

Cu₂S/CdS 태양전지 제작 및 그 특성연구

유평렬, 김현숙, 이재윤, 강창훈, 박은옥, 정태수*, 김택성*, 양동익*, 신영진*
순천대학교 물리학과, 순천, 540-742
*전북대학교 물리학과, 전주, 560-756

Fabrication of Cu₂S/CdS solar cell and its characteristics

P.Y. Yu, H.S. Kim, J.Y. Lee, C.H. Kang, E.O. Park, T.S. Jeong*, T.S. Kim*,
D.I. Yang* and Y.J. Shin*
Department of Physics, Suncheon National University, Suncheon 540-742, Korea
**Department of Physics, Cheonbuk National University, Cheonju 560-756, Korea*

요 약 수직승화방법을 이용하여 시료의 용융점 미만의 온도에서 CdS 단결정을 성장하였다. 분말법을 이용한 X-ray 실험으로부터 구한 CdS 단결정의 격자상수 값은 $a_0=4.139\text{\AA}$, $c_0=6.719\text{\AA}$ 이었다. 성장된 CdS 단결정과 CuCl 용액을 사용하여 Cu₂S/CdS 태양전지를 제작한 후 2분 동안 공기중에서 250°C로 열처리한 후 light-to-dark J-V cross over effect를 측정하였다. 측정된 Voc, Jsc, Vop와 fill factor값은 각각 0.40 volt, 4.2 mA/cm², 0.31 volt, 3.8 mA/cm², 0.68이였으며, 효율은 3.8 %를 나타내었다. 제작된 태양전지의 spectral response는 광발광 실험으로부터 498 nm (2.49eV)와 585 nm (2.12 eV)에서 그 peak가 나타남을 확인하였다.

Abstract The single crystal of cadmium sulfide was grown by vertical sublimation method. The lattice constants of CdS single crystal by extrapolation method are $a_0=4.139\text{\AA}$ and $c_0=6.719\text{\AA}$, respectively. The Cu₂S/CdS solar cell was fabricated using the single crystal of cadmium sulfide and the CuCl solution. The light-to-dark JV cross over effect of the Cu₂S/CdS solar cell was measured after annealing for 2 minutes at 250°C in air atmosphere. The values of Voc, Jsc, Vop, FF, and efficiency are 0.40 volt, 4.2 mA/cm², 0.31 volt, 3.8 mA/cm², 0.68 and 3.8 %, respectively. The spectral response of the solar cell shows the peaks at 498 nm (2.49 eV) and 585 nm (2.12 eV).

1. 서 론

지상의 동력원으로서 태양전지의 실용화를 위해서는 생산비를 낮추어야 하는데, 그 저가격화 방안으로는 크게 두가지를 들 수 있다. 하나는 비정질이나 다결정 박막형 태양전지를 대면적으로 제작하여 전지 자체의 생산가를 낮추는 것이고, 다른 하나는 단결정 태양전지를 고효율로 제작하고 집광장치를 사용하여 최대한의 출력을 얻어내는 것이다. $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$ 태양전지는 1954년 Reynolds[1] 등이 단결정 CdS에서 photovoltaic response의 연구로부터 시작한 후, 단결정 성장의 어려움으로 인하여 대부분 polycrystalline 상태에 대한 태양전지 제작으로 태양전지의 빛에 대한 response time이 매우 늦은 단점을 안고 있어 응용기구의 한계를 가져왔다. 따라서 좀더 빠른 response time을 갖는 CdS 단결정을 이용한 $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$ 태양전지를 제작할 필요성을 갖는다.

Piper와 Polich[2]는 1961년에 1단의 수평 전기로에서 closed tube를 수평으로 끌어당기는 승화방법을 사용해서 CdS 단결정을 성장하고, Clark와 Woods[3], Fochs[4], Russel[5] 등은 1단 수직로에서 수직으로 끌어당기는 승화방법으로 CdS 단결정을 성장하였다.

