

[논문] 한국태양에너지학회 논문집  
*Journal of the Korean Solar Energy Society*  
Vol. 25, No. 4, 2005

## 태양 전지용 CuInSe<sub>2</sub> 단결정 박막 성장과 태양 전지로의 응용

이상열\*, 흥광준\*

\*조선대학교 물리학과, 광주 501-759(kjhong@mail.chosun.ac.kr)

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

Lee, Sang-Youl\*, Hong, Kwang-Joon\*

\*Department of Physics, Chosun University, Kwangju 501-759, Korea(kjhong@mail.chosun.ac.kr)

#### Abstract

The stoichiometric mixture of evaporating materials for the CuInSe<sub>2</sub> single crystal thin film was prepared from horizontal furnace. Using extrapolation method of X-ray diffraction patterns for the polycrystal CuInSe<sub>2</sub>, it was found tetragonal structure whose lattice constant  $a_0$  and  $c_0$  were 5.783 Å and 11.621 Å, respectively. To obtain the CuInSe<sub>2</sub> single crystal thin film, CuInSe<sub>2</sub> mixed crystal was deposited on throughly etched GaAs(100) by the HWE(Hot Wall Epitaxy) system. The source and substrate temperature were 620 °C and 410 °C respectively. The crystalline structure of CuInSe<sub>2</sub> single crystal thin film was investigated by the double crystal X-ray diffraction(DCXD). Hall effect on this sample was measured by the method of Van der Pauw and studied on carrier density and mobility depending on temperature. From Hall data, the mobility was likely to be decreased by impurity scattering in the temperature range 30 K to 100 K and by lattice scattering in the temperature range 100 K to 293 K. The temperature dependence of the energy band gap of the CuInSe<sub>2</sub> obtained from the absorption spectra was well described by the Varshni's relation,  $E_g(T) = 1.1851 \text{ eV} - (8.99 \times 10^{-4} \text{ eV/K})T^2/(T+153 \text{ K})$ . The open-circuit voltage, short current density, fill factor ,and conversion efficiency of n-CdS/p-CuGaSe<sub>2</sub> heterojunction solar cells under 80 mW/cm<sup>2</sup> illumination were found to be 0.51V, 29.3 mA/cm<sup>2</sup>, 0.76 and 14.3 %, respectively

**Keywords :** CuInSe<sub>2</sub> 단결정 박막(CuInSe<sub>2</sub> single crystal thin film), Hall 효과(Hall effect), 에너지 띠 간격(energy band gap), n-CdS/p-CuGaSe<sub>2</sub> 이종접합 태양전지(n-CdS/p-CuGaSe<sub>2</sub> heterojunction solar cell)

## 1. 서 론

CuInSe<sub>2</sub>는 I-III-VI<sub>2</sub>족 화합물 반도체로서 상온에서 에너지 띠간격이 1.01 eV 인 직접 천이형 반도체이어서 태양 전지<sup>1)</sup>, 광기전력 소자(photovoltaic dector<sup>2)</sup>, E. L (electroluminescence)소자<sup>3)</sup>, C. L(cathodoluminescent) 소자<sup>4)</sup>, 광전화학 전지(photoelectrochemical cell<sup>5)</sup>, 그리고 I. R detector<sup>6)</sup>등에 응용성이 기대되고 있어 주목되고 있는 물질이다. CuInSe<sub>2</sub> 단결정의 성장 방법은 vertical Bridgman method<sup>7,8)</sup>, iodine vapor transport method<sup>9-11)</sup>, metalorganic molecular-beam epitaxy(MOMBE)<sup>12)</sup>, Hot Wall Epitaxy(HWE)<sup>13)</sup>등이 있다. 이 가운데 HWE 방법은 증발원 물질을 직접 가열하여 기체 상태로 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<sup>14)</sup>. Bridgman-Stockbarger technique<sup>7,8)</sup>, chemical vapour transport<sup>9-11)</sup>법으로 성장시킨 CuInSe<sub>2</sub> 단결정의 특성에 관한 연구는 이루어졌으나, 아직까지 HWE 방법으로 성장시킨 CuInSe<sub>2</sub> 단결정 박막의 기본 물성과 CdS /CuInSe<sub>2</sub> 이종접합 태양 전지의 특성, 효율에 대한 연구는 되지 않았다.

본 연구에서는 6 N 의 Cu, In, Se 시료를 mole 비로 칭량하여 초기 원소(starting element)로 사용하여, 제작된 수평 전기로에서 용융 성장법으로 CuInSe<sub>2</sub> 다결정을 합성하였다. 합성된 다결정은 XRD(X-ray diffraction)를 측정하여 결정구조 및 격자상수를 구하였으며, EDS(Energy Dispersive X-ray Spectrometer)를 이용하여

성분 및 조성비를 확인하였다. 합성된 CuInSe<sub>2</sub> 다결정을 증발원으로 하여 HWE 방법을 이용하여 반절연성 GaAs (100)기판 위에 CuInSe<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 CuInSe<sub>2</sub> 단결정 박막을 태양 전지로 응용하기 위하여 본 실험실에서 제작한 전도성 ITO 박막위에 hot wall epitaxy 방법으로 CuInSe<sub>2</sub> 박막을 성장하고, in-suit 상태에서 CdS 박막을 성장시켜 n-CdS/p-CuInSe<sub>2</sub> 이종 접합 태양 전지를 형성하여 spectral response, 전류-전압 및 출력 특성을 조사하여 태양 전지 효율을 구하였다.

