

## Growth of CuGaSe<sub>2</sub> single crystal thin film for solar cell development and its solar cell application

Suk-jin Yun and Kwang-joon Hong<sup>\*,†</sup>

Department of Chemistry Education, Chosun University, Kwangju 501-759, Korea

<sup>\*</sup>Department of Physics, Chosun University, Kwangju 501-759, Korea

(Received August 31, 2005)

(Accepted October 31, 2005)

**Abstract** Single crystal CuGaSe<sub>2</sub> layers were grown on thoroughly etched semi-insulating GaAs(100) substrate at 450°C with hot wall epitaxy (HWE) system by evaporating CuGaSe<sub>2</sub> source at 610°C. The crystalline structure of the single crystal thin films was investigated by the photoluminescence (PL) and double crystal X-ray diffraction (DCXD). The carrier density and mobility of single crystal CuGaSe<sub>2</sub> thin films measured with Hall effect by Van der Pauw method are  $4.87 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  and  $129 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  at 293 K, respectively. The temperature dependence of the energy band gap of the CuGaSe<sub>2</sub> obtained from the absorption spectra was well described by the Varshni's relation,  $E_g(T) = 1.7998 \text{ eV} - (8.7489 \times 10^{-4} \text{ eV/K})T^2 / (T + 335 \text{ K})$ . The voltage, current density of maximum power, fill factor, and conversion efficiency of n-CdS/p-CuGaSe<sub>2</sub> heterojunction solar cells under  $80 \text{ mW/cm}^2$  illumination were found to be 0.41 V, 21.8 mA/cm<sup>2</sup>, 0.75 and 11.17 %, respectively.

**Key words** CuGaSe<sub>2</sub> single crystal thin film, Hall effect, Energy band gap, n-CdS/p-CuGaSe<sub>2</sub> heterojunction solar cells

## 태양 전지용 CuGaSe<sub>2</sub> 단결정 박막 성장과 태양전지로의 응용

윤석진, 홍광준<sup>\*,†</sup>

조선대학교 화학교육과, 광주, 501-759

<sup>\*</sup>조선대학교 물리학과, 광주, 501-759

(2005년 8월 31일 접수)

(2005년 10월 31일 심사완료)

**요 약** CuGaSe<sub>2</sub> 단결정 박막은 수평 전기로에서 합성한 CuGaSe<sub>2</sub> 다결정을 증발원으로하여, hot wall epitaxy(HWE) 방법으로 증발원과 기판(반절연성 GaAs(100))의 온도를 각각 610°C, 450°C로 고정하여 단결정 박막을 성장하였다. 이때 단결정 박막의 결정성은 광발광 스펙트럼(PL)과 이중결정 X-선 요동곡선 (DCRC)으로 부터 구하였다. Hall 효과는 Van der Pauw 방법에 의해 측정되었으며, 293 K에서 운반자 농도와 이동도는 각각  $4.87 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ ,  $129 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 였다. n-CdS/p-CuGaSe<sub>2</sub> 이중접합 태양전지에  $80 \text{ mW/cm}^2$ 의 광을 조사시켜 최대 출력점에서 전압은 0.41 V, 전류밀도는  $21.8 \text{ mA/cm}^2$ 였고, fill factor는 0.75 그리고 태양전지 전력변환 효율은 11.17 % 였다.

### 1. 서 론

CuGaSe<sub>2</sub>는 I-III-VI<sub>2</sub>족 화합물 반도체로서 상온에서 에너지 띠 간격이 1.68 eV[1, 2]인 직접천이형 반도체이어서 태양전지[3, 4], LED(light emitting diode)[5], 발광 소자[6], 광전도 소자[7, 8], 광 음향 소자[2] 등에 응용이 기대되고 있어 주목되고 있는 물질이다. 따라서 양질의 CuGaSe<sub>2</sub>를 성장하기 위한 방법과 그의 물성연구가

활발하게 진행되어 오고 있다. CuGaSe<sub>2</sub> 단결정의 성장 방법은 vertical Bridgman method[9], iodine vapor transport method[1], metalorganic molecular-beam epitaxy (MOMBE) [10, 11], hot wall epitaxy(HWE)[12] 등이 있다. 이 가운데 HWE 방법은 증발원 물질을 직접 가열하여 기체상태로 기판에 도달하고 응집되어 막이 성장되도록 하는 방법인데, 열역학적 평형상태에 가까운 조건 하에서 결정을 성장시키므로 양질의 박막을 만들 수 있고 시료의 손실을 줄일 수 있으므로 대량으로 생산할 수 있다는 장점이 있다[13]. Bridgman-Stockbarger법[9], chemical vapour transport[7]법으로 성장시킨 CuGaSe<sub>2</sub> 단결정의 특성에 관한 연구는 이루어졌으나, 아직까지

<sup>†</sup>Corresponding author

Tel: +82-62-230-6637

Fax: +82-62-234-4326

E-mail: kjhong@mail.chosun.ac.kr

HWE 방법으로 성장시킨 CuGaSe<sub>2</sub> 단결정 박막의 기본 물성 및 p-CuGaSe<sub>2</sub>/n-CdS 이중접합 태양전지 특성에 대한 연구는 되지 않았다.

본 연구에서는 6N의 Cu, Ga, Se 시료를 mole비로 칭량하여 초기 원소(starting element)로 사용하여, 수평 전기로에서 용융 성장법으로 CuGaSe<sub>2</sub> 다결정을 합성하였다. 합성된 다결정은 XRD(X-ray diffraction)를 측정하여 결정구조 및 격자상수를 구하였다. 합성된 CuGaSe<sub>2</sub> 다결정을 증발원으로 하여 HWE 방법을 이용하여 CuGaSe<sub>2</sub> 단결정 박막을 성장시켰으며, 결정성은 photoluminescence (PL)의 exciton emission 스펙트럼과 이중 결정 X선 회절 곡선(double crystal X-ray diffraction rocking curve, DCXD)의 반폭치(FWHM)를 측정하여 알아보았다. Van der Pauw 방법으로 Hall 효과를 측정하여 운반자 농도(carrier density)와 이동도(mobility)의 온도 의존성을 연구하였다. 또한 CuGaSe<sub>2</sub> 단결정 박막을 태양 전지로 응용하기 위하여 본 실험에서 제작한 전도성 ITO 박막위에 hot wall epitaxy 방법으로 CuGaSe<sub>2</sub> 박막을 성장시켜 in-situ 상태에서 CdS 박막을 성장시켜 n-CdS/p-CuGaSe<sub>2</sub> 이중 접합 태양 전지를 형성하여 spectral response, 전류-전압 및 출력 특성을 조사하여 태양 전지 효율을 구하였다.