Nitsche[6]는 2단의 수평로에서 I_2 를 이용한 할로젠 수송방법으로 크기가 $5 \times 1 \times 1$ mm의 CdS 단결정을 성장하고, Nitsche[7] 등은 크기가 $6 \times 6 \times 8$ mm의 CdS 단결정을, Matsumoto 등[8]은 6 mm 정도의 다면체인 단결정을 성장하였다.

Paorici와 Pelosi[9], Paorici와 Attolini[10] 그리고 Nitsche 등[11]은 CdS 단결정의 I_2 할로젠 수송방법에 대한 kinetics를 연구하고 Kaldis[12]는 I_2 할로젠 수송 방법으

로 CdS 단결정을 성장하였다.

$\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$ 태양전지에 대한 초기연구는 주로 Harshaw, Clevite, APL, RCA, Stanford, SAT, IRD 그룹에서 수행되었으며, 지난 60년대와 70년대 초에 제조기술이 발달하여 박막형으로서 소면적이지만 약 7 %의 효율을 얻었다[13].

1981년에 Delaware 대학의 Hall 등[14]은 thermal evaporation 방법으로 CdS와 ZnS를 제조한 다음 cuprous chloride 용액으로 dipping하는 방법으로 $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$ 계에서 10 %의 효율을 얻었다. 단, 이들은 polycrystal로 구성된 시료로서 빛에 대한 response time이 늦은 결함이 있으며, O. DeMelo 등[15]은 1994년에 태양전지의 효율 및 수명증대를 위한 연구를 하였고, $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$ 태양전지에 대한 최근 국내 연구는 D. Cha[16]등이 spray pyrolysis 방법에 의해 polycrystal의 $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$ 태양전지를 제작해 3.15 %의 효율을 얻은 바 있다.

본 연구에서는 2단의 수직 전기로를 사용하여 CdS 단결정을 성장하였고 CuCl solution을 사용하여 $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$ p-n 이종접합 단결정 solar cell을 제작함과 동시에 그 특성을 연구하였다.

2. 실험

2.1. 단결정 성장용 수직 전기로 제작

CdS 단결정 성장용 2단 수직 전기로(electronic furnace)를 Fig. 1과 같이 제작하였다. 고온부와 저온부에 각각 발열선으로 사용한 kanthal wire의 굵기는 각각 1.4 mm, 1.6 mm이며 이 kanthal wire의 주위는 내열 시멘트(CT 140)와 단열 시멘트(INCT 120S)

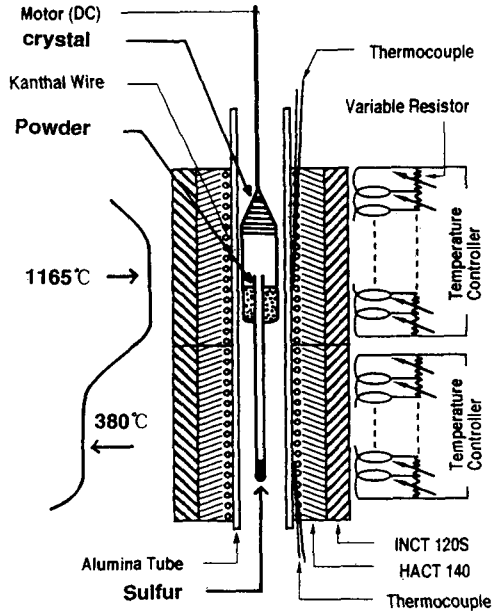


Fig. 1. Vertical electronic furnace for the growth of CdS single crystal.

