

# CdIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - Electrolyte Junction의 광기전력 효과

朴奎殷 · 崔致圭 · 洪性樂

## Photovoltaic Effects of the CdIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Electrolyte Junction

Kyu-eun Park Chi-kyu Choi Sung-rak Hong

### Summary

The CdIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> photoanodes of 1.0cm diameter and 2mm thickness were prepared by pressing the mixed powders of high purity CdO and In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with molar ratio 1.1. At 1,100°C, they were fired for 72 hours and at 800°C, annealed for 24 hours in O<sub>2</sub> gas. The photoanode had both a high electro-chemical stability in 1M Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> solution and a good photosensitivity. From their photoelectrolysis, the flat band potential of the anode was ~0.275 volt (V vs. SCE). The photovoltaic effect is observed in the wavelength range from 230nm to 760nm and maximum photocurrent was 1.8mA/cm<sup>2</sup> at 360nm.

### 1. 緒 言

반도체-전해질 접합에서 광흡수에 의한 광기전력이 발생하므로써 반도체 전극의 전기광학적, 화학적특성을 규명하는 연구가 활발히 진행되고 있고, 태양전지에 이용 가능하다는 것이 발표되었다(Fujishima, 1972).

현재 반도체 소자로 가장 많이 쓰이고 있는 Si를 photo-anode로 사용할 경우 전해질 용액에서 표면이 쉽게 산화되어 불안정한 전해질 접합이 되므로 여기에 대한 연구가 많이 이루어지고 있으며(Botts, 1979; Bocarsly, 1980), 또한 TiO<sub>2</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, CdSnO<sub>3</sub> 등의 반도체는 전해질 용액속에서 산화 또는 용해되지 않고 안정하게 동작될 수 있으나 energy gap이 크고 광전 감도가 낮아 광기전력효과가 작게 나타나 여러가지 방법으로 개발되고 있다(Kung, 1977; Minoura, 1977; Rodica, 1976; Hiroshi, 1981).

Koffyberg와 Benko는 CdIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 반도체 전극-전

해질 접합에서 표면이 산화되지 않고 안정하게 장기간 동작될 수 있다는 것과 energy band gap이 2.23eV임을 발표하였으나 기본적인 광기전력효과에 대하여서는 지적이 없었다(Koffyberg, 1980).

본 실험에서는 CdO와 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말을 압력 성형시킨 후 전해질 용액속에서 안정하게 동작할 수 있도록 소결과 annealing하여 CdIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>를 만들었다. 전해질 용액 1M Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>을 사용하여 전류-전압과 용량-전압특성으로 flat band potential 측정 및 광조사시 광과장에 따른 광기전력특성을 조사 하였다.

### 2. 實 驗

#### 1). CdIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> photo-anode 제작

CdO(5N, 日本高純度化學, No. 2882)와 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(6N, ESPI, K281613)분말을 2차 증류한 증류수에 1:1 mole 비로 혼합한 후 탈수시켜 진공건조기에서 100°C

\* 본 연구는 83학년도 문교부 학술연구조성비의 지원으로 수행되었음.

로 건조하여 2ton/cm<sup>2</sup>의 압력으로 압력성형시켜 1.0 cm - diam. disks를 만들었다. 이것을 온도 1100℃로 소결한 다음 서서히 냉각시킨 것을 산소분위기 내에서 800℃로 24 시간 열처리하여 CdIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 시료를 제작하였다.

측정용 CdIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 시료를 표면 연마 후 이것을 두께 0.01 mm Cu판에 silver paste로 부착시킨 다음 epoxy 수지로 밀봉하여 전기적, 화학적으로 절연시켜 photo-anode를 만들었다.

### 2). CdIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - Electrolyte Junction Cell

#### 구성

semiconductor-electrolyte photo-cell은 CdIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> photo-anode, Platinum Cathode와 SCE (포화-카르멜전극)로 구성했으며, 광도입창은 두께 2mm 석영광을 통하여 CdIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> photo-anode에 광이 조사되도록 하였으며 전해질 용액은 1M Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 용액 (PH = 10.2)을 사용하였다.