## 2. 실험 및 측정

### 2.1. HWE에 의한 CuGaSe<sub>2</sub> 단결정 박막 성장 및 특성 평가

성분원소인 Cu(Aldrich, 6 N), Ga(Aldrich, 6 N), Se(Aldrich, 6 N)을 mole비로 칭량하여 세척된 석영관(외경 16 mm, 내경 10 mm)에 넣어 3×10<sup>-6</sup> torr의 진공에서 봉입된 ampoule을 만들어 Fig. 1과 같은 수평전기로의 중앙에 ampoule을 넣고 노심관이 1 rpm으로 회전하도록 하면서 전기로의 온도를 상승시켰다. 온도 상승으로 인한 성분원소의 증기압 증가에 의한 ampoule이 파괴되는 것을 방지하기 위해서 시간당 20°C로 올리면서 중심의 온도가 500°C에 도달하면 그 상태에서 24시간 유지시켰다. 그리고 ampoule을 회전하면서 다시 시간당 10°C로 온도를 올리기 시작하여 1180°C에 이르면 48시간 유지시킨 뒤 저속 DC회전모터와 전원을 끄고, 24시간 동안 자연 냉각시킨 후 합성된 다결정을 꺼내어 HWE source 용 덩어리(ingot)를 얻었다.

CuGaSe<sub>2</sub> 단결정 박막성장은 Fig. 2와 같은 진공조 속의 hot wall 전기로와 기관으로 구성된 HWE 방법을 사용였다. 증발원은 합성된 CuGaSe<sub>2</sub> 다결정의 분말을 사용하였고 반절연성 GaAs(100) 기관과 증발원을 HWE

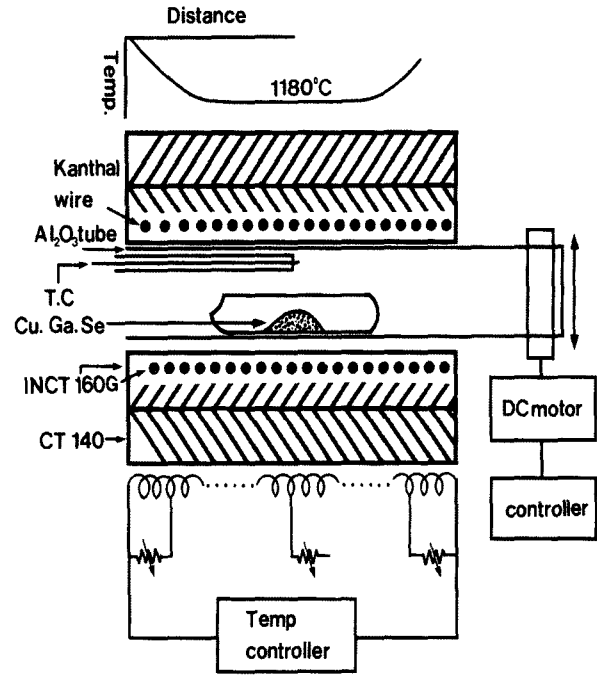


Fig. 1. A schematic diagram of horizontal furnace for synthesis of CuGaSe<sub>2</sub> polycrystal.

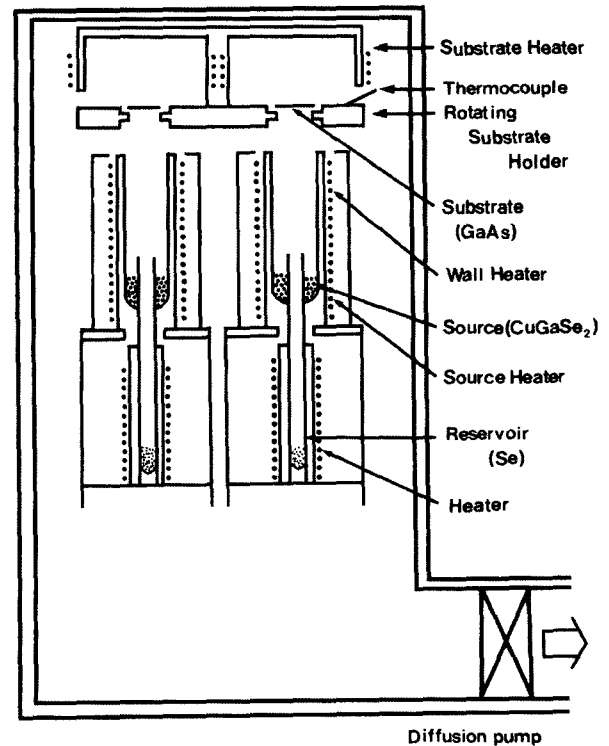


Fig. 2. Block diagram of the hot wall epitaxy system.

장치 속에 넣고 내부의 진공도를 10<sup>-6</sup> torr로 배기시킨 후 증발원의 온도를 610°C, 기관의 온도를 450°C로 하여 0.5 μm/hr 성장속도로 성장하였다.

또한 합성된 다결정 CuGaSe<sub>2</sub>의 결정구조와 격자상수

를 분말법을 이용하여 구하였으며, HWE 방법으로 성장된  $\text{CuGaSe}_2$  단결정 박막의 결정성은 photoluminescence (PL)의 exciton emission 스펙트럼과 이중 결정 X선 회절 곡선(double crystal X-ray diffraction rocking curve, DCXD)의 반폭치(FWHM)를 측정하여 알아보았다. 또한 X-ray 회절 장치(Rigaku-Denki, D3F)에 Laue 카메라를 부착하여 Laue 배면 반사법(거리 3 cm)으로 Laue 사진을 촬영하였다. 이때 X-선은 파장 1.542 Å인 Cu-K $\alpha$ 를 사용하였다. Hall 효과를 측정하기 위해 저온장치 속에 셀을 고정하고 셀에 인가된 전기장에 수직으로 2 KG의 전자석을 놓고 셀의 온도를 293 K에서 30 K까지 변화시키면서 Van der Pauw 방법으로 Hall 효과를 측정하였다.