를 사용하였다. 고온부와 저온부의 전기로 길이는 각각 28 cm와 30 cm가 되도록 하였으며 고온부에서 16개의 단자를 뽑아내서 가변저항(variable resistor)과 heater 선을 병렬연결하여 외부에서 전기로의 온도구배를 쉽게 조절할 수 있도록 하였다. 각 전기로의 중앙에 열전대(고온부:Pt/Pt-Ro 13 %, 저온부:chromel-alumel thermocouple)를 온도 조절기(Model HY-8000)에 연결하여 2단 전기로의 온도를 조절하였다. 또 자동온도 조절장치(Model STABIL-IN, 19.9 kW)를 사용하여 source power의 전압을 안정화시켰다.

이와같이 제작된 전기로를 수직으로 세우고, 그 위에 pull rod에 연결한 저속 D.C. gear motor를 설치하였다.

2.2. Ampoule 제작

ESPI-K982 CdS 분말을 CdS 단결정 성장용 시료의 모체로 사용하였다. 이들 시료를 석영관에 넣어 진공도를 $\sim 10^{-6}$ torr로 유지하면서 250°C에서 2시간 동안 예비가열하여 휘발성 gas를 제거하였다.

이 시료를 길이 10 cm, 내경 22 mm, 외경 25 mm인 석영관에 넣고 순도 6N인 sulfur를 길이 45 cm, 내경 3 mm, 외경 5 mm인 석영관에 넣은 후 각 석영관을 연결하여 $\sim 10^{-6}$ torr 정도로 배기하면서 진공 봉입하였다. 이때 sulfur가 차지하는 석영관의 길이는 6 cm이다.

이와같이 진공봉입한 ampoule의 결정성장 방향 쪽에 석영고리를 연결하여 결정성장용 ampoule의 제작을 완료하였다.

2.3. CdS 단결정 성장

제작한 2단 전기로의 고온부 중 growth part의 온도는 1150°C, source part의 온도는 1165°C로 하였으며, 저온부의 sulfur 위치의 온도는 380°C로 하였고 source part의 CdS 분말의 양은 7 g으로 하였다.

먼저 ampoule의 growth part 부분을 1165°C의 고온부에 있도록 하고 그 온도에서 24 hr 동안 heating한 후 pulling motor를 이용하여 10°C/hr rate로 끌어 올려서 growth part의 온도가 1150°C, source part의 온도가 1165°C로 되도록 하였고, 이때 시료가 수직 이동된 거리는 9 cm, 걸린 시간은 14 hr 이었다. 그 후 ampoule을 0.5°C/hr rate로 끌어 올리기 시작하여 134 hr 동안 4 cm를 이동케 하였으며 이때 결정성장이 이루어지게 하였다. 그 후 20°C/hr로 계속 끌어 올려 21 hr에 5 cm를 이동케 하여 시료를 서냉시켰으며, 그 상태에서 전원을 끄고 24 hr 동안 실온에서 놓아둔 후 성장된

crystal을 꺼내었다.

Ampoule을 전기로에 넣은 후 성장된 결정을 꺼낼 때 까지 걸린 총 시간은 217 hr 이었으며, 성장된 CdS 단결정의 크기는 높이 10.5 mm, 직경 16.7 mm 이었다. 성장된 CdS 단결정의 사진을 Fig. 2에 보였다.

2.4. X-ray 회절실험

성장된 CdS 단결정의 결정구조와 격자상수를 확인하기 위하여 X-ray diffractometer (RIGAKU-DENKI Co. Model D-3F)로 powder method를 사용하여 회절무늬를 기록했다. 이때 사용한 X-ray는 Cu-K α 인 파장 1.542Å 선이며, 관전압은 20 KV, 전류는 15 mA로 하였다.

Goniometer의 시료 고정대의 중앙에 시료를 축과 평행하게 고정하여 회절된 X-ray beam을 scintillation counter(RIGAKU-DENKI Co. No. 5738E1)로 받아 ratemeter scaler를 거쳐 recorder에서 strip chart에 기록하였다.

회절각 2θ 는 20° 부터 120° 까지 주행시키면서 Bragg 공식을 만족하는 회절 pattern을 기록하였다.