## 2. 실험 및 측정

### 2-1. CuInSe<sub>2</sub> 다결정 합성

성분원소인 Cu(Aldrich, 6 N), In(Aldrich, 6 N), Se(Aldrich, 6 N)를 mole 비로 칭량하여 깨끗이 세척된 석영관(외경 16 mm, 내경 10 mm)에 넣고  $3 \times 10^{-6}$  torr의 진공에서 봉입하여 ampoule을 만든다. 그림 1의 수평 전기로의 중앙에 ampoule을 넣고 1 rpm으로 노심관이 회전하도록 하면서 전기로의 온도를 상승시켰다. 온도 상승으로 인한 성분원소의 증기압 증가로 ampoule이 파괴되는 것을 방지하기 위해서 시간당 20 °C로 올리면서로 중심의 온도가 500 °C에 도달하면 그 상태에서 24 시간 유지시킨다. 그리고 ampoule

을 좌우로 회전시키면서 단위 시간당 10 °C로 온도를 올리기 시작하여 1050 °C에 이르면 48시간 유지시킨 뒤 저속 DC 회전모터와 전원을 끄고, 24시간 동안 자연 냉각시킨 후 합성된 다결정을 꺼내어 HWE source용 ingot을 얻었다.

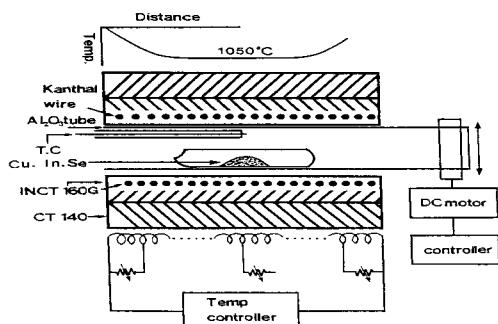


그림 1. Horizontal electric furnace for synthesizing CuInSe<sub>2</sub> polycrystal.

**2-2. HWE에 의한 CuInSe<sub>2</sub> 단결정 박막성장**  
CuInSe<sub>2</sub> 단결정 박막 성장은 그림 2와 같은 진공조 속의 hot wall 전기로와 기판으로 구성된 HWE 장치를 사용하였다. 전기로는 직경 0.4 mm tungsten wire을 직경 35 mm 석영관에 감아 만들었으며, 전기로 둘레의 열차폐 원통은 열효율을

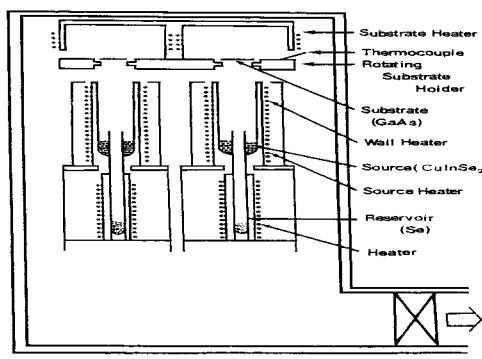


그림 2. Schematic diagram of the hot wall epitaxy system.

높이기 위해 석영관에 금을 증착하여 사용하였다. 증발원은 합성된 CuInSe<sub>2</sub> 다결정의 분말을 사용하였고, 반절연성 GaAs(100)을 기판으로 사용하였다. CuInSe<sub>2</sub> 단결정 박막 성장은 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O를 5 : 1 : 1로 chemical etching 한 반절연성 GaAs(100) 기판과 증발원을 HWE 장치 속에 넣고 내부의 진공도를 10<sup>-6</sup> torr로 배기시킨 후 성장하였다.

### 2-3. 결정구조

합성된 다결정 CuInSe<sub>2</sub>의 결정구조와 격자상수를 분말법을 이용하여 구하였으며, HWE 방법으로 성장된 CuInSe<sub>2</sub> 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 측정하였다. 또한 X-ray 회절 장치(Rigaku-Denki, D3F)에 Laue 카메라를 부착하여 Laue 배면 반사법(거리 3cm)으로 Laue 사진을 촬영하였다. 이때 X-선은 파장 1.542 Å인 Cu-Kα를 사용하였다. CuInSe<sub>2</sub> 단결정 박막의 두께는 a-step profilometer (Tencor, a-step 200)으로 측정하였다.

### 2-4. Hall 효과 측정

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 Pauw방법으로 Hall 효과를 측정하였다.

