방사선에 대한 CdTe/CdS 태양전지 특성 검토

김지유 · 김화정* · 박해준 · 하장호

한국원자력연구원 첨단방사선연구소

Property of CdTe/CdS Solar Cells on Gamma-irradiation

Ji-Yoo Kim, Hwa-Jung Kim*, Hae-Jun Park and Jang-Ho Ha

Advanced Radiation Technology Institute, Korea Atomic Energy Research Institute, Jeongup 580-815, Korea

Abstract - In this study, we prepared CdTe/CdS solar cells using a thermal vacuum evaporation method. In particular, $CdCl_2$ treatment was attempted using this same method at 400°C for 30 min. The prepared CdTe/CdS solar cells were investigated using Fouier transform infrared spectrometry (FTIR), field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), and a solar simulator system including light absorption properties, morphological properties, and power conversion efficiency (PCE). In addition, we investigated the gamma-irradiation treatment at dose rates of 0 Gy, 500 Gy, 1 kGy, 10 kGy, and 30 kGy. The characteristics of gamma-irradiation treatment were studied based on the same method described above. In particular, it showed increased values as 0.826% higher than the non-irradiation of 0.448% from PCE analysis.

Key words : CdTe/CdS solar cells, Gamma-irradiation, Thermal vacuum evaporation

서 론

다른 청정에너지보다 환경오염이 적고 무한대로 사용 가능한 태양빛 에너지를 전기에너지로 변환하여 이용할 수 있는 태양전지 개발은 현재 전 세계적으로 많은 연구자들에 의해 연구가 진행되고 있다. 1954년 최초의 결정질 실리콘 태양전지가 만들어진 이후 다양한 종류의 태양전지가 연구되고 있다. 태양전지의 종류는 일반적으로 빛을 흡수하여 전하를 생성하는 광흡수층 재료에 따라 실리콘 계열, 유기물 계열, 화합물 계열로 분류한다. 현재까지 꾸준하게 개발되어 오고 있는 단결정 또는 다결정 실리콘 태양전지와 다결정, 비정질 박막 실리콘 태양전지는 무게가 무겁고 넓은 면적을 차지하는 단점이 있지만 다른 태양전지들보다 높은 효율을 가지고 있어 이미 상용화 단계에 위치해 있다. TiO_2를 이용한 Dye sensitized solar cells (DSSC)와 유기태양전지 (Organic photovoltaics-OPV)는 낮은 안정성과 효율을 가지지만 기판이 유연하고 값싸게 소자를 제작할 수 있다. 마지막으로 화합물 태양전지는 실리콘 태양전지와 경쟁할 정도의 효율을 가지고 박막형태의 태양전지를 만들 수 있으며 유연한 기판 위에 제작 가능하다. 화합물 태양전지의 종류로는 II~VI족 화합물 태양전지, III~V족 화합물 태양전지가 있다. 특히 II~VI 화합물 태양전지에서 많이 사용하는 광흡수층 재료는 Cadmium telluride (CdTe)이다.

* Corresponding author: Hwa-Jung Kim, Tel. +82-63-570-3191, Fax. +82-63-570-3195, E-mail. unityjkim@kaeri.re.kr

화합물 반도체 태양전지는 제작방법에 따라 크게 substrate 구조와 superstrate 구조의 2가지 경우로 나누어진다. Substrate 구조는 기판부터 층을 쌓아 빛이 들어오는 층을 나중에 코팅하는 방법이다. 주로 CIS계 태양전지가 이 구조를 사용한다. Superstrate 구조는 빛이 입사되는 층을 먼저 코팅하는 방법이다. CdTe 태양전지는 superstrate 구조를 사용한다 (Romeo *et al*. 2006; Cha 2010; Mohamed 2013).

CdTe를 이용한 태양전지는 일반적으로 Cadmium surfide (CdS)라는 물질과 PN접합을 형성하여 제작한다. CdTe/CdS solar cells의 일반적인 제작과정은 다음과 같다. ITO와 같은 투명전극이 증착된 유리 기판 위에 광투과층인 n-type CdS를 증착한다. 그 후 광흡수층인 p-type CdTe를 증착하고 $CdCl_2$ treatment를 실시한 후, 마지막으로 후면전극 물질을 증착한다 (Bosio *et al*. 2006; Romeo *et al*. 2006).