### 3). 특성 측정 방법

그림 1은 특성 측정 회로도이다. 전류-전압특성 측정은 Electrometer (Keithley 610C)와 Microvolt/N:1:1 Detector (Keithley, 155)를 사용하였으며, 용량-전압특성은 Automatic Capacitance Bridge (HP - 4270A) 사용하여 측정했으며, 주파수는 1KHz로 하였다.

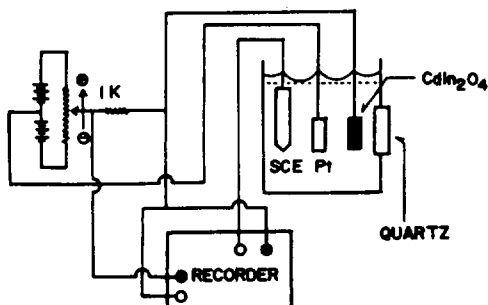


Fig. 1. Diagram of measurement apparatus.

광조사시 광전류의 파장의존성은 B&L High Intensity Monochrometer (Bauch Lamp, f = 25cm)로 75 watt의 Xe-Arc Lamp (ORIEL, 8,500)의 광을 분광하여 CdIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> photo-anode에 도달되도록 했으며, 회로에 흐르는 광전류는 X-Y Recorder (MFE, 815F)에 기록하여 측정했다. 모든 측정의 전위는 SCE를 기준으로 측정하였다.

CdIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 결정구조는 X-ray diffractometer (Shimadzu, VD-1)을 사용하여 확인하였다.

## 3. 結果 및 考察

CdIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 결정상태를 조사한 결과는 그림 2와 같다. 주결정은 tetragonal로써 (303)면과 (224)면이 발달되었다.

그림 3은 CdIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - 1M Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> junction의 CdIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 면에 인가전압이 1 Volt일 때, 단색광을 조사하여 파장에 따른 광전류의 특성을 나타낸 것이다. 입사 단색광의 파장을 200nm에서 800nm까지 조사했을 때 230nm에서 광전류가 발생하기 시작하여 점점 증가하다가 380nm에서 1.80mA/cm<sup>2</sup>로 최대의 peak가 되었으며, 500nm까지 서서히 감소하다가 560nm에서 1.30 mA/cm<sup>2</sup>의 peak가 있었다. 따라서 본 실험에서 제작된 CdIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> photo-anode의 비저항은 ~10<sup>-3</sup>Ω·cm이었고, 그림 3에 나타난 것과 같이 380nm에서 좋은 광전감도를 가지고 있으며 광에너지 영역이 300nm에서 560nm까지는 비교적 양호한 광전감도를 나타내고 있다.

광전류의 peak가 2개로 나타난 것은 CdO와 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 조성에 따른 산화물에 의한 것이라고 추측된다. 따라서 광조사에 따른 모든 측정은 분광감도가 가장 좋은 영역인 380nm와 560nm에서만 측정했다.

cathode 방향에서 anode 방향으로 전압증가 속도를 0.050 Volt/sec로 일정하게 증가시킬 때 전류-전압 특성곡선은 그림 4와 같다. 광을 조사하지 않을 경우, 1.150 Volt에서 미세한 전류증가는 인가전압에 의한 것이고, 광전류는 흐르지 않았다. 380nm와 560nm의 단색광을 조사할 때 -0.19 Volt 영역에서 광기전력이