2.2. n-CdS/p-CuGaSe<sub>2</sub> 이종접합 태양전지 제작 및 특성 평가

Fig. 3과 같은 장치를 이용하여 ITO 박막을 화학기상 증착법(chemical vapour deposition)으로 유리 기판(Coming, 2948) 위에 성장시켰다. 이때 사용된 시약과 용액은  $\text{InCl}_3$ (Aldrich, 99.99%) 0.001 mol solution,  $\text{SnCl}_4$ (Aldrich, 99.99%) 0.001 mol solution이며, 각각 수용액을 1:1로 혼합하여 만든 500 cc의 혼합 용액을 세척된 삼각 플라스크에 넣어 교반시킨 후 세척된 유리기판을 본 실험실에서 제작한 전기로속의 기판 holder 위에 놓고 유리 기판의 온도를 500°C로 일정하게 유지하면서 nozzle이 이중으로 된 분무기를 이용하여 분당 3.5 cc의 비율로 약 145시간 분무한후 자연 냉각시키면 비저항이 5 Ω-cm인 투명한 전도성 박막인 ITO가 성장되었다.

ITO 전도성 기판위에 HWE 방법으로  $\text{CuGaSe}_2$  박막

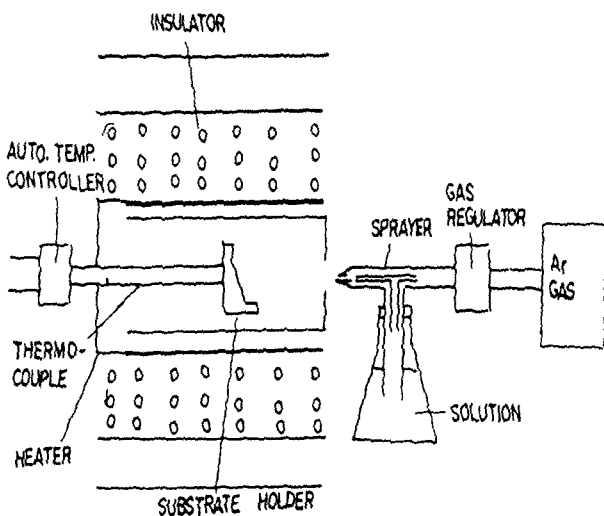


Fig. 3. A schematic diagram for the spray hydrolysis deposition of ITO thin film.

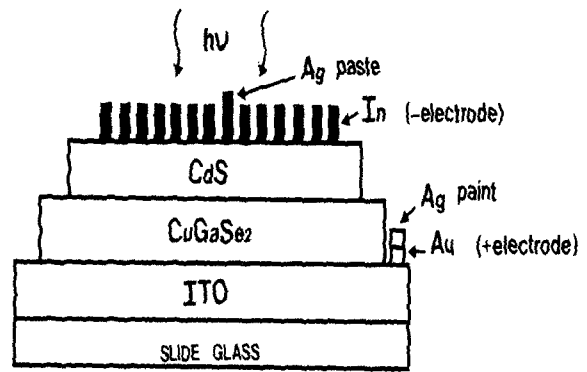


Fig. 4. Schematic diagram of n-CdS/p-CuGaSe<sub>2</sub> heterojunction solar cell.

을 성장하여 in-situ 에서 CdS 박막을 성장시켜 n-CdS/p-CuGaSe<sub>2</sub> 이종 접합 태양 전지를 형성하였다. n층 위에  $\sim 10^{-6}$  torr 진공속에서 indium를 증착한 후 Ar 분위기에서 3분간 열처리하여 ohmic contact이 되도록 하여 n층의 전극을 형성하고, p층은 Au wire로 전극을 부착하여 전극을 형성하여 Fig. 4와 같은 n-CdS/p-CuGaSe<sub>2</sub> 이종 접합 태양 전지를 제작하였다.

n-CdS/p-CuGaSe<sub>2</sub> 이종접합 태양전지의 spectra response는 monochromator(Jarrell Ash, 82-020, 0.5 m), 300 nm~1100 nm의 광 영역에서 X-Y recorder(MFE, 8.5 M)를 이용하여 측정하여 기록하였으며, 전류-전압 특성 및 출력 특성은 80 mW/cm<sup>2</sup> tungsten halogen lamp와 electrometer(Kikusui, DMZ-1400), curve tracer, oscilloscope를 이용하여 측정하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. CuGaSe<sub>2</sub> 다결정의 결정구조

합성된  $\text{CuGaSe}_2$  다결정을 분말로 만들어 X-ray 회절 무늬를 측정하여 Fig. 5에 보였다. Fig. 5의 회절무늬로부터 (hkl)을 면간격에 의한  $\theta$ 값이 JCPDS(Joint Committee on Power Diffraction Standards)와 일치하는 값들이어서 tetragonal로 성장되었음을 알 수 있었고, 격자상수는 Nelson Riley 보정식에 의하여 값을 계산한 후 외삽법 [14]으로 구한 결과는 각각  $a_0 = 5.615 \text{ \AA}$ 과  $c_0 = 11.025 \text{ \AA}$ 이었다. 이 값은 Nartinez 등이[15] 보고한 격자 상수  $a_0 = 5.620 \text{ \AA}$ 과  $c_0 = 11.026 \text{ \AA}$  과도 잘 일치함을 알 수 있었다.

3.2. HWE에 의한 CuGaSe<sub>2</sub> 단결정 박막의 성장 조건

HWE에 의한  $\text{CuGaSe}_2$  단결정 박막성장은 우선적으로

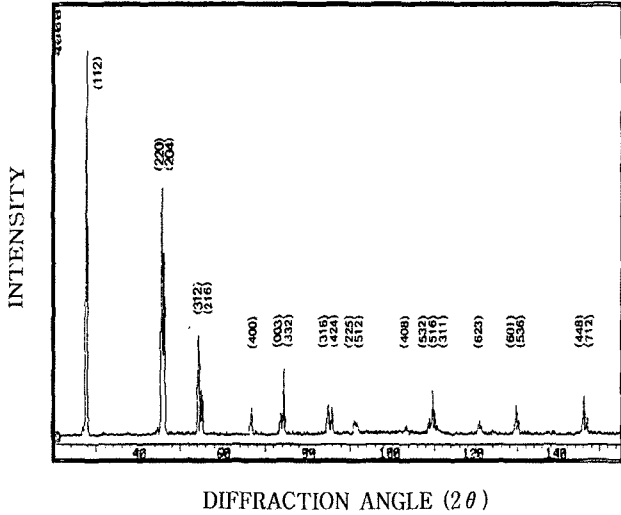


Fig. 5. X-ray diffraction pattern of CuGaSe<sub>2</sub> polycrystal.