방사선 기술 이용은 BT, ET, IT, NT, ST 등 여러 분야에 활용되어 개발되고 있다. 특히 방사선 기술을 통한 고분자와 같은 재료 합성과 하이드로겔 형태 및 나노 재료로 많이 사용하는 Ag를 이용한 nano particle 제조, 고분자 재료를 더한 hybrid nano particle 제조 및 제형 연구가 진행되고 있다 (Park *et al*. 2007; Kim and Park 2010). 특히 태양전지 분야 중, DSSC에 이용된 연구를 살펴보면 방사선융합기술을 저비용, 안전, 시간 단축, 간단한 공정으로 소재의 구조(물성)변환 기술개발을 통한 염료감응형 태양전지에서 염료의 효과적 광흡수능(흡광도 높임), 내구성 강화 및 염료탈리 방지기술에 적용하고 있다 (Kim *et al*. 2012; Kim *et al*. 2013).

본 연구에서는 Thermal vacuum evaporation 방법으로 CdTe/CdS 태양전지를 제작한 후, 방사선을 조사하여 CdTe/CdS 태양전지의 효율 특성을 검토하였다. 구체적으로 Power conversion efficiency 특성, 광학적 특성, 표면 특성을 Solar simulator system, Fouier transform infrared spectroscopy (FTIR), Field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) 등의 장비를 이용하여 특성을 분석 비교하였다.

재료 및 방법

ITO 기판은 AMG 회사제품으로 가로 세로 1.5×1.5 mm와 두께 1.1 mm이고 resistance＜10 Ω을 사용하였다. Cadmium sulfide (CdS)는 Sigma-aldrich 회사제품으로 순도 99.995%, powder 형태를 사용하였다. Cadmium telluride (CdTe)는 5N Plus 회사제품으로 순도 99.9999%, granule 형태를 사용하였다. Cadmium chloride ($CdCl_2$)는 Sigma-aldrich 회사제품으로 순도 99.999%, beads 형태를 사용하였다. 마지막으로 Gold (Au)는 LS-Nikko copper 회사제품으로 순도 99.99%, granule 형태를 사용하였다.

세척한 ITO 기판 위에 CdS 층을 thermal evaporator을 이용하여 증착하였다. 진공도가 $1.0 \sim 1.5 \times 10^{-5}$ torr에서 증착 실시하였고 기판을 300°C 예열 후 증착 속도는 2~3 Å s^{-1}로 두께 0.1 μm 증착하였다. 증착을 완료한 후 250 °C 열처리 10분간 실시하였다. 그 위에 CdTe 층을 thermal evaporator을 이용하여 증착하였다. 진공도가 $1.0 \sim 1.5 \times 10^{-5}$ torr에서 증착 실시하였고 기판을 100°C 예열 후 증착 속도는 10 Å s^{-1}로 두께 3 μm 증착하였다. 증착을 완료한 후 100°C 열처리 10분간 실시하였다. 그 위에 $CdCl_2$ 층을 thermal evaporator을 이용하여 증착하였다. 진공도가 $1.0 \sim 1.5 \times 10^{-5}$ torr에서 증착 실시하였고 기판은 상온