### 2-5. n-CdS/p-CuInSe<sub>2</sub> 이종접합 태양전지 제작

#### 2-5-1. ITO( In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Sn) 박막의 성장

그림 3과 같은 장치를 이용하여 ITO 박막을 열분해법(chemical vapour deposit)으로 유리

기판(corning, 2948)위에 성장시켰다. 이때 사용된 시약과 용액은 InCl<sub>3</sub>(Aldrich, 99.99 %) 0.001 mol solution, SnCl<sub>4</sub>(Aldrich, 99.99 %) 0.001 mol solution이며, 각각 수용액을 1:1로 혼합하여 만든 500 cc의 혼합 용액을 세척된 삼각 프라스크에 넣어 교반시킨후 세척된 유리기판을 본 실험실에서 제작한 전기로속의 기판 holder 위에 놓고 유리 기판의 온도를 500 °C로 일정하게 유지하면서 nozzle이 이중으로된 분무기를 이용하여 분당 3.5 cc의 비율로 약 145시간 분무한후 자연 냉각시키면 비자항이 5 Ω·cm인 투명한 전도성 박막인 ITO가 성장되었다.

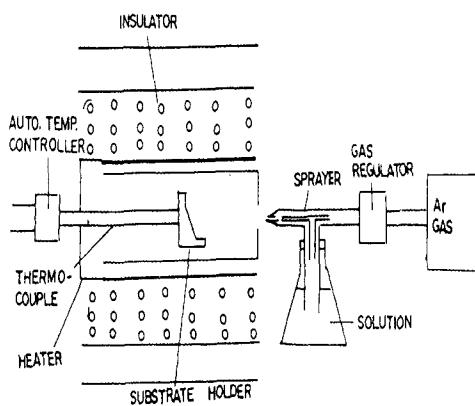


그림 3. A schematic diagram for the spray hydrolysis deposition of ITO thin film

## 2-5-2. n-CdS/p-CuInSe<sub>2</sub> 이종접합 태양전지 제작

ITO 전도성 기판위에 Hot Wall Epitaxy 방법으로 CuInSe<sub>2</sub> 박막을 성장하여 in-suit 상태에서 CdS 박막을 성장시켜 n-CdS/p-CuInSe<sub>2</sub> 이종접합 태양 전지를 형성하였다. n층 위에는  $\sim 10^{-6}$  torr 진공속에서 indium를 증착한 후 Ar분위기에서 3분간 열처리하여 ohmic contact이 되도록 하여 n층에 전극을 형성하고, p층은 Au wire로 전극을 부착하여 전극을 형성하여 그림 4와 같은 n-

CdS/p-CuInSe<sub>2</sub> 이종 접합 태양 전지를 제작하였다.

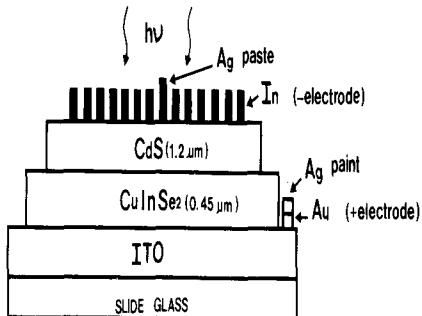


그림 4. Schmatic diagram of n-CdS/p-CuInSe<sub>2</sub> heterojunction solar cell

## 2-5-3. Spectra response 측정

n-CdS/p-CuInSe<sub>2</sub> 이종접합 태양전지의 spectra response는 monochromator(Jarrell Ash, 82-020, 0.5 m), 300 nm~1400 nm의 광 영역에서 X-Y recorder(MFE, 8.5M)를 이용하여 측정하여 기록하였다.

## 2-5-4. 전류-전압 특성측정

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. CuInSe<sub>2</sub>의 결정 구조 및 화학 양론적 조성비

#### 3-1-1. 다결정 CuInSe<sub>2</sub>의 결정구조

합성된 CuInSe<sub>2</sub> 다결정을 분말로 만들어 측정한 X-ray 회절 무늬를 그림 5에 보였다. 그림 5의 회절무늬로부터 (h k l)은 면간격에 의한 θ 값이 JCPDS (joint committe on power diffraction

standards) 와 일치하는 값들이어서 tetragonal로 성장되었음을 알 수 있었다. 격자상수는 Nelson Reley 보정식에 의하여 값을 계산한 후 외삽법<sup>15)</sup>으로 구한 결과를 격자상수는  $a_0 = 5.783 \text{ \AA}$  과  $c_0 = 11.621 \text{ \AA}$  이었다. 이 값들은 Parkes<sup>16)</sup> 등이 보고한 격자상수  $a_0 = 5.782 \text{ \AA}$  과  $c_0 = 11.620 \text{ \AA}$  과 잘 일치함을 알 수 있었다.