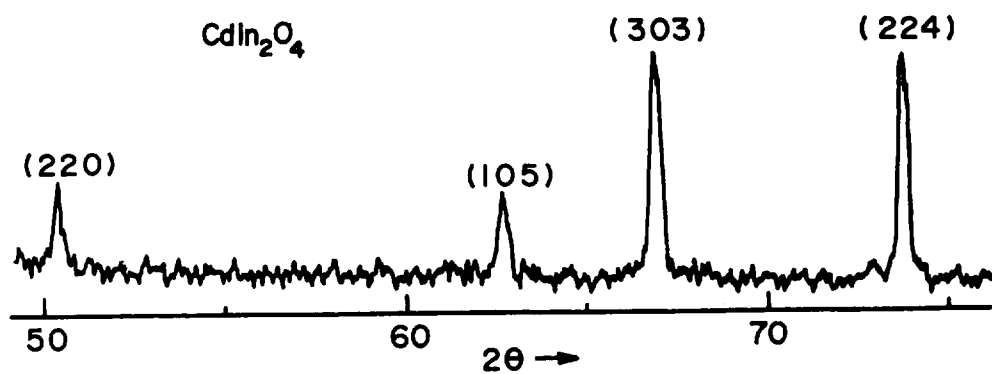


Fig. 2. X-ray diffraction pattern CdIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> photo-anode.

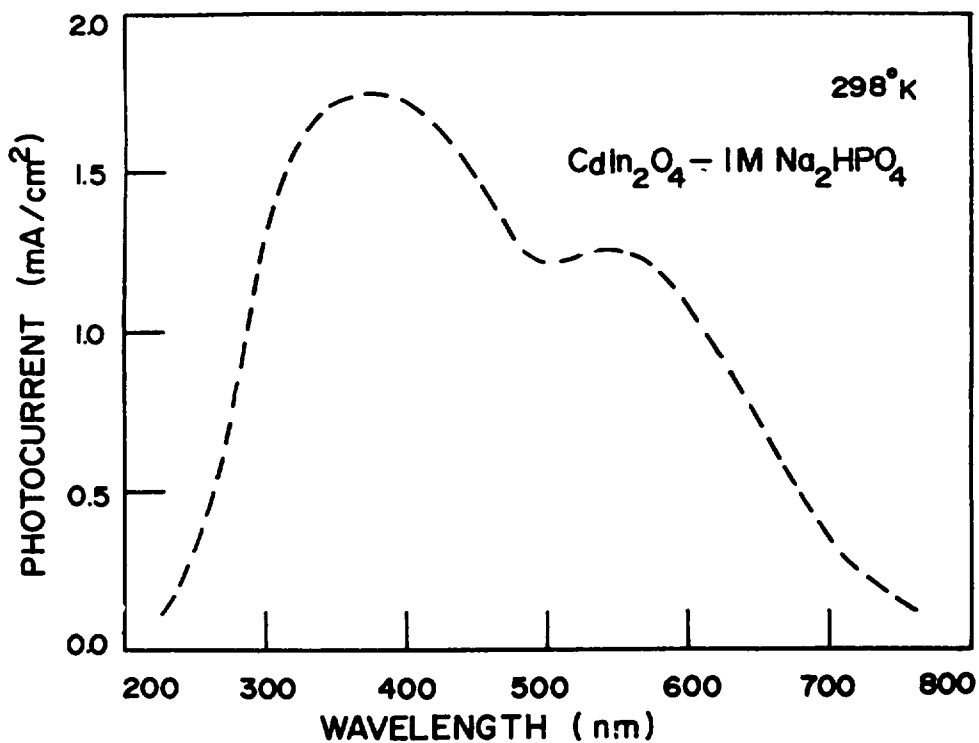


Fig. 3. Spectral response curve of the photo-current for CdIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> photo-anode.

발생하여 광전류가 인가전압 증가됨에 따라 급격히 증가하다가 조사광의 파장이 380nm인 경우는 0.50 Volt에서 4.90 mA/cm<sup>2</sup>로 증가했고, 1.0 Volt에서 점차 포화되기 시작하였다. 560nm 경우는 0.53 Volt에서 4.50 mA/cm<sup>2</sup>로 증가했고, 0.9 Volt에서 포화되기 시작하였다.