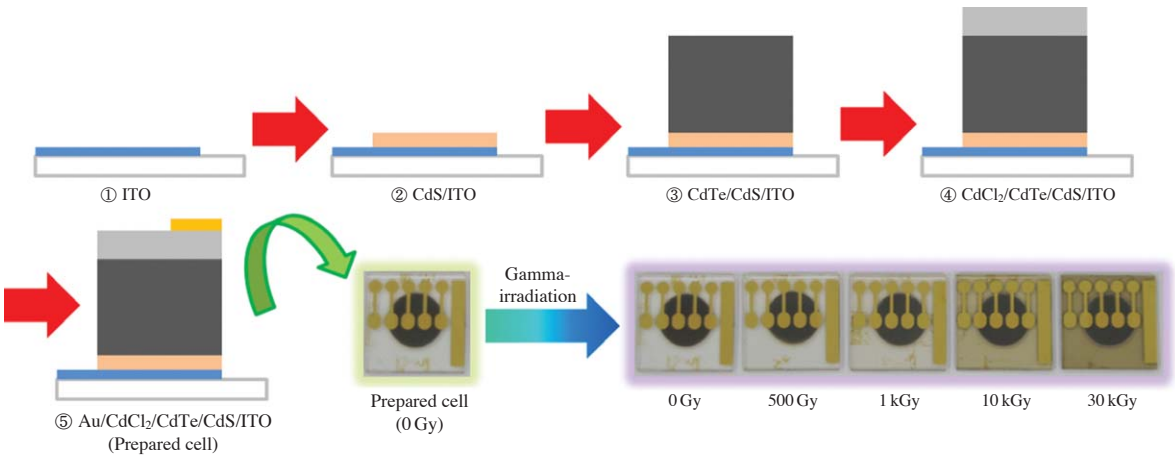

Fig. 1. Preparation of CdTe/CdS solar cells using thermal vacuum evaporation method and its visible property from gamma-irradiation treatment.

에서 증착 속도는 2~3 Å s^{-1}로 두께 0.6 μm 증착하였다. 증착을 완료한 후 400°C 열처리를 30분간 실시하였다. 마지막으로 후면전극 Au (금) 층을 thermal evaporator을 이용하여 증착하였다. 진공도가 1.0×10^{-6} torr에서 증착 실시하였고 기판은 상온에서 증착 속도는 1 Å s^{-1}로 두께 0.1 μm 증착하였다. 증착을 완료한 후 200°C 열처리를 5분간 실시하였다 (Bosio *et al*. 2006; Romeo *et al*. 2006; Mohammed *et al*. 2012).

후면전극인 Au 층까지 증착 완료한 cell 중에서 control cell (0 Gy)을 제외하고, 한국원자력연구원의 정읍 첨단방사선연구소에 설치되어있는 ^{60}Co gamma-irradiator (150 TBq of capacity; ACEL, Canada) 장비를 이용하여 선량 500 Gy, 1 kGy, 10 kGy 30 kGy로 조사 검토를 수행하였다 (Fig. 1).

결과 및 논의

1. PCE 특성

제작한 solar cell들을 solar simulator system (Sol 3A, Newport, USA)을 이용하여 각 photovoltaic parameters 특성들을 측정하였다. 그 다음 선량 별로 감마선을 처리한 후에 그 특성 변화를 알아보았다.

Table 1에 나타낸 것과 같이, 선량 500 Gy로 감마선을 처리를 한 샘플의 PCE는 처리하기 전 0.279%에서 처리 후 0.282%로 미세하게 증가하였다. 하지만 V_{oc}는 처리 전 0.291 V에서 처리 후 0.272 V로 감소하였고, J_{sc}는 처리 전 2.729 mA cm^{-2}에서 처리 후 3.042 mA cm^{-2}으로 증가하였다. FF는 처리 전 35.165%에서 처리 후 33.992%로 감소하였다. 결과적으로 감소하는 사항들이 더 많았으나 PCE는 증가하는 경향을 나타내었다. 선량 1 kGy로 감마선을 처리를 한 샘플의 PCE는 처리하기 전 0.358%에서 처리 후 0.374%로 증가하였다. 또한 V_{oc}도 0.345 V에서 0.379 V로 증가하였다. 하지만 J_{sc}는 처리 전 2.555 mA cm^{-2}에서 처리 후 2.506 mA cm^{-2}으로 감소하였고 FF도 처리 전 40.605%에서 처리 후 39.387%로 감소하였다. 결과적으로 감소하는 사항들이 더 많았으나 PCE는 증가하는 경향을 나타내었다. 선량 10 kGy로 감마선을 처리를 한 샘플의 PCE는 처리하기 전 0.412%에서 처리 후 0.621%로 크게 증가하였다. V_{oc}는 처리 전 0.345 V에서 처리 후 0.432 V로 증가하였다. J_{sc}는 처리 전 2.796 mA cm^{-2}에서 처리 후 3.644 mA cm^{-2}로 증가하였다. 하지만 FF는 처리 전 42.622%에서 처리 후 39.407%로 감소하였다. 결과적으로 증가하는 사항들이 많아 PCE가 크게 증가하는 경향을 나타내었다. 선량 30 kGy로 감마선을 처리를 한 샘플의 PCE는 처리하기 전 0.488%에서 처리 후 0.826%로 크게 증가하였다. V_{oc}는 처리 전 0.347 V에서 처리 후 0.456 V로 증가하였다. J_{sc}는 처리 전 3.060 mA cm^{-2}에서 처리 후 4.493 mA cm^{-2}로 증가하였다. 하지만 FF는 처리 전 42.231%에서 처리 후 40.278%로 감소하였다. 결과적으로 증가하는 사항들이 많아 PCE가 증가하는 경향을 나타내었다.