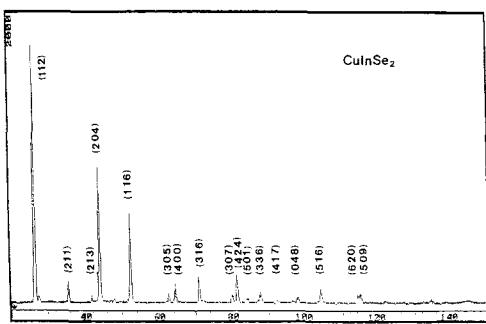


그림 5. X-ray diffraction patterns of CuInSe<sub>2</sub> polycrystal.

### 3-1-2. CuInSe<sub>2</sub> 단결정 박막 성장 조건과 결정 구조

HWE에 의한 CuInSe<sub>2</sub> 단결정 박막 성장은 우선적으로 반절연성 GaAs(100) 기판의 불순물을 제거하기 위하여 기판을 chemical etching하고, 증발원의 온도를 620 °C, 기판의 온도를 390~430 °C로 변화시키면서 성장하였다. 그림 6은 기판의 온도를 410 °C로 하여 성장한 단결정 박막으로 10 K에서 광발광(photoluminescence) 스펙트럼이 1104.5 nm (1.1225 eV)에서 exciton emission 스펙트럼이 가장 강하게 나타났다. 이 때 exciton에 의한 발광 스펙트럼은 결합이 적은 결정이 저온에서 발광할 수 있는 것으로 성장된 단결정 박막의 질이 양호함을 뜻한다. 성장된 단결정 박막들의 이중결정 X-선 요동곡선(DCRC)의 반폭치(FWHM)를 측정한 결과, 그림 7과 같이 기판의 온도가 410 °C 일 때 반폭치(FWHM)

값이 128 arcsec로 가장 작았다. 이러한 측정 결과로부터 단결정 박막의 최적 성장 조건은 기판의 온도가 410 °C, 증발원의 온도가 620 °C임을 알 수 있었다. CuInSe<sub>2</sub> 단결정 박막을 Laue 배면 반사법으로 촬영하여 그림 8과 같은 Laue 사진을 얻었다. 이 사진의 회절점에 대응하는 각 좌표  $\psi$ 와  $\delta$ 를 Greninger<sup>17)</sup> 도표를 이용하여 읽고 Wulff망을 이용하여 필름위의 회절점을 투영하였다. 이 투영된 점들이 만드는 여러 쌍곡선에 대응하는 점을 연결하여 대원을 그려 CuInSe<sub>2</sub> 단결정 박막에 대한 입체 투영을 그렸다. 이 사진의 입체 투영을 표준 투영과 비교 해석한 결과 그림 8은 (112) 면의 Laue의 사진임을 알 수 있었다. 또한, 증발원의 온도를 620 °C, 기판의 온도를 410 °C로 하여 성장한 CuInSe<sub>2</sub> 단결정 박막의 두께는 a-step profilometer로 측정한 결과 2.7 μm로 성장되었음을 알 수 있었다.

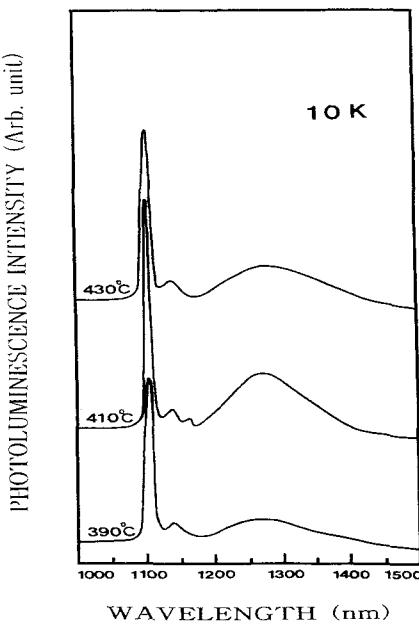


그림 6. PL spectra at 10K according to the substrate temperature variation of CuInSe<sub>2</sub> single crystal thin film.

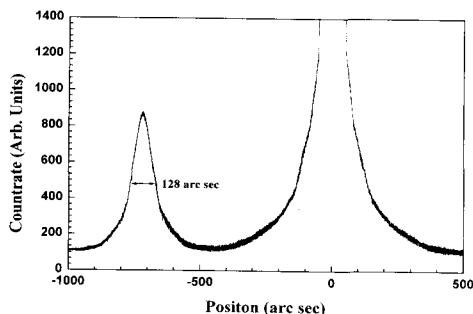


그림 7. Double crystal X-ray rocking curve of CuInSe<sub>2</sub> single crystal thin film.

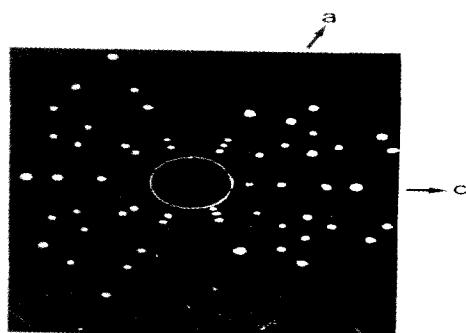


그림 8. Back-reflection Laue patterns for the (112) planes.