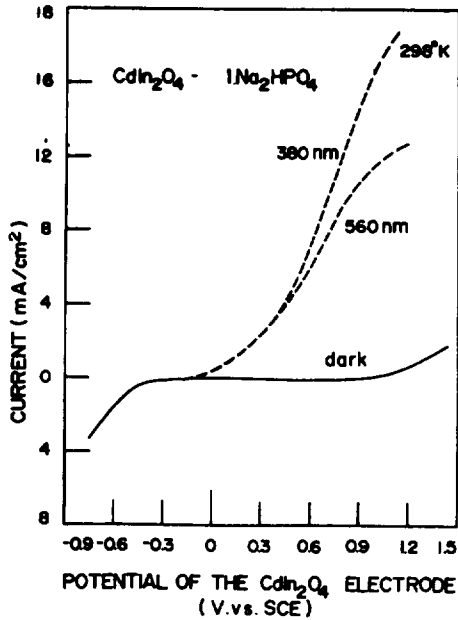


Fig. 4. Current-Voltage characteristics for the CdIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-1M Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> junction.  
그림 4의 결과에 따라 Butler 식 (Butler, 1977; Ginley, 1977)

$$(\ln J_p)^2 \propto (V - V_{fb} - \frac{KT}{q})$$

을 적용하여 CdIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> photo-anode에 인가된 전위와 광전류와의 관계는 그림 5와 같다. 여기서 J<sub>p</sub>는 광전류, V는 photo-anode에 인가한 전압, V<sub>fb</sub>는 CdIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> photo-anode의 flat-band potential, q는 전자의 전하, k는 Boltzmann 상수, T는 절대온도이다.

윗식에서  $(\ln J_p)^2 = 0$  일 때는  $V - V_{fb} - \frac{KT}{q} = 0$  이므로  $V = V_{fb} + \frac{KT}{q}$ 가 된다.

그림 5에서 380nm와 560nm의 단색광을 조사할 때 외삽법에 의하여 광전류  $(\ln J_p)^2 = 0$  되는 점에서 photo-anode의 전위가  $V \sim 0.30$  Volt.(vs. SCE)이므로,

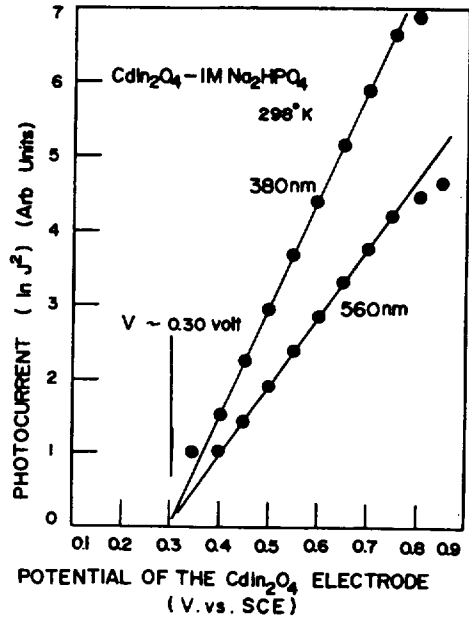


Fig. 5. The square of the photocurrent vs. applied potential(vs.SCE) for the CdIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-1M Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> junction.

V<sub>fb</sub>는 0.275 Volt(vs. SCE)로 주어진다. 이 값은 Koffyberg가 실험한 값 0.25±0.10 Volt(vs. SCE)와 거의 일치함을 보였으며(Koffyberg, 1980), 이것은 1M Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 전해질용액과 CdIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> photo-anode 사이에만 관계하는 값이라고 생각된다.

그림 6은 인가 potential에 따른 접합용량 변화를 나타낸 그림이다.

Schottky-Mott의 관계식 (Jarrett, 1980; Masahiro, 1976)

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{q\epsilon\epsilon_0 N} (V - V_{fb} - \frac{KT}{q})$$

에 따라  $\frac{1}{C^2} = 0$  일 때  $V - V_{fb} - \frac{KT}{q} = 0$ 이다. C는 접합용량,  $\epsilon$ 는 반도체 유전상수,  $\epsilon_0$ 는 진공에서 유전율이며 N은 donor 농도이다.

