2$ -polysulfide 접합의 분광감도는 500nm 에서 1300nm 에 이르는 넓은 photon 에너지영역에서 감도를 가지고 있다.
3. $n\cdot\text{CuInSe}_2$ -polysulfide 접합을 태양전지로 사용할 때 태양에너지가 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 인 조건하에서 FF는 0.44 이며 태양에너지 변환효율은 5.67% 에 이른다.
4. 앞으로 단결정과 전해질층의 조건을 개선하면 더 높은 효율을 갖는 $n\cdot\text{CuInSe}_2$ -polysulfide 접합의 태양전지를 만들 수 있는 가능성을 보여 주고 있다.

參 考 文 獻

[1] A. Heller, B. Miller and F.A. Thiel: *11.5% solar conversion efficiency in the photocathodically protected p-InP/V³⁺-V²⁺-HCl/C semiconductor liquid junction cell.* Appl. Phys. Lett. 38, 282-284 (1981).

- [2] B. Parkinson; *An over view of the progress in photo-electrochemical energy conversion*. J. Chem. Education 60, 338-340 (1983).
- [3] B. Tell and P.M. Bridenbaugh; *Photovoltaic properties and junction formation in CuInSe₂*. J. Appl. Phys. 2477-2480 (1977).
- [4] Y. Mirovsky and D. Cahen; *CuInSe₂/Polysulfide Phototoelectrochemical solar Cells*. Appl. Phys. Lett. 40, 727-728 (1982)
- [5] K.J. Bachmann, S. Menezes, R. Kötz, M. Fearheily and H.J. Lewerenz; *Relation between surface chemistry and solar cell performance of CuInSe₂ single crystal electrodes*. Surface Science 138, 475-484 (1984).
- [6] 김창대, 조동산, *CuInSe₂ 단결정의 전기적 특성에 관한 연구*. 새물리(한국물리학회지)22, 240-244 (1982).
- [7] 김연희, 김창대, 김화택, *n·Si Iron Oxide-IM NaNO₃ Junction의 광기전력 효과*. 새물리(한국물리학회지)21, 158-161 (1981).
- [8] 김연희, 김화택, 최규원, *n·Si-electrolyte junction의 광기전력 효과*. 새물리(한국물리학회지)21, 152-157 (1981).
- [9] 김화택, 윤창선, *Ga_{1-x}In_xSe 단결정의 Energy Gap의 온도의존성에 관한 연구*. 전자공학회지21, 36-46 (1984).
- [10] A.Sh. Abdinov and V.K. Mamedov; *Photoconductivity of n type CuInSe₂ single crystals*. Sov. Phys. - Semicond. 14, 526-528 (1980).
- [11] T.S. Moss; *Photoconductivity in the elements*. pp.34, (Butterworths, London, 1952).
- [12] J.L. Shay and J.H. Wernick; *Ternary chalcopyrite semiconductors: Growth, Electronic properties and Applications*. pp.118, (pergamon press, oxford, 1975).
- [13] 工藤惠榮, "光物性の基礎", pp.176, (オーム社, 東京, 1977).
- [14] 遠藤三郎, 入江泰三, "CuInX₂ (X=S, Se, Te)의 電氣的 性質" 日本應用物理學會 第34回總會發表 (1973年 10月 17日).
- [15] 復川昭雄, 中原乾志, 吉川重夫, "脚光壓浴びる 太陽電池 標準測定法", 電子材料, 1981年 8月號, pp.77 (日本, 産經).