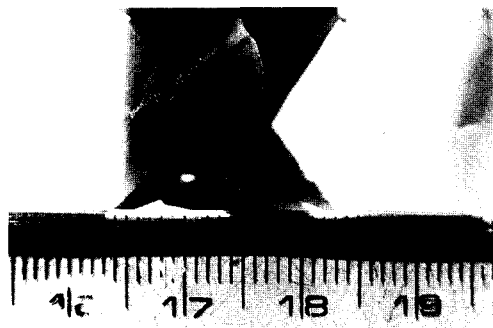


Fig. 2. CdS single crystal grown by vertical sublimation method.

2.5. Solar cell 제작

CdS 단결정을 etching하고 세척한 후 0.17 mole/litter의 CuCl 수용액에서 90°C의 온도를 유지하면서 한 표면을 약 20 sec 동안 반응시켜 CdS 단결정의 Cd가 Cu와 치환되어 p형 박막이 형성되게 하였다. 이렇게 만든 Cu₂S/CdS heterojunction을 공기중에서 250°C로 2분간 열처리하여 i-CdS 층이 만들어지게 하였다.

P층 위에는 10⁻⁶ torr의 진공 속에서 gold를 증착한 후 이 소자를 gold header 위에 놓고 n층을 In으로 윗부분의 p층은 gold wire로 전극을 부착하여 solar cell을 완성시켰다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 단결정의 구조

성장된 bulk형 CdS 단결정의 결정 구조를 알고자 분말법(powder method)으로 구한 X-선 회절 무늬도를 Fig. 3에 보였다. Fig. 3의 (hkil) 값은 면간격 d에 의한 값이 ASTM card와 일치하는 값들이며 육방정계로 성장되었음을 알 수 있다. 격자상수 a₀와 c₀값을 외삽법(extrapolation method)으로 구하였으며 Fig. 4와 Fig. 5에서 처럼 성장된 bulk형의 CdS 단결정의 a₀ 값은 4.139Å이며 c₀값은 6.719Å임을 알 수 있다. Kittel의 a₀값 4.13Å과 c₀값 6.75Å에 비교하면 본 실험에서 측정된 a₀, c₀값과는 0.009Å 0.031Å의 차이가 있다.

3.2. Cu₂S/CdS solar cell의 light-to-dark JV cross-over 효과

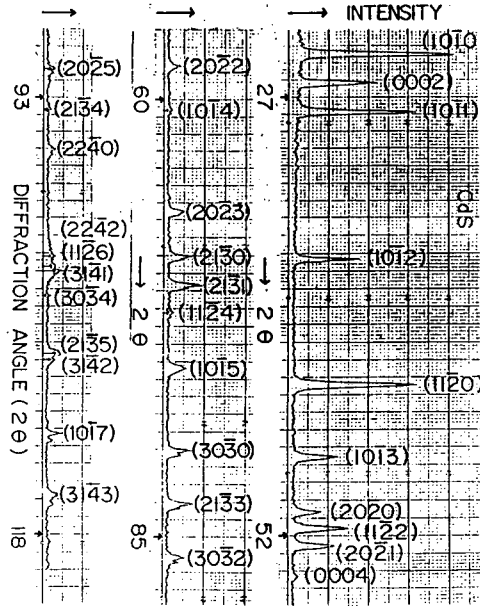


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of CdS single crystal.

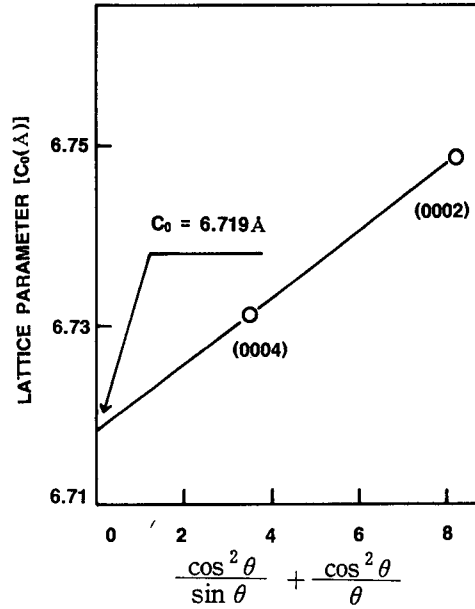


Fig. 5. Extrapolation of measured lattice parameter c_0 against $(\cos^2\theta/\sin\theta) + (\cos^2\theta/\theta)$.