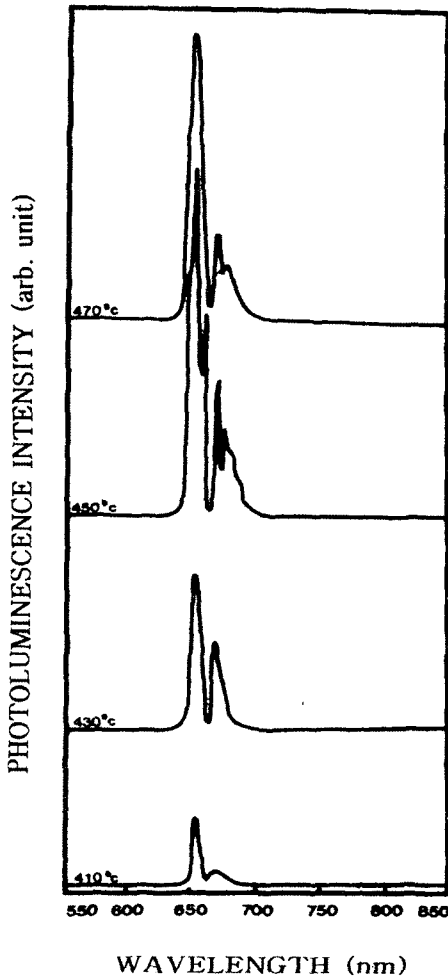


Fig. 6. PL spectrum according to the substrate temperature variation at 10 K.

반절연성 GaAs(100) 기판의 불순물을 제거하기 위하여 기판을 chemical etching하고, 증발원의 온도를 610°C,

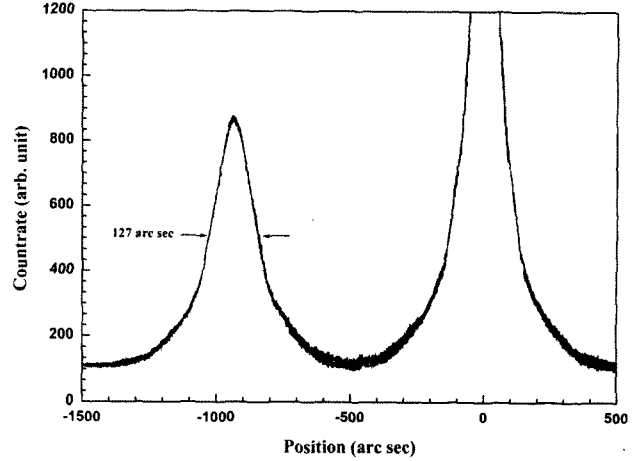


Fig. 7. Double crystal X-ray rocking curve of CuGaSe<sub>2</sub> single crystal thin film grown at substrate temperature 450°C.

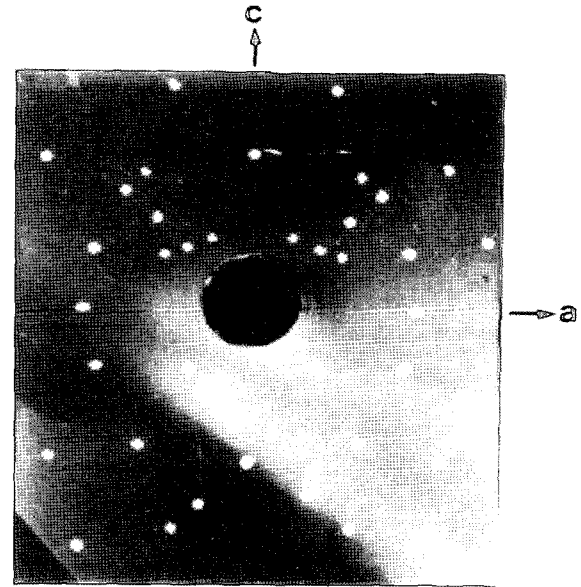


Fig. 8. Back-reflection Laue pattern for the (110) plane.

기판의 온도를 410~470°C로 변화시키면서 성장시켰다. Fig. 6은 기판의 온도를 450°C로 하여 성장한 CuGaSe<sub>2</sub> 단결정 박막의 광발광(photoluminescence) 스펙트럼으로 10 K일때, 672.6 nm(1.8432 eV)에서 exciton emission 스펙트럼이 가장 강하게 나타났다. 이때, exciton에 의한 발광 스펙트럼은 결함이 적은 결정이 저온에서 발광할 수 있는 것으로 성장된 단결정 박막의 질이 양호함을 뜻한다. 성장된 CuGaSe<sub>2</sub> 단결정 박막의 이중 결정 X선 회절 곡선(DCXD)의 반폭치(FWHM)를 측정한 결과, Fig. 7과 같이 기판의 온도가 450°C일 때 반폭치값이 127 arcsec로 가장 작았다. 이러한 측정 결과로부터 CuGaSe<sub>2</sub> 단결정 박막의 최적 성장조건은 기판의 온도가 450°C, 증발원의 온도가 610°C임을 알 수 있었다. CuGaSe<sub>2</sub> 단결정 박막을 Laue 배면 반사법으로 촬영하여 Fig. 8과

같은 Laue 사진을 얻었다. 이 사진의 회절점에 대응하는 각 좌표  $\gamma$ 와  $\delta$ 를 Greninger[16] 도표를 이용하여 읽고 Wulff망을 이용하여 필름 위의 회절점들을 투영하였다. 이 투영된 점들이 만드는 여러 쌍곡선에 대응하는 점을 연결하여 대원을 그려 CuGaSe<sub>2</sub> 단결정 박막에 대한 입체 투영을 그렸다. 이 사진의 입체 투영을 표준 투영과 비교 해석한 결과, Fig. 8은 (110)면의 Laue의 사진임을 알 수 있었다. 또한, 증발원의 온도를 610°C, 기판의 온도를 450°C로 하여 성장한 CuGaSe<sub>2</sub> 단결정 박막의 두께는  $\alpha$ -step profilometer로 측정된 결과, 2.5  $\mu$ m로 성장되었음을 알 수 있었다.