Table 1. Photovoltaic parameters: prepared CdTe/CdS solar cells and its effect of gamma-irradiation

	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA cm^{-2})	FF (%)	PCE (%)
[a)]Control	0.291	2.729	35.165	0.279
500 Gy	0.272	3.042	33.992	0.282
Control	0.345	2.555	40.605	0.358
1 kGy	0.379	2.506	39.387	0.374
Control	0.345	2.796	42.622	0.412
10 kGy	0.432	3.644	39.407	0.621
Control	0.347	3.060	42.231	0.448
30 kGy	0.456	4.493	40.278	0.826

[a)]Control: non-treatment of gamma-irradiation

위의 변화들을 살펴본 결과, 선량 500 Gy, 1 kGy의 cell은 PCE 변화가 크지 않았다. 하지만 선량 10 kGy, 30 kGy의 cell에서부터 FF값을 제외한 나머지 항목 값들이 증가하는 경향을 보여주었다. 10 kGy 이상의 고선량 감마선 처리는 CdTe/CdS solar cell에 대한 PCE값을 증가시키는 요인으로 결과를 나타내었다.

2. UV-vis spectrum 특성

Fig. 2에서 나타난 것과 같이, 빛 투과율 그래프에서 감마선이 조사된 Au/$CdCl_2$/CdTe/CdS/ITO solar cell (이하 CdTe/CdS solar cell)은 1000~800 nm 파장영역 대에서 많은 빛 투과율을 보이고, 800 nm 이하 파장영역 대에서 빛 투과율의 급격한 감소를 보였다. 0 Gy, 500 Gy, 1 kGy, 10 kGy 조사한 cell의 빛 투과율 peak은 약간의 정도 차이가 있지만 대체적으로 840 nm와 930 nm 파장영역 대에서 최대의 빛 투과율 peak이 나타났다. 이후 800 nm 파장영역 대에서부터 급격한 peak 감소를 나타났다. 약 60~65% 빛 투과율에서 약 6~7% 빛 투과율로 급격한 감소가 일어났다. 빛 투과율 peak이 급격히 줄어든 800 nm 파장영역 대에서부터 peak이 서서히 줄어들다가 400 nm 파장영역 대에서부터 빛 투과율 0%를 보였다. 하지만 30 kGy 조사된 cell은 약 900 nm 파장영역 대에서 최대 빛 투과율 peak이 나타났다. 급격하게 감소하는 빛 투과율 시점도 900 nm 파장영역 대 이하로 나타났다.

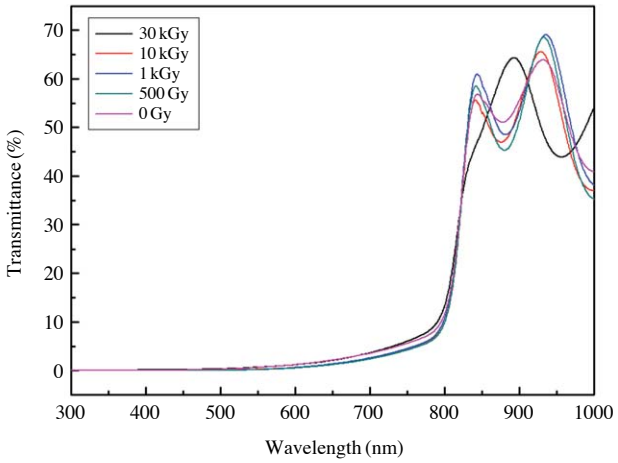

Fig. 2. Light transmittance spectra of prepared CdTe/CdS solar cell on gamma-irradiation treatment.

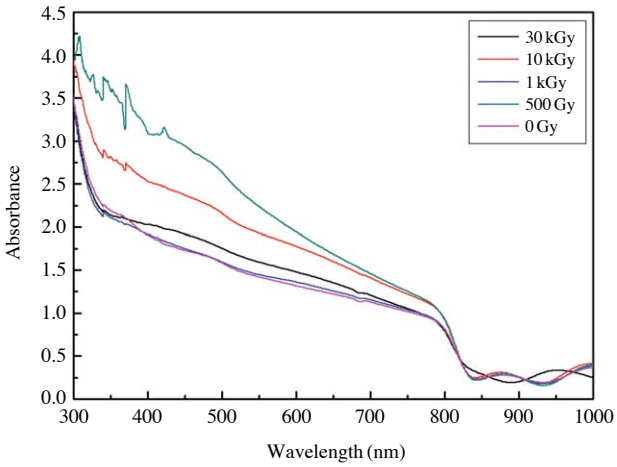

Fig. 3. Light absorbance spectra of prepared CdTe/CdS solar cell on gamma-irradiation treatment.