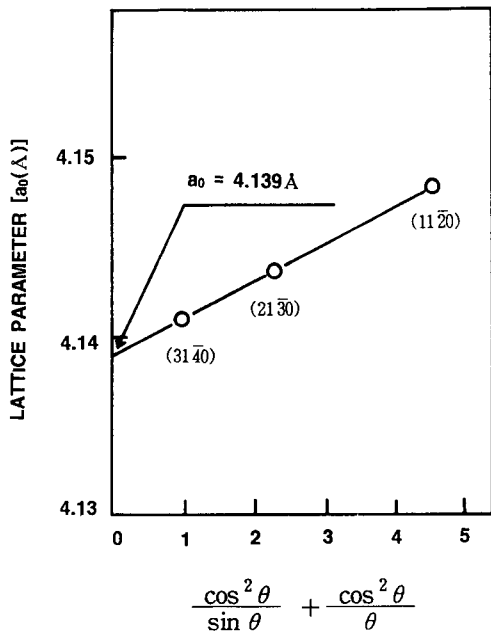


Fig. 4. Extrapolation of measured lattice parameter a_0 against $(\cos^2\theta/\sin\theta) + (\cos^2\theta/\theta)$.

Fig. 6에 p-n 접합형 태양전지의 에너지 준위를 보였다. 그림에서 보는 것처럼 열평형 상태인때 p-n junction diode의 Fermi 에너지 준위가 p 및 n 영역에서 같으며 따라서 qV_f 에 해당하는 potential barrier가 형성된다. 이 potential 때문에 빛을 쬐일때 n층에서 전자의 축적이, p층에는 hole의 축적이 이루어지며 이 축적이 커질때 다시 반대방향으로의 확산이 일어난다.

그후 다시 정상상태를 만들게 되며 이때는 Fermi level이 n층과 p층에서 서로 달라진다. 따라서 open circuit 일때 p층과 n층 사이에 기전력이 형성된다. 태양전지에 대한 이상적인 회로도를 Fig. 7에 보였다. 그림에서 source I_L 은 solar radiation에 의한 excess carriers의 여기(excitation)로부터 생긴 결과이다. I_s 는 다이오드의 포화전류(diode saturation current)이고 R_L 은 load

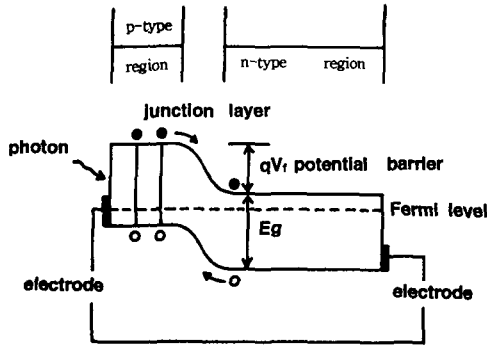


Fig. 6. Schematic diagram of a p-n junction solar energy level.

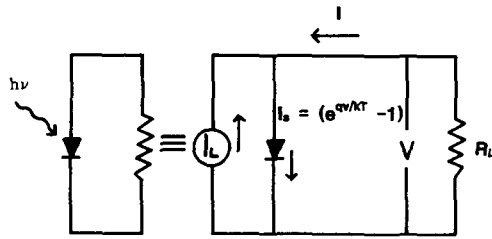


Fig. 7. Idealized equivalent circuit of a solar cell.

resistance이다.