3.3. CuGaSe<sub>2</sub> 단결정 박막의 화학 양론적 조성비

CuGaSe<sub>2</sub> 다결정과 단결정 박막 성분 및 조성비는 Table 1과 같다. EDS 스펙트럼은 99.9999 %의 순도를 갖는 Cu, Ga, Se에서 나오는 특성 X-선을 기준으로 하여 측정했으며, Cu와 Ga은 L-선 특성 X-선을 이용하고 Se는 K-선의 특성 X-선을 사용하여 측정하였다. 이들의 면적 비에 따른 다결정 및 단결정 박막의 원소 조성비는  $\pm 3\%$  오차 범위에서 일치되고 있어 화학 양론적 조성

Table 1  
EDS data of CuGaSe<sub>2</sub> polycrystal and single crystal thin film

Element	Polycrystal		Single crystal thin film	
	Starting (%)	Growth (%)	Starting (%)	Growth (%)
Cu	37.610	36.882	36.880	37.426
Ga	40.034	40.799	40.799	40.591
Se	22.356	22.319	22.321	21.983

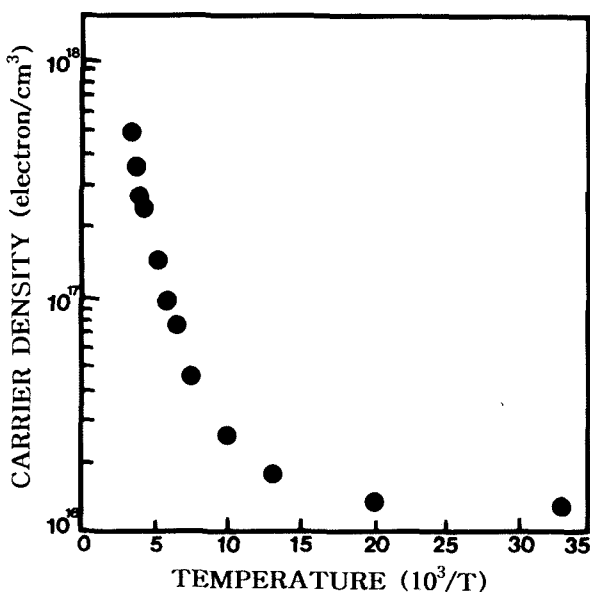


Fig. 9. Temperature dependence of carrier density for CuGaSe<sub>2</sub> single crystal thin film.

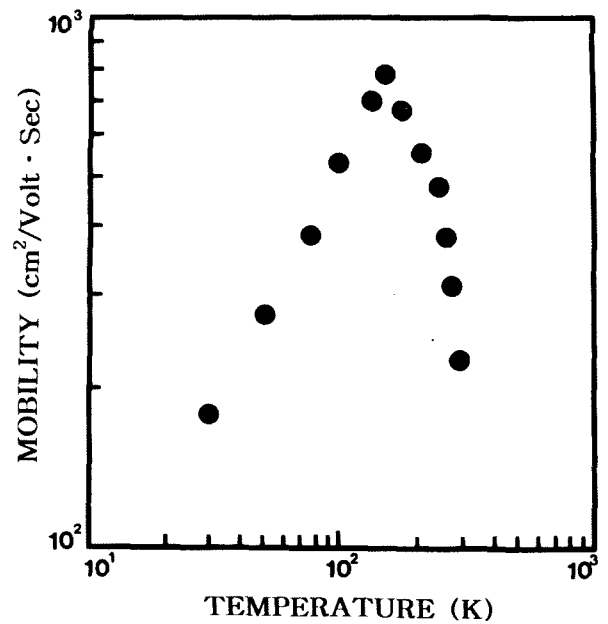


Fig. 10. Temperature dependence of mobility for CuGaSe<sub>2</sub> single thin film.

비가 잘 이루어졌음을 알 수 있었다.

3.4. CuGaSe<sub>2</sub> 단결정 박막의 Hall 효과

성장된 박막의 Hall 효과를 Van der Pauw 방법으로 293 K에서 30 K까지 변화시키면서 측정하여 전하농도와 Hall 이동도의 온도의존성을 Fig. 9와 10에 각각 보였다. Fig. 9의 ln n 대 1/T에서 구한 활성화 에너지는 39 meV였고, Fig. 10으로 부터 Hall 이동도는 Fujita[17] 등의 결과와 같이 30 K에서 150 K까지는 압전(piezoelectric) 산란에 기인하고, 150 K에서 293 K까지는 편광(polar optical) 산란에 따라 감소하였다. 이때 Hall 계수들이 양의 값이어서 p형 반도체임을 알 수 있었다.

3.5. CuGaSe<sub>2</sub> 단결정 박막의 에너지 띠틈

CuGaSe<sub>2</sub> 단결정 박막의 온도에 따르는 광흡수 스펙트럼을 293 K에서 10 K까지 측정하여 Fig. 11에 보였다. 광흡수 스펙트럼으로부터 조사광의 에너지( $\alpha h\nu$ )-( $h\nu - E_g$ )에 대응하는 광흡수 계수( $\alpha$ )를 구하고의 관계로부터 에너지 갭을 구하여 Table 2에 모았다. Fig. 12는 CuGaSe<sub>2</sub> 단결정 박막의 흡수 곡선에 의한 direct band gap의 온도 의존성을 나타내고 있다. Direct band gap의 온도 의존성은 Varshni 식인[18]

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \tag{1}$$

을 잘 만족하고 있다. 여기서, E<sub>g</sub>(0)는 0 K에서의 에너지

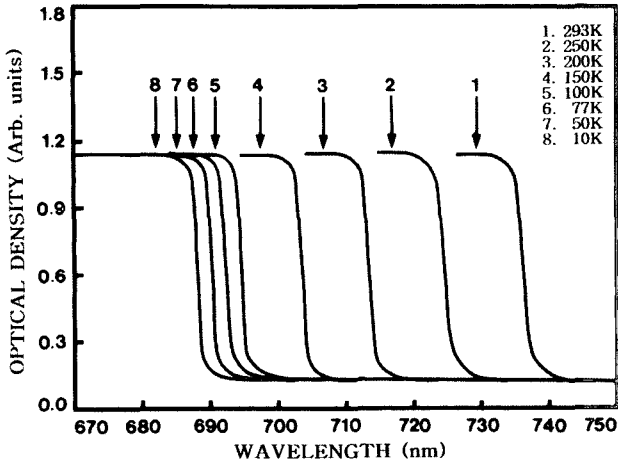


Fig. 11. Optical absorption spectra according to temperature variation of CuGaSe<sub>2</sub> single crystal thin film.