그림 6에 외삽법을 적용하면  $\frac{1}{C^2} = 0$  되는 점에서는  $V = 0.290$  Volt이므로 V<sub>fb</sub>는 0.265 Volt이 었다. 이 측정치는 전류-전압특성에서 얻어진 V<sub>fb</sub>와 거의 일치한 값이다. 이러한 결과로부터 C<sup>-2</sup> 값만 측정되면 donor density를 구할 수 있으나 본 실험에서 접합용

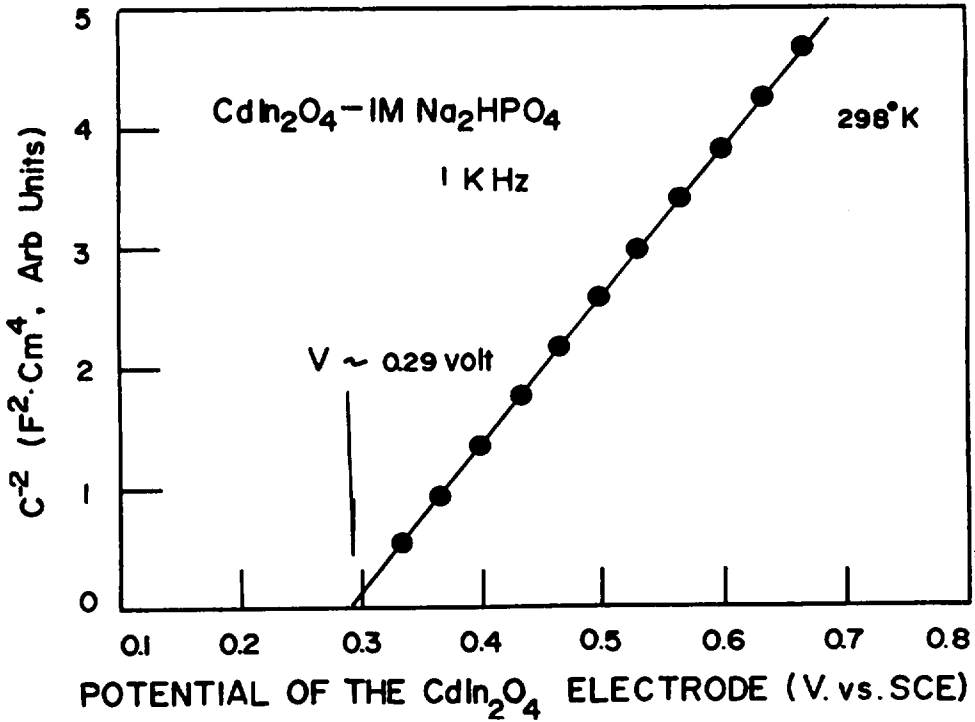


Fig. 6. Plot of  $C^{-2}$  vs.  $V$ (volt) for CdIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> photo-anode.

량의 미세한 변화때문에 정확한 측정이 어려워 donor density는 구할 수 없었다.

#### 4. 摘 要

CdO와 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 분말을 압력성형시켜 만든 CdIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> photo-anode는 주결정은 tetragonal로써 (303)면과 (224)면이 발달되었으며 비저항이  $\sim 10^{-3}\Omega\cdot\text{cm}$ 이었다.

1M Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 전해질용액 속에서 표면이 산화 잘 되지 않고 안정하게 동작하였다. photo-anode에 단

색광을 조사하였을 때 광흡수에 의한 광기전력 발생은 300nm에서 560nm 영역까지 양호한 광전감도를 보였으며, 380nm에서 1.80 mA/cm<sup>2</sup>의 가장 좋은 광전류가 측정되었다. 전류-전압특성에서 flat band potential  $V_{fb}$ 는  $\sim 0.275$  Volt (vs. SCE)로 Koffyberg가 얻은 값과 거의 일치하였고, 용량-전압특성에서는  $V_{fb}$ 가  $\sim 0.265$  Volt (vs. SCE)로 전류-전압특성에서 얻은 값과 거의 일치함을 보였다. 따라서 CdIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>는 태양전지의 photo-anode로 사용할 수 있는 반도체 재료가 될 것으로 평가된다.