이때의 I-V 특성은

$$I = I_s(e^{qV/KT} - 1) - I_L \quad (1)$$

이고

$$J_s = I_s/A = qN_C N_V [N_A^{-1} (D_N/\tau_N)^{1/2} + N_D^{-1} (D_P/\tau_P)^{1/2}] e^{-E_g/KT}$$

로 주어지며 식 (1)로 부터 open circuit voltage V_{oc} 는

$$V_{oc} = (KT/q) \ln[(I_L/I_s) + 1] \approx (KT/q) \ln(I_L/I_s)$$

이다. 따라서 주어진 I_L 에 대해, open circuit voltage는 포화전류 I_s 가 감소함에 따라 대수적으로(logarithmically) 증가한다.

이때 출력(output power) P 는

$$P = IV = I_s V (e^{qV/KT} - 1) - I_L V$$

이다. 최대 출력은 $dP/dV = 0$ 일 때 얻어지므로

$$I_m = I_s \beta V_m e^{\beta V_m} \approx I_L [1 - (1/\beta V_m)]$$

$$V_m = \beta^{-1} \ln\{[(I_L/I_s) + 1] / [1 + \beta V_m]\} \approx V_{oc} - [\beta^{-1} \ln(1 + \beta V_m)]$$

이며, 여기서 $\beta = q/KT$ 이다.

따라서 maximum power output P_m 은

$$P_m = I_m V_m \approx I_L [V_{oc} - \{\beta^{-1} \ln(1 + \beta V_m)\} - \beta^{-1}] = I_L (E_m/q)$$

이다. 이때

$$E_m = q[V_{oc} - \{\beta^{-1} \ln(1 + \beta V_m)\} - \beta^{-1}]$$

이다.

이 에너지 E_m 은 최대 출력점(maximum power point)에서 부하에 전달되는 photon 당 energy에 대응한다. 그러나 실제 태양전지 소자는 leak 전류에 대응하는 diode의 병렬저항 R_{sh} 나 직렬저항 R_s 가 존재하므로 실제 p-n 접합형 diode의 출력특성은 Fig. 8과 같이 표시할 수 있다.

Diode current가 식 (1)처럼 표시된다면 이때 I-V 특성은

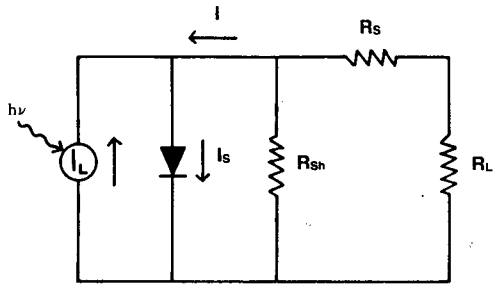


Fig. 8. Realized equivalent circuit of a solar cell.

$$\ln\left\{\frac{(1+I_L)/I_s}{\exp\left\{\frac{q(V-IR_s)}{KT}\right\}-1} + 1\right\} = q(KT)^{-1}(V-IR_s)$$

$$I = I_s \left[\exp\left\{\frac{q(V-IR_s)}{KT}\right\} - 1 \right] + \frac{V-IR_s}{R_{sh}} - I_L$$

로 표시된다. 한편 p-n junction solar cell에서 병렬저항 R_{sh}는 직렬저항 R_s에 비해서 출력(power output)에 매우 적은 영향을 준다. 실제 전류-전압 특성은 빛이 조사되지 않을 때(I_L=0)는 일반적인 J-V 곡선을 나타내며, 빛이 조사될 때는 diode leak current가 적을 때

$$V_{oc} = KT(q)^{-1} \ln\left[\frac{I_L}{I_s} + 1\right]$$

로 표시된다.