Table 2

Peaks of optical absorption spectra according to temperature variation of CuGaSe<sub>2</sub> single crystal thin film

Temp. (K)	Wavelength (nm)	E <sub>g</sub> (K) : Energy (eV)
293	737.9	1.6802
250	726.6	1.7063
200	714.8	1.7344
150	704.8	1.7591
100	696.6	1.779
77	7693.7	1.7872
50	691.1	1.7941
10	688.9	1.7995

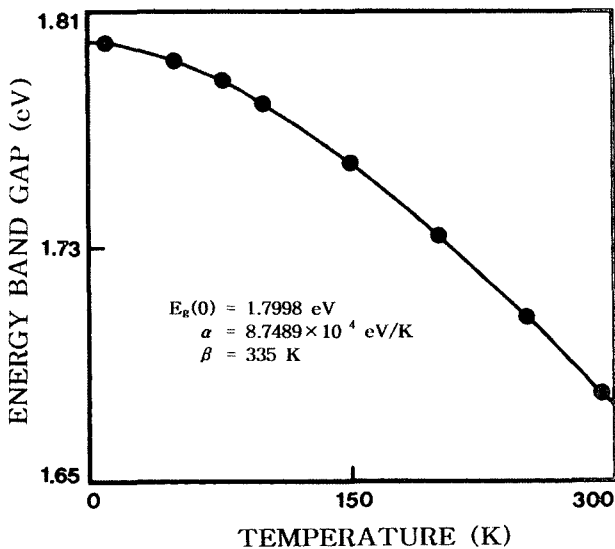


Fig. 12. Temperature dependence of energy gap for CuGaSe<sub>2</sub> single crystal thin film. (the solid line represents the Varshni equation).

값,  $\alpha$ 와  $\beta$ 는 상수이며,  $E_g(0)$ 는 1.7998 eV이고  $\alpha$ 는  $8.7489 \times 10^{-4}$  eV/K,  $\beta$ 는 335 K이다.

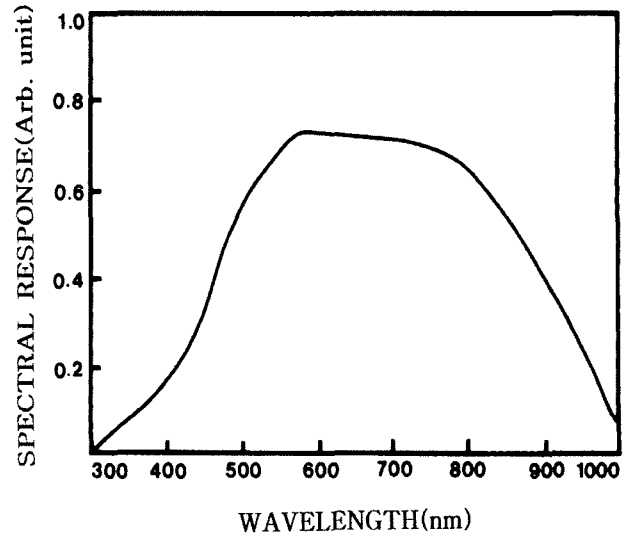


Fig. 13. Spectra response of n-CdS/p-CuGaSe<sub>2</sub> heterojunction solar cell.

### 3.6. n-CdS/p-CuGaSe<sub>2</sub> 이종 접합 태양 전지의 효율 및 특성

#### 1. n-CdS/p-CuGaSe<sub>2</sub> 이종 접합 태양 전지의 Spectra response

제작된 n-CdS/p-CuGaSe<sub>2</sub> 이종 접합 태양 전지에 80 mW/cm<sup>2</sup>의 tungsten halogen lamp 백색광을 광원으로 monochromator의 300~1000 nm 영역까지 단색광을 조사하면서 Fig. 13과 같은 spectra response를 측정하였다. n-CdS/p-CuGaSe<sub>2</sub> 이종 접합 태양 전지의 spectra response는 300 nm에서부터 증가하기 시작하여 800 nm 이상에서 감소하는 비교적 넓은 광 영역을 가졌으며 파장이 565.6 nm에서 가장 민감한 반응이 나타났다. 이와 같은 비교적 넓은 광 영역은 CdS층에 빛이 통과하여 CuGaSe<sub>2</sub>층에 도달 되었음을 알 수 있었다. 전반적으로 spectrum peak는 CdS의 peak보다 장파장쪽으로 옮겨 갔으며, 738 nm 이상에서 감소 하였는데 이런 현상은 CuGaSe<sub>2</sub>층의 흡수단에 가까워지기 때문에 일어나는 현상으로 생각 된다.

#### 3.7. n-CdS/p-CuGaSe<sub>2</sub> 이종 접합 태양전지의 J-V 특성, fill factor 및 효율

높은 효율의 태양전지는 좋은 다이오드 특성을 가질 때에만 가능하다. 즉 좋은 J-V특성을 보여야 한다. 또한 빛을 쬐여 주었을 때, J-V 곡선이 만드는 특성 곡선이 에너지 전환 효율뿐만 아니라 fill factor를 좌우 하므로 매우 중요한 측정 중의 하나이다. 아울러 J-V 특성의 조사는 태양전지의 에너지 띠 구조를 짐작할 수 있게 해준다. 최적 성장 조건하에서 n-CdS/p-CuGaSe<sub>2</sub> 이종 접합