## References

- Andrew B. Bocarsly, Erick G. Walton, and Mark S. Wrighton, 1980, Use of Chemically Derivatized n-Types Silicon Photoelectrodes in Aqueous Media. Photo-oxidation of Iodide, Hexacyanoiron(II), and Hexaammineruthenium (II), at Ferrocene-Derivatized Photoanodes, *J. of the American Chem. Soc.*, 102:10, May 7;3390-3398.
- Andrew B. Bocarsly, Dana C. Bookbinder, Raymond N. Dominey, Nathan S. Lewis, and Mark S. Wrighton, 1980, Photoreduction at Illuminated p-Type Semiconducting Silicon Photoelectrodes. Evidence for Fermi Level Pinnig, *J. of the American Chem. Soc.*, 102:11, May 21;3683-3688.
- M.A. Butler, and D. S. Ginley, 1977, Photoelectrolysis with  $\text{YFeO}_3$  electrodes, *J. of Appl. Phys.*, Vol. 48, No. 7, July;3070-3072
- A. Fujishima, and K. Honda, 1972, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature*, Vol. 238, July;37-38.
- D.S. Ginley, and M.A. Butler, 1977, The Photoelectrolysis of Water using iron titanate anodes, *J. of Appl. Phys.*, Vol. 48, No. 5, May; 2019-2021.
- Hiroshi Yoneyama, Toshikazu Okubo, and Hideo Tamura, 1981, Photoelectrochemical Properties of  $\text{SdSnO}_3$  and  $\text{LaRhO}_3$  Electrodes in Aqueous Solutions, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 54, 404-407.
- H. S. Jarrett, A. W. Sleight, H. H. Kung, and J. L. Gillson, 1980, Photoelectrochemical and solid-state properties of  $\text{LuRhO}_3$ , *J. Appl. Phys.*, Vol. 51, No. 7, July;3916-3925.
- Jeffrey M. Botts, Andrew B. Bocarsly, Michael C. Palazzotto, Erick G. Walton, Nathan S. Lewis, and Mark S. Wrighton, 1979, Chemically Derivatized n-Type Silicon Photoelectrodes. Stabilization to Surface Corrosion in Aqueous Electrolyte Solutions and Mediation of Oxidation Reactions by Surface-Attached Electroactive Ferrocene Reagents, *J. of the American Chem. Soc.*, 101:6, March 14; 1378-1385.
- F.P. Koffyberg, and F. A. Benko, 1980,  $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$ ,  $\text{CdIn}_2\text{O}_4$  and  $\text{Cd}_2\text{GeO}_4$  as anodes for the photoelectrolysis of water, *Appl. Phys. Lett.* 37(3), 1 August, 320-322.
- H.H. Kung, H.S. Jarrett, A. W. Sleight, and A. Ferretti, 1977, Semiconducting oxide anodes in photoassisted electrolysis of water, *J. Appl. Phys.*, Vol. 48, No. 6, June; 2463-2469.
- Masahiro Okuda, Koji Yoshida, Noriyuki Tanaka, 1976, Photoeffects on Semiconductor Ceramics Electrodes, *Japan. J. Appl. Phys.*, Vol. 15, No. 8, 1599-1600.
- Minoura H., Tsuki M, and Oki T., 1977, Cadmium Sulfide/Sulfide Ion ( $\text{S}^{2+} + \text{S}^{2-}$ ) Anode System in an Electrochemical Solar Cell, *Ber. Bunsenges Physik Chem.*, Vol. 81; 588~592.
- Rodica M. Candea, Marc Kastner, R. Goodman, and N. Hickok, 1976, Photoelectrolysis of Water: Si in Salt Water, *J. Appl. Phys.*, Vol. 47, No.6, June;2724~2726.