위 자료를 바탕으로 30 kGy 조사된 cell은 다른 cell에 비해 빛 투과율 peak이 장파장영역 대로 red shift한 것을 알 수 있었다. 이와 같은 현상으로 감마선을 처리한 30 kGy cell의 빛 투과율이 red shift하여 다른 cell의 투과율보다 shift한 만큼의 투과율이 감소하였다고 생각된다.

Fig. 3에서 나타난 것과 같이, 빛 흡수율 그래프를 살펴보면 감마선을 조사하지 않은 0 Gy CdTe/CdS solar cell을 제외하고 500 Gy, 1 kGy, 10 kGy, 30 kGy 조사된 CdTe/CdS solar cell의 빛 흡수율 peak이 모두 증가한 경향을 볼 수 있었다. 800 nm 파장영역 대에서 약 0.8 정도의 빛 흡수율을 나타내며 서서히 증가하기 시작하였다. 빛 흡수율 peak은 350～780 nm 파장영역 대 사이에서 서서히 증가하였고 약 0.8～3.75 정도의 빛 흡수율을 나타내었다. 약 350 nm 이하 파장영역 대에서 빛 흡수율 peak이 급격하게 증가하는 경향을 보였다. 전체적인 빛 흡수율 peak이 0 Gy 선량의 CdTe/CdS solar cell을 제외하고 증가하는 경향을 보였지만 감마선 선량이 증가할수록 빛 흡수율 peak도 비례적으로 증가하지 않았다.

위의 자료를 바탕으로 감마선을 조사한 후 제작된 CdTe/CdS solar cell들은 약 350～780 nm 파장영역 대의 빛을 흡수하는 것을 알 수 있었다. 또한 gamma-선을 조사하면 빛 흡수율이 근소하게 증가하는 것을 알 수 있었다. 선량이 높은 gamma-선을 조사한 CdTe/CdS solar cell의 power conversion efficiency 값이 증가하는 경향과 광학적 특성의 변화 경향이 동일하지 않았다. 하지만 높은 선량의 감마선의 조사는 광학적 특성에도 영향을 미치는 것으로 확인되었다. 본 연구는 감마선 조사가 태양광을 흡수하는 성질에 영향을 주는 것보다 빛 에너지를 전기에너지로 변환하는 일에 영향을 주는 것이라고 유추한다. 가설이 뒷받침하기 위한 재현성 실험들이 추후에 더 필요할 것으로 생각한다.

3. FE-SEM 특성

제작된 Au/$CdCl_2$/CdTe/CdS/ITO solar cell (이하 CdTe/CdS solar cell)의 표면을 보기 위하여 Field emission scanning electron microscopy (FE-SEM)을 다음과 같은 장비 (SUPRA 40P, Carl Zeiss, Germany)를 이용하여 측정하였다.

Gamma-선을 조사한 제작된 CdTe/CdS solar cell의 후면전극인 Au 층을 제외한 $CdCl_2$층 표면을 관찰하였다. Fig. 4에서 보듯이 선량 별로 0 Gy, 500 Gy, 1 kGy, 10 kGy, 30 kGy cell을 $CdCl_2$ 층 위에 하얀 거미줄과 같은 그물망이 덮여있다. 하지만 감마선의 처리선량이 높아질수록 그물망이 옅어지는 것을 확인할 수 있었다.