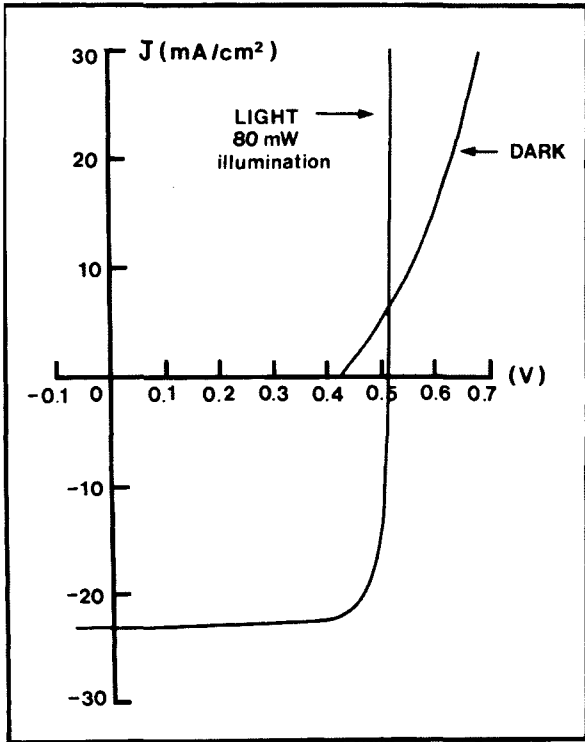


Fig. 14. J-V characteristics of n-CdS/p-CuGaSe<sub>2</sub> heterojunction solar cell.

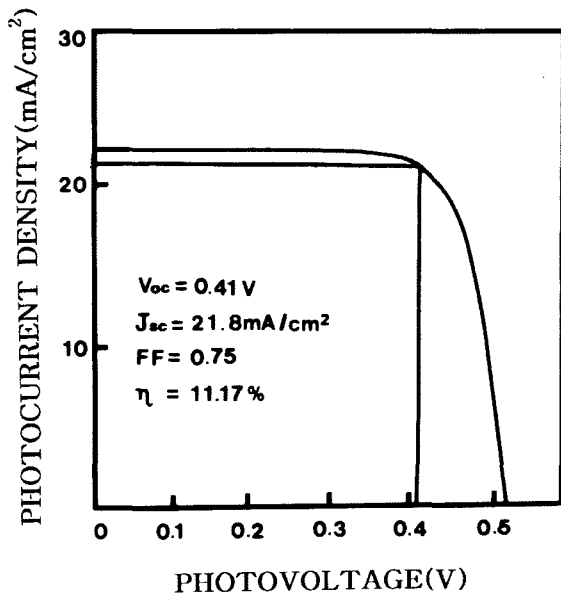


Fig. 15. Maximum J-V characteristics of n-CdS/p-CuGaSe<sub>2</sub> heterojunction solar cell.

태양전지를 제작하여 태양전지에 tungsten lamp에서 나온 80 mW/cm<sup>2</sup> 광을 조사시켜 측정한 J-V 특성 곡선 [19]은 Fig. 14와 같다. Fig. 14에서 보는 바와 같이 개방전압( $V_{oc}$ )은 0.51 V, 단락 전류 밀도( $J_{sc}$ )는 22.9 mA/cm<sup>2</sup>이었다. Fig. 15의 J-V 특성 곡선으로부터 출력 특성인 최대 출력점에서 전압( $V_{mp}$ )은 0.41 V, 전류밀도( $J_{mp}$ )

는 21.8 mA/cm<sup>2</sup>이고 이때 fill factor는  $F \cdot F = J_{mp}V_{mp}/J_{sc}V_{oc}$ 에 의해서 0.75이며 태양전지 전력 변환 효율은  $\eta = J_{mp}V_{mp}/P_{in}$ 에 의해서 11.17%였다. 제작된 태양전지는 시일이 경과되면 태양 복사열에 의해 태양전지가 손상되어 수명이 급격히 감소하므로 공기의 접촉과 복사열을 방지할 수 있는 보호막(MgF<sub>2</sub>)이 필요하다.

### 3.8. n-CdS/p-CuGaSe<sub>2</sub> 이종 접합 태양 전지의 에너지 모델

Fig. 16(a)는 CuGaSe<sub>2</sub>와 CdS의 접합 전 에너지띠 모델을 나타내고있고, Fig. 16(b)는 접합후의 평형상태의 에너지 띠모델을 나타내고 있다. Fig. 16(b)에서 보는 바와같이 CdS의 진공 준위는 4.50 eV, 에너지 띠간격은 2.38 eV이고 CuGaSe<sub>2</sub>는 진공 준위는 4.30 eV, 에너지 띠간격은 1.68 eV이며, CuGaSe<sub>2</sub>와 CdS의 가전자대 에너지가 0.9 eV[3]이므로 접합후의 평형상태의 에너지 띠 모형에서 공핍영역 구간의 에너지띠의 구배는 불순물농도와 유전비

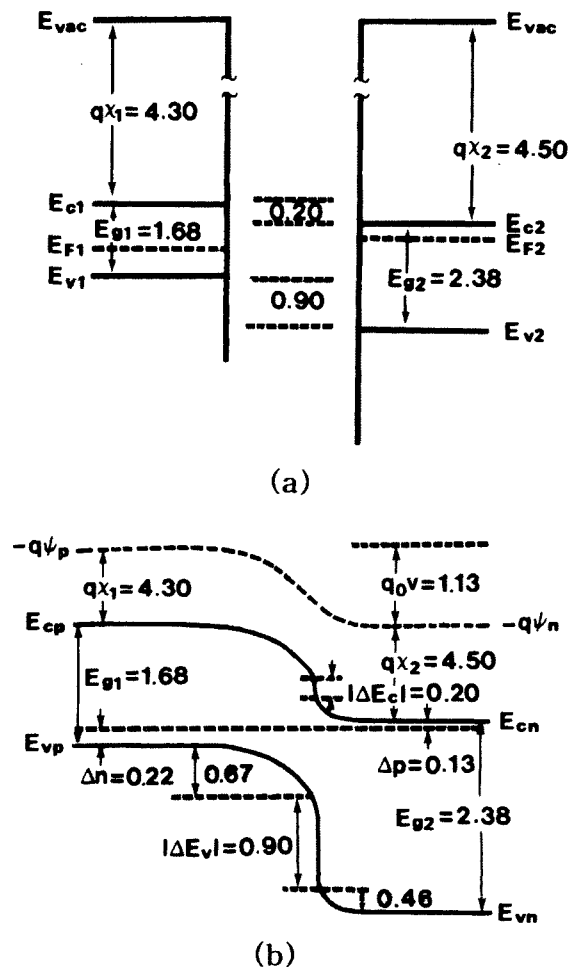


Fig. 16. Schematic diagram of n-CdS/p-CuGaSe<sub>2</sub> heterojunction solar cell energy level (a) before junction, (b) after junction.