### 3-2. CuInSe<sub>2</sub> 결정의 화학 양론적 조성비

CuInSe<sub>2</sub> 다결정과 단결정 박막의 EDS 스펙트럼 성분 및 조성비 값을 표 1에 보였다. EDS 스펙트럼은 6 N의 순도를 갖는 Cu, In, Se에서 나오는 특성 X-선을 기준으로 하여 측정했으며, Cu와 In은 L-선 특성 X-선을 이용하고, Se는 K-선의 특성 X-선을 사용하여 측정하였다. 다결정 및

표 1. EDS data of CuInSe<sub>2</sub> polycrystal and single crystal thin film.

Element	Polycrystal		Single crystal thin film	
	Starting (%)	Growth (%)	Starting (%)	Growth (%)
Cu	18.896	19.121	19.121	19.084
In	34.144	34.243	34.243	34.256
Se	46.960	46.636	46.636	46.660

단결정 박막의 starting element의 조성비와 결정의 조성비들이  $\pm 2\%$  오차 범위에서 일치되고 있어 화학양론적 조성비가 잘 이루어졌음을 알 수 있었다.

### 3-3. Hall 효과

성장된 CuInSe<sub>2</sub> 단결정 박막을 van der Pauw 방법으로 Hall 효과를 293 K에서 30 K까지 온도 변화를 주면서 측정한 값들 중 이동도  $\mu$  값을 그림 9에 나타내었다. 그림 9에서 보는 바와 같이 이동도가 상온에서는  $296 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 였으며 Fujita<sup>18)</sup>의 결과와 같이 100 K에서 293 K까지는 격자 산란 (lattice scattering), 30 K에서 100 K까지는 불순물 산란 (impurity scattering)에 기인한 것으로 생각된다. Carrier density는 온도  $1/T$ 에 대한 음의 지수 형태에 따라 변하고 있었으며 이 때에 온도 역수 ( $1/T$ )에 대한  $\ln n$  값은 그림 10과 같다. 활성화 에너지  $E_a$ 는  $n \propto \exp(-E_a/kT)$ 로부터 그림 10의 기울기에서 구한 결과 61 meV였다. 또한 Hall 효과 측정값으로 부터 Hall 계수들이 양의 값이어서 CuInSe<sub>2</sub> 단결정 박막은 self activated(SA)에 기인하는 p형 반도체임을 알 수 있었다.

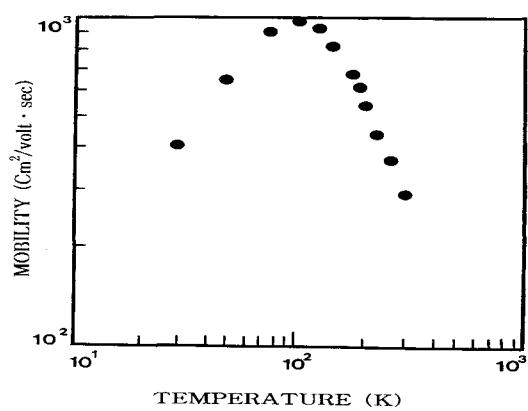


그림 9. Temperature dependence of mobility for CuInSe<sub>2</sub> single crystal thin film.

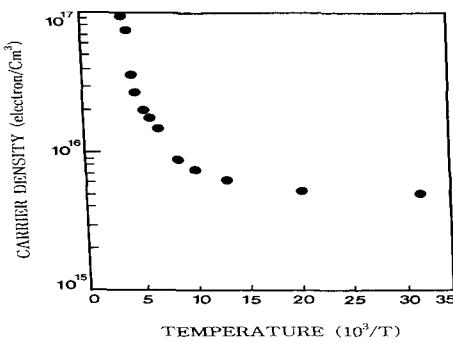


그림 10. Temperature dependence of carrier density for CuInSe<sub>2</sub> single crystal thin film.

### 3.-4. CuInSe<sub>2</sub> 단결정 박막의 광흡수 스펙트럼

CuInSe<sub>2</sub> 단결정 박막의 온도에 따른 광흡수 스펙트럼을 293 K에서 10 K까지 온도를 변화시키면서 측정하여 그림 11에 보였다. 광흡수 스펙트

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

Temp.(K)	Wavelength(nm)	Energy(eV)
293	1224.9	1.0121
250	1185.6	1.0457
200	1144.6	1.0832
150	1108.7	1.1183
100	1078.5	1.1496
77	1067.1	1.1619
50	1056.1	1.1740
30	1050.1	1.1807
10	1046.7	1.1845

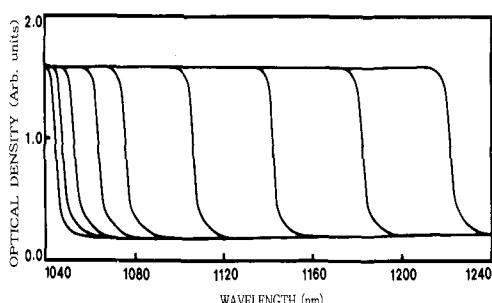


그림 11. Optical absorption spectra according to temperature variation of CuInSe<sub>2</sub> single crystal thin film.