광변환 효율 특성을 비교해볼 때, 생성된 그물망 층은 gamma-선을 조사할수록 그물망 층이 점차 사라지며, 30 kGy 조사처리된 CdTe/CdS 태양전지용 셀에서 다른 조사처리선량에 비해 광변환효율 (Table 1; 0.826)이 높게 나타났으며 기판의 표면특성이 조사선량에 비례하여 그물망이 사라지는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 현상들을 선행 연구결과들과는 다른 양상을 보였으나 그물망이 사라지면서 광변환효율도 증가하는 것과 그 원인에 대한 문헌들을 참고하여 유추하여 본 결과, 광변환효율을 저하시키는 불순물과 같은 요인으로 작용하는 것으로 보인다 (Shah *et al*. 2010; Ismail *et al*. 2011; Lee 2011; Salavei and Rimmaudo 2013). 또한 입자와 입자 사이의 면 (grain

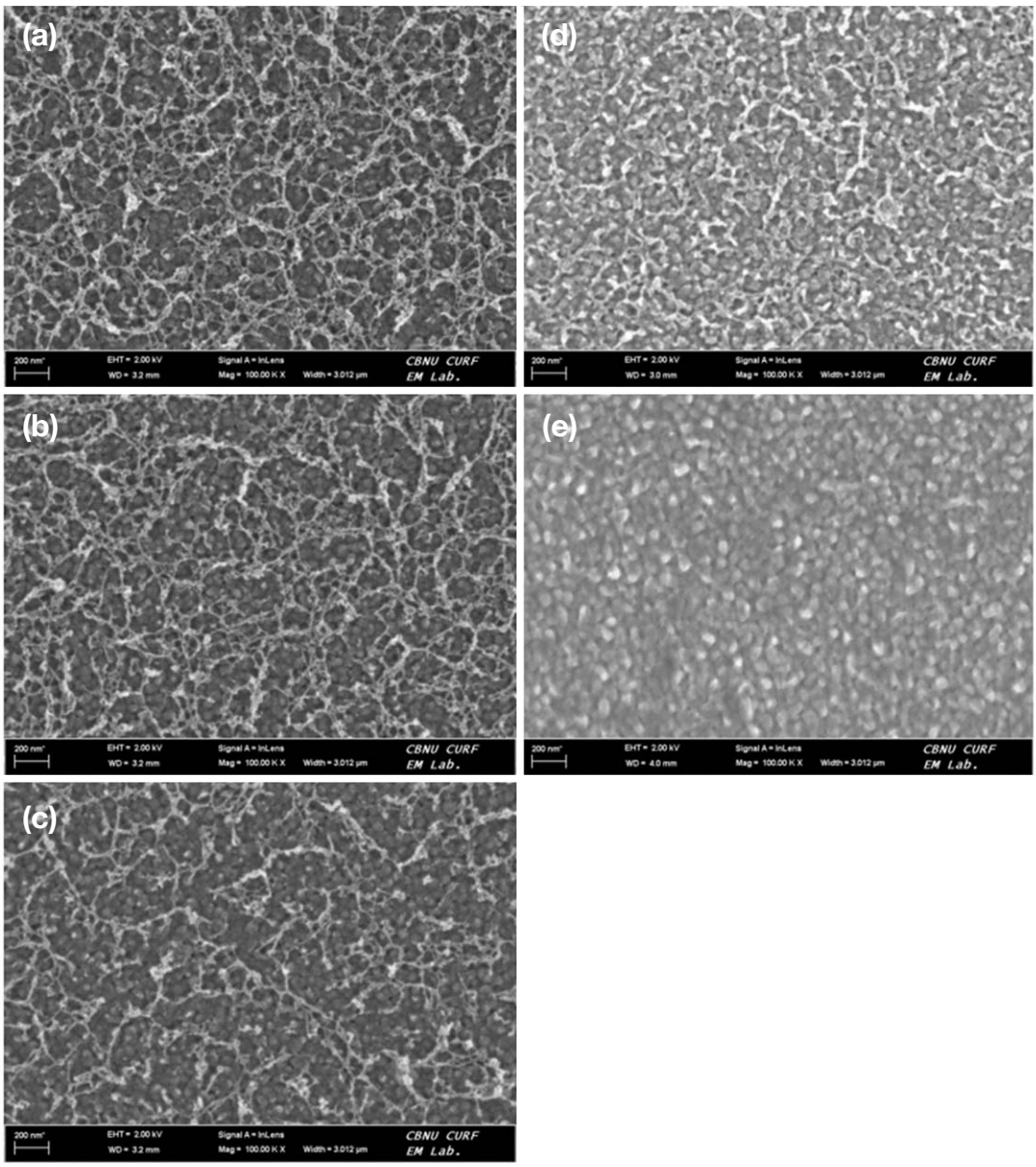

Fig. 4. FE-SEM images of prepared CdTe/CdS solar cells from gamma-irradiation treatment; 0 Gy (a), 500 Gy (b), 1 kGy (c), 10 kGy (d) and 30 kGy (e).

boundary)들은 감마선을 조사하지 않은 solar cell과 비슷한 양상으로 입자와 입자 사이가 촘촘하게 배열되어 있고 crack과 같은 결함은 보이지 않는다. 또한 $CdCl_2$ 입자의 크기도 감마선 조사 전과 같아, 입자 크기의 변화는 보이지 않았다.