$$V_n/V_p = N_a \epsilon_p / N_d \epsilon_n \quad (2)$$

이다. 식 2에 의해서 구하면 전도대와 페르미 준위사이의 에너지  $\Delta n = 0.13$  eV이고, 가전자대와 페르미 준위사이의 에너지  $\Delta p = 0.90$  eV이다. 접합 전위는

$$qV_0 = \chi_p - \chi_n + E_g - (\Delta n + \Delta p) \quad (3)$$

로 주어지며 식 3에 의해 구한 접합 전위는 1.13 eV이다.

#### 4. 결 론

CuGaSe<sub>2</sub> 단결정 박막을 HWE 방법으로 성장시켰다. X선 회절 측정 결과 Laue의 회절 무늬로부터 CuGaSe<sub>2</sub> 박막은 (110)면으로 성장된 단결정 박막임을 알 수 있었다. CuGaSe<sub>2</sub> 단결정 박막의 최적 성장 조건은 기판의 온도가 410°C, 증발원의 온도가 680°C일때였고, 이때 PL 스펙트럼의 exciton emission 스펙트럼이 가장 강하게 나타났고, 이중 결정 X선 요동곡선(DCRC)의 반치폭(FWHM) 값은 127 arcsec로 가장 작았다. 상온에서 Hall 효과를 측정한 결과 운반자 농도와 이동도는 각각  $4.87 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 과  $245 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 인 p형 단결정 박막이었다. CuGaSe<sub>2</sub> 단결정 박막의 흡수 곡선의 energy gap 온도 의존성은 Varshni 식

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta}$$

을 잘 만족하고 있었다. 이때  $E_g(0)$ 는 1.7998 eV이고  $\alpha$ 는  $8.7489 \times 10^{-4}$  eV/K,  $\beta$ 는 335 K였다. 수광 면적이  $1 \text{ cm}^2$ 이 되도록 만든 n-CdS/p-CuGaSe<sub>2</sub> 이중 접합 태양 전지에 수직하게 80 mW의 광원을 조사하여 개방 전압 ( $V_{oc}$ )는 0.51 V, 단락 전류 밀도( $J_{sc}$ )는  $22.9 \text{ mA/cm}^2$ , fill factor는 0.75를 얻어 전력 변환 효율은 11.17 %였다.

#### 감사의 글

본 논문은 2005년도 조선대학교 학술연구비의 지원에 의해 연구되었음.

#### 참 고 문 헌

- [1] W. Gebicki, J. Filipowicz and R. Bacewicz, "Raman scattering in novel CuGaSe<sub>2</sub> crystals", J. Phys. Condens. Matter 8 (1996) 8695.
- [2] J. E. Kim, H. Y. Park, S. G. Lee and J. Y. Lee, "Photoacoustic spectra of CuGaSe<sub>2</sub>", New Physics 28(4) (1998) 515.
- [3] L. Kronik, L. Bursten and M. Leiboritch, "Band diagram of the polycrystalline CdS/CuGa(In)Se heterojunction", Appl. Phys. Lett. 67(10) (1995) 1405.
- [4] N. Nadenau, U. Rau and A. Jasenek, "Electronic properties of CuGaSe<sub>2</sub>-based heterojunction Solar cells. Part I. transport analysis", J. Appl. Phys. 87(1) (2000) 584.
- [5] S. Endo and T. Irizo, "LED properties of CuGaSe<sub>2</sub> single crystal", J. Phys. Chem. Solids 37 (1971) 201.
- [6] E. Grill, M. Uxxi and A.V. Moskalonov, "Photoluminescence and photoconductivity measurements on CuGaSe<sub>2</sub>", J. Phys. C : Solid State Phys. 114 (1978) 2361.
- [7] H. Nakanish, "Study of the band edge in CuGaSe<sub>2</sub> by photovoltaic effect", Jpn. J. Appl. Phys. 19 (1980) 103.
- [8] S. Charbonneau and E. Fortin, "Sturation photoconductivity in CuGaSe<sub>2</sub>", Phys. Rew. B 31(4) (1985) 2326.
- [9] H. Nakanish, "Study of the band edge in CuGaSe<sub>2</sub> by photovoltaic effect", Jpn. J. Appl. Phys. 19 (1980) 103.
- [10] S. Charbonneau and E. Fortin, "Sturation photoconductivity in CuGaSe<sub>2</sub>", Phys. Rew. B 31(4) (1985) 2326.
- [11] L. Lerner, "CuGaSe<sub>2</sub> and AgInSe<sub>2</sub> : Preparation and property of single crystal", J. Phys. Chem. Solids Zn (1966) 1.
- [12] K.J. Hong and T.S. Jeong, "The characterization of ZnSe/GaAs epilayers grown by hot wall epitaxy", J. Cryst. Growth 172 (1997) 89.
- [13] A. Shankat and R.D. Singh, "Tetragonal distortion for A<sup>I</sup>B<sup>II</sup>C<sub>2</sub><sup>III</sup> chalcopyrite compounds", J. Phys. Chem. Solid. 39 (1978) 1269.
- [14] B.D. Cullity, Elements of X-ray Diffractions, (Addson - Welsey, 1985) Chap.11.
- [15] R.B. Nartine, "Photoluminescence and photoconductivity measurements on CuGaSe<sub>2</sub>", Phil. Mag. 46 (1955) 831.
- [16] Elizabeth A. Wood, Crystal Orientation manual, Columbia university press (1963).
- [17] H. Fujita, "Electron radiation damage in cadmium-selenide crystal at liquid-helium temperature", J. Phys. Soc., Jpn. 20 (1965) 109.
- [18] V.P. Varshni, "Far-infrared optical absorption of Fe<sup>2+</sup> in ZnSe", Physica 34 (1967) 149.
- [19] S.M. Sze, "Semiconductor devices: physics and technology", Wily. Chap.3 (1998).