럼으로 부터 조사광의 에너지 ( $h\nu$ )에 대응하는 광흡수 계수 ( $a$ )를 구하고  $(ah\nu) \sim (h\nu - E_g)$ 의 관계로부터 에너지 갭을 구하여 표 2에 모았다.

그림 12는 CuInSe<sub>2</sub> 단결정 박막의 흡수 곡선에 의한 direct band gap의 온도 의존성을 나타내고 있다. Direct band gap의 온도 의존성은 Varshni식<sup>19)</sup>인

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

을 잘 만족하고 있다. 여기서,  $E_g(0)$ 은 0 K에서의 에너지 갭,  $\alpha$ 와  $\beta$ 는 상수이며,  $E_g(0)$ 은 1.1851 eV이고  $\alpha$ 는  $8.99 \times 10^{-4}$  eV/K,  $\beta$ 는 153 K이다.

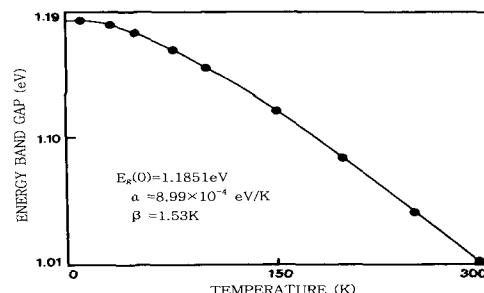


그림 12. Temperature dependence of energy gap in CuInSe<sub>2</sub> single crystal thin film. (The solid line represents the fit to the Varshni equation)

## 4. n-CdS/p-CuInSe<sub>2</sub> 이종 접합 태양 전지 효율 및 특성

### 4-1. n-CdS/p-CuInSe<sub>2</sub> 이종 접합 태양 전지의 Spectra response

제작된 n-CdS/p-CuInSe<sub>2</sub> 이종 접합 태양 전지에 80 mW/cm<sup>2</sup>의 tungsten halogen lamp 백색광을 광원으로 monochromator의 300~1400 nm 영역까지 단색광을 조사하면서 그림 13과 같은 spectra response를 측정하였다.

n-CdS/p-CuInSe<sub>2</sub> 이종 접합 태양 전지의

spectra response는 300 nm에서부터 증가하기 시작하여 1400 nm 이상에서 감소하는 비교적 넓은 광 영역을 가졌으며 파장이 525.4 nm에서 가장 민감한 반응이 나타났다. 이와 같은 비교적 넓은 광 영역은 CdS층에 빛이 통과하여 CuInSe<sub>2</sub> 층에 도달되었음을 알 수 있었다. 전반적으로 spectrum peak는 CdS의 peak보다 장파장쪽으로 옮겨 갔으며, 1223.2 nm 이상에서 감소 하였는데 이런 현상은 CuInSe<sub>2</sub>층의 흡수단에 가까워지기 때문에 일어나는 현상으로 생각된다.

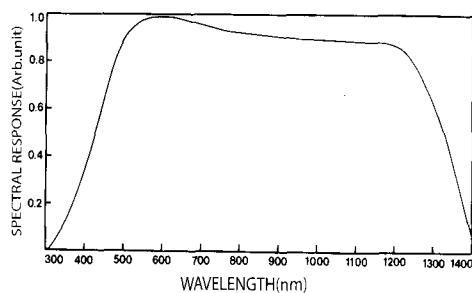


그림 13. Spectra response of n-CdS/p-CuInSe<sub>2</sub> heterojunction solar cell

#### 4-2. n-CdS/p-CuInSe<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 쪼여 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-CuInSe<sub>2</sub> 이종 접합 태양전지를 제작하여 태양전지에 tungsten lamp에서 나온 80 mW/cm<sup>2</sup> 광을 조사시켜 측정한 J-V 특성 곡선<sup>20)</sup>은 그림 14와 같다. 그림 14에서 보는 바와 같이 개방전압( $V_{oc}$ )은 0.51 V, 단락 전류 밀도( $J_{sc}$ )는 29.3 mA/cm<sup>2</sup>이었다. 그림 15의 J-V 특성 곡선으로 부터 출력 특성인 최대 출력점에서 전압

( $V_{mp}$ )은 0.45 V, 전류밀도( $J_{mp}$ )는 25.4 mA/cm<sup>2</sup>이고 이때 fill factor는  $F \cdot F = J_{mp}V_{mp} / J_{sc}V_{oc}$ 에 의해서 0.76이며 태양전지 전력 변환 효율은  $\eta = J_{mp}V_{mp}/P_{in}$ 에 의해서 14.3 %였다. D.Y.Lee는 <sup>21)</sup> 진공 증착법으로 CdS/CuInSe<sub>2</sub> 이종 접합 태양 전지를 제작하여 9.59 %의 효율을 얻었다. 앞으로 HWE법으로 CdS/CuInSe<sub>2</sub>:Ga 이종 접합 태양 전지를 제작하여 태양전지 전력 변환 효율을 더 높이도록 연구하겠습니다. 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.