결 론

본 연구실험에서 thermal evaporation 방법으로 CdTe/CdS 태양전지를 제작하였고 감마선을 처리하여 CdTe/CdS 태양전지의 광변환효율 특성평가를 수행하였다. 그 결과 높은 선량(30 kGy)의 조사처리에서 광변환 효율이 증가하는 경향을 나타내었으며 표면특성(그물망층의 사라짐 현상)도 달라지는 것을 보였다.

위의 결과를 근거하여 볼 때, CdTe/CdS 태양전지 기판에 증가된 선량(예; 30 kGy)의 감마선의 처리가 광변환 효율을 증가시키는 방향으로 영향을 끼치는 것으로 나타났다. 방사선조사 반응이 CdTe/CdS 태양전지 기판 구성 물질과의 어떠한 상호작용 및 물성 등을 변화시켰는지

에 대해서는 향후, 구체적인 실험 및 분석 연구가 추가적으로 요구될 것으로 생각한다.

사 사

본 연구는 2013년도 미래창조과학부 원자력기술개발사업의 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

Bosio A, Romeo N, Mazzamuto S and Canevari V. 2006. Polycrystalline CdTe thin films for photovoltaic applications. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* **52**:247-279.

Cha ES. 2010. Na doping of ZnTe back contact layer for CdTe solar cells. p. 70. KAIST Univ. Press. Daejeon, Korea.

Ismail P and Salih Y. 2011. Effect of $CdCl_2$/annealing on the crystalline transformation of CdTe thin films grown by evaporation at a low substrate temperature. *Turk. J. Phys.* **35**: 197-202.

Kim HJ, Lee JW and Park HJ. 2012. Effect of dye-sensitized solar cell on gamma-irradiation. Transactions of the Korean Nuclear Society Autumn Meeting. Gyeongju, Korea, October 25-26, p. 61.

Kim HJ and Park HJ. 2010. Synthesis of a new electrically conducting nanosized Ag-polyaniline-silica complex using γ-radiolysis and its biosensing application. *Radiation Physics Chemistry* **79**:894-899.

Kim HJ, Park HJ and Lee JW. 2013. Property of prepared N719 dye using gamma-irradiation and its dye-sensitized solar cell application. Transactions of the Korean Nuclear Society Autumn Meeting. Gyeongju, Korea, October 24-25, p. 61.

Lee JH. 2011. Effects of heat treatment vacuum evaporated $CdCl_2$ layer on the properties of CdS/CdTe solar cells. *Current Applied Physics* **11**:S103-S108.

Mohamed HA. 2013. Dependence of efficiency of thin-film CdS /CdTe solar cell on optical and recombination losses. *Journal of Applied Physics* 113. 093105-093106.

Mohammed WF, Daoud O and Al-Tikriti M. 2012. Power conversion enhancement of CdS/CdTe solar cell interconnected with tunnel diode. *Circuits and Systems* **3**:230-237.

Park HJ, Kim HJ, Kim SH, Oh SD and Choi SH. 2007. Radiolytic synthesis of hybrid silver nanoparticles and their biobehavior. *Key Engineering* **897**:342-343.

Romeo A, Khrypunov G, Kurdesau F, Arnold M, Batzer DL, Zogg H and Tiwari AN. 2006. High-efficiency flexible CdTe solar cells on polymer substrates. *Solar Energy Materials & Solar Cells* **90**:3407-3415.

Salavei A and Rimmaudo I. 2013. Influence of CdTe thickness on structural and electrical properties of CdTe/CdS solar cells. *Thin Solid Films*. **535**:257-260.

Shah NA and Ali A. 2010. $CdCl_2$-treated CdTe thin films deposited by the close spaced sublimation technique. *J. Coat. Technol. Res.* **7**:105-110.

Manuscript Received: May 7, 2014
Revised: May 20, 2014
Revision Accepted: May 29, 2014