최대 출력 p_{max}는 최적 부하 조건하에 V = V_{op}, I = I_{op}를 사용하여 P_{max} = |I_{op} · V_{op}|로 표시하고 또 P_{max}와 I_{sc} × V_{op}의 비를 fill factor라 한다. 즉 fill factor FF는

$$FF = \left| \frac{I_{op} \cdot V_{op}}{I_{sc} \cdot V_{oc}} \right| \quad (2)$$

로 표시된다. 또 태양전지의 전력 전환 효율은 입사하는 광에너지 밀도 P_{in}에 대한 solar

cell의 단위면적 당 최대 출력의 백분율로 표시된다. 즉 전력 전환 효율 η는

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in} \cdot A} \times 100(\%) = \left\{ \frac{1}{P_{in} \cdot A} \right\} FF | I_{sc} \cdot V_{oc} | \times 100(\%)$$

로 표시된다. 이때 A는 광을 받는 면적이다.

Fig. 9에서 실선은 dark 상태에서의 J-V 특성이고, 점선은 30 mW/cm²의 광을 조사했을 때의 J-V 특성을 표시한다. 그림에서 보면 V_{oc}가 약 0.40 volt, J_{sc}는 4.2 mA/cm²이며, 최대 출력을 나타내는 V_{op}는 0.31 volt, J_{op}는 3.8 mA/cm²임을 알 수 있다. 따라서 식 (2)에 의해 fill factor는 0.68이고 전력 전환 효율 η = 3.8 %가 됨을 알 수 있다.

Cu₂S를 사용하는 모든 system은 degradation, low V_{oc}, Cu₂막의 stoichiometry 조절 등의 문제점을 안고 있다. 그렇지만 비이상적인 이종접합에서 기대되는 모든 현상, 즉

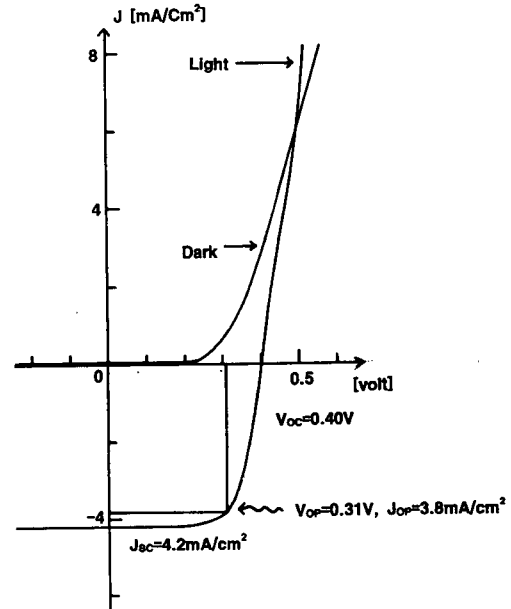


Fig. 9. Light-to-Dark JV cross over effect of Cu₂S/CdS solar cell.

lattice와 electron affinity의 mismatch에 따른 현상, deep-level trap, bias-and wavelength dependent junction field에 의한 효과들이 모두 나타나기 때문에 이종접합에 대하여 우수한 case study를 제공하고 있다.

i-CdS층 두께 형성 및 dipping time, 그리고 sample resistance의 조절등의 상호 최적 조건에 대한 꾸준한 연구가 과제로 남아있다.

3.3. $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$ solar cell의 spectral response

$\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$ solar cell의 빛의 파장에 대한 전압 및 전류 특성을 알아보기 위하여 W-lamp의 백색광원을 monochromator 입구에 focusing 하여 얻은 300-900 nm의 단색광을 cell에 조사 시키면서 실온에서 V_{oc} 를 측정하여 그 결과를 Fig. 10에 보였다. 그림에서 보면 $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$ solar cell은 498 nm 에