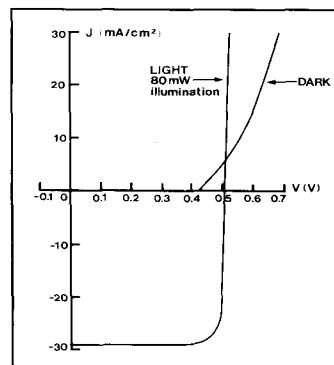


그림 14. J-V characteristics of n-CdS/p-CuInSe<sub>2</sub> heterojunction solar cell

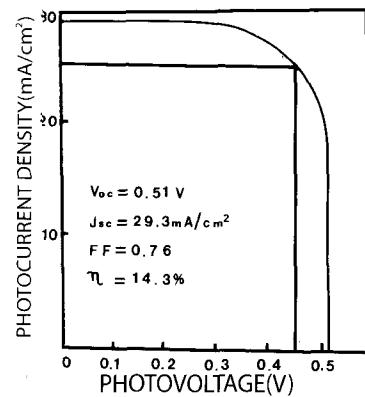


그림 15. Maximan J-V characteristics of n-CdS/p-CuInSe<sub>2</sub> heterojunction solar cell under 80mW/cm<sup>2</sup>

### 4-3. n-CdS/p-CuInSe<sub>2</sub> 이종 접합 태양 전지의 에너지 모델

그림 16(a)는 CuInSe<sub>2</sub>와 CdS의 접합 전에 너지띠 모델을 나타내고 있고, 그림 16(b)는 접합 후의 평형상태의 에너지 띠모델을 나타내고 있다.

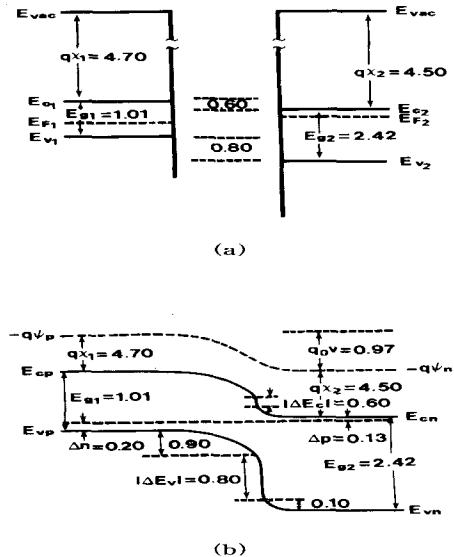


그림 16. Schematic diagram of n-CdS/p-CuInSe<sub>2</sub> heterojunction solar cell solar cell energy level (a) before junction (b) after junction

그림 16(b)에서 보는 바와같이 CdS의 진공 준위는 4.50 eV, 에너지 띠간격은 2.42 eV이고 CuInSe<sub>2</sub>는 진공 준위는 4.70 eV, 에너지 띠간격은 1.01 eV이며, CuInSe<sub>2</sub>와 CdS의 가전자대 에너지가 0.8 eV<sup>22)</sup>이므로 접합후의 평형상태의 에너지 띠 모형에서 공핍영역 구간의 에너지띠의 구배는 불순물농도와 유전비

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

이다. 식 2에 의해서 구하면 전도대와 페르미 준위사이의 에너지  $\Delta n = 0.13$  eV이고, 가전자대와 페르미 준위사이의 에너지  $\Delta p = 0.20$  eV이다. 접합

전위는

$$qV_0 = x_p - x_n + E_g - (\Delta n + \Delta p) \quad (3)$$

로 주어지며 식 3에 의해 구한 접합 전위는 0.97 eV이다.

### 5. 결 론

CuInSe<sub>2</sub> 단결정 박막을 HWE 방법으로 성장시켰다. X-선 회절 측정 결과 Laue의 회절 무늬로부터 CuInSe<sub>2</sub> 박막은 (112)면으로 성장된 단결정 박막임을 알 수 있었다. CuInSe<sub>2</sub> 단결정 박막의 최적 성장 조건은 기판의 온도가 410 °C, 증발원의 온도가 620 °C 일때였고, 이때 PL 스펙트럼의 exciton emission 스펙트럼이 가장 강하게 나타났고, 이중 결정 X선 요동곡선(DCRC)의 반치폭(FWHM) 값은 128 arcsec로 가장 작았다. 상온에서 Hall 효과를 측정한 결과 운반자 농도와 이동도는 각각  $9.62 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 과  $296 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}^3$ 인 p형 단결정 박막이었다. CuInSe<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 1.1851 eV이고  $\alpha$ 는  $8.99 \times 10^{-4}$  eV/K,  $\beta$ 는 3153 K였다. 수광 면적이 1 cm<sup>2</sup>이 되도록 만든 n-CdS/p-CuInSe<sub>2</sub> 이종 접합 태양 전지에 수직하게 80 mW의 광원을 조사하여 개방 전압(Voc)는 0.51 V, 단락 전류 밀도 ( $J_{sc}$ )는 29.3 mA/cm<sup>2</sup> 및 fill factor는 0.76를 얻어 전력 변환 효율은 14.3 %였다.

### 감사의 글

본 논문은 2005년도 조선대학교 학술연구비의 지원에 의하여 연구되었음.

## 참 고 문 헌

1. Richard K. Ahrenkiel and T. R. Massopust, "Heterojunction formation in (Cd,Zn)S/CuInS<sub>2</sub> ternary solar cells", Appl. Phys. Lett., Vol.43, No.7, pp. 658-661, 1983.
2. Sigurd Wagner, J. L. Shay, and P. Migliorato, "CuInSe<sub>2</sub>/CdS heterojunction photovoltaic detectors", Applied Physics Letters, Vol.25, No.8, pp.434-435, 1974.
3. P. Migliorato, and J. L. Shay, "Analysis of the electrical and luminescent properties of CuInSe<sub>2</sub>", J. Appl. Phys., Vol.46, No.4, pp.1777-1782, 1975.
4. C. Rincon, and G. Sanchez, "Luminescence and impurity states in CuInSe<sub>2</sub>. Crystal Research Technology" Vol.16, 19S<sub>1</sub>, pp. 1369-1376, 1983.
5. D. Haneman and J. Szot, "Polycrystalline CuInSe<sub>2</sub> photoelectrochemical cells", Appl. Phys. Lett., Vol.46, No. 8, pp.778-780, 1985.
6. V. Riede, H. Neumann and Xuan Nguyen, "Infrared lattice vibration spectra of CuInSe<sub>2</sub>", Solid state communication, Vol.28, pp.449-454, 1978.
7. P.Kistaiah, Y.C.Venudhar, and K. Sathyanarayana, Temperature dependence of tetragonal distortion and thermal expension of copper indium senenide, J.Phys.D:Appl.Phys.,Vol.14 pp.1311-1316,1981
8. I.Shih, C.H.Champness and A.Vahid Shahi, Growth by Bridgman-Stockbarger of and diffusion homojunction in bulk material, Solars Cells, Vol.16, pp. 27-41,1986
9. H.Haupt and K.Hess, "Growth of large CuInSe<sub>2</sub> single crystal", Inst. Phys.Conf. Ser. Vol. 35, pp. 5-12, 1977
10. N.Lahlou and G. Masse, "Donor-acceptor pair transition in CuInSe<sub>2</sub>", J. Appl.Phys.Vol. 52(2), pp 978-987, 1981
11. H.Neumax and H.Sobatta, Hole effective masses in CuInSe<sub>2</sub>, Phys. stat. sol. (b), 108, 4S3, pp. 483-487,1981
12. M.A.martinez, J.Herrero, M.T. Gutierrez, "Depositon of transparent and conductive Al-doped ZnO thin film for photovoltaic solar cells", solar energy materials and solar cells, Vol.45 ,pp. 75-86, 1997
13. K. J. Hong and T. S. jeong " The characterization of ZnSe/GaAs epilayers grown by hot wall epitaxy" J. Cryst. Growth. Vol.172, pp 89-96, 1997
14. J. Bardeen, "Analysis of the electrical and luminescent properties of CuInSe<sub>2</sub>", J. Chem. Phys. Vol.6, pp.37-41, 1983
15. B. D. Cullity, "Elements of X-ray Diffractions" Caddson-Wesley, chap 11, 1985.
16. J. Parkes, and M. J. Hampshire, "Growth of large CuInSe<sub>2</sub> single crystals" J. Appl. cryst. vol.6, pp.414-417. 1973.
17. Elizabeth A. wood, Crystal Orientation manual, Columbia university press, 1963.
18. H. Fujita, "Electron radition damage in

- Cadmium-Selenide crystal at liquid-helium temperature," J. Phys. Soc., Jpn., Vol.20, pp.109-113, 1965.
19. J. L. Shay, and J. H. Wernick, Ternary chalcopyrite semiconductor: electronic properties, and applications, pergammon press, chap.4, 1975.
20. S.M.Sze, "semiconductor devices: physics and technology" wily. Chap. 3, 1998
21. Siham A. Al Kuhaimi, "The electron affinity difference in CuInSe<sub>2</sub>/CdS solar cells, solar energy materials and solar cells, Vol.52, pp .69-77, 1998
22. D.Y.Lee, Characterization of Cu-poor surface on Cu-rich CuInSe<sub>2</sub> film prepared by evaporationg binary selenide compounds and its effect on solar efficiency, Thin Solid Films, Vol. 410, pp.171-176, 2002