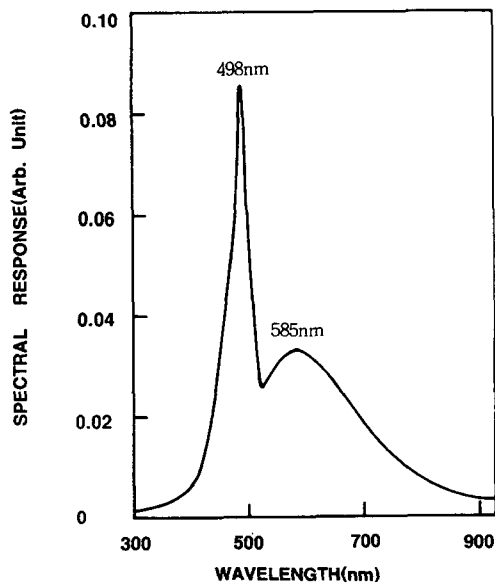


Fig. 10. Spectral response of $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$ solar cell.

서 큰 V_{oc} 값이 나타나며, 585 nm 부근에서 broad 하게 V_{oc} 값이 측정되고 있다.

498 nm는 CdS 단결정의 흡수단 부근의 에너지이고 585 nm는 불순물 준위 에너지이다. 이것은 indirect band gap이 1.2 eV인 Cu_2S 의 p-layer를 빛이 통과하여 i-CdS 층에 도달 되었으며 이로인해 CdS photoconductive cell의 spectral response와 비슷한 파장에서 J_{sc} 가 생기는 것으로 고찰된다.

4. 결 론

수직 2단 전기로를 사용하여 길이 10.5 mm, 직경 16.7 mm인 CdS 반도체 단결정을 성장하였으며, X-ray 회절실험 결과 외삽법으로 구한 a_0 , c_0 값은 각각 4.139 Å, 6.719 Å 이었다.

CdS 단결정과 CuCl 수용액으로 제작한 p-n 이종접합 $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$ 태양전지의 spectral response는 498 nm와 585 nm에서 peak를 이루었다.

이 태양전지의 V_{oc} , J_{sc} , V_{op} , J_{op} , FF, efficiency는 각각 0.40 volt, 4.2 mA/cm², 0.31 volt, 3.8 mA/cm², 0.68, 3.8% 이었다.

감사의 글

본 논문은 1995년도 순천대학교 대학자체 연구비에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] D.C. Reynolds, G.Leies, L.T. Antes

- and R.E. Marburger, Phys. Rev. 96 (1954) 533.
- [2] W.W. Piper and S.J. Polich, J. Appl. Phys. 32 (1961) 1278.
- [3] L. Clark and J. Woods, J. Crystal Growth 3(4) (1968) 126.
- [4] P.D. Fochs, W. Geoge and P.D. Augustus, J. Crystal Growth 3(4) (1968) 12.
- [5] G.J. Russel and J. Woods, J. Crystal Growth 46 (1979) 323.
- [6] R. Nitsche, J. Phys. Chem, Solids 17 (1960) 163.
- [7] R. Nitsche, H.U. Bolsterli and M. Lichtensteiger, J. Phys. Chem. Solids 21 (1961) 199.
- [8] K. Matsmoto, K. Takagi and S. Kaneto, J. Crystal Growth 62(1983) 389.
- [9] C. Paorici and C. Pelosi, J. Crystal Growth 35 (1976) 65.
- [10] C. Paorice and G. Attolini, Crystal Res. Technol. 14 (1979) 645.
- [11] R. Nitsche and D. Richman, Z. Electrochem. 66 (1962) 709.
- [12] E. Kaldis, J. Crystal Growth 5 (1969) 376.
- [13] K.L. Chopra and S.R. Das, Thin Film Solar Cells (Plenum Press, 1983) 349.
- [14] R.B. Hall, R.W. Birkmire, J.E. Phillips and J.D. Meakin, Appl. phys. Lett. 38 (1981) 925.
- [15] O. deMelo, L. Hernandez, O. Zelaya - Angel, R. Lozada - Morales, M. Becerril and E. Vasco, Appl. Phys. Lett. 65 (1994) 1278.
- [16] D. Cha, J. Ko, S. Chung, S. Nam, K. Kim and Y. Jun, J. of the Korean Vacuum Society 5(4) (1996) 341.