

태양 전지용 CaAl_2Se_4 : Co 단결정 박막 성장과 태양 전지로의 응용

방진주 · 홍광준[†]

조선대학교 물리학과

Growth of CaAl_2Se_4 : Co Single Crystal Thin Film for Solar Cell Development and Its Solar Cell Application

Bang Jin-Ju · Hong Kwang-Joon[†]

Department of Physics, Chosun University

[†]Corresponding author: kjhong@mail.chosun.ac.kr

Abstract

The stoichiometric mixture of evaporating materials for the CaAl_2Se_4 : Co single crystal thin film was prepared from horizontal furnace. Using extrapolation method of X-ray diffraction patterns for the polycrystal CaAl_2Se_4 , it was found orthorhombic structure whose lattice constant a_0 , b_0 and c_0 were 6.4818, 11.1310 Å and 11.2443 Å, respectively. To obtain the CaAl_2Se_4 : Co single crystal thin film, CaAl_2Se_4 : Co mixed crystal was deposited on thoroughly etched Si (100) by the HWE (Hot Wall Epitaxy) system. The source and substrate temperature were 600°C and 440°C respectively. The crystalline structure of CaAl_2Se_4 : Co 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 CaAl_2Se_4 : Co obtained from the absorption spectra was well described by the Varshni's relation, $E_g(T) = 3.8239 \text{ eV} - (4.9823 \times 10^{-3} \text{ eV/K})T_2/(T + 559 \text{ K})$. The open-circuit voltage, short current density, fill factor, and conversion efficiency of p-Si/ p- CaAl_2Se_4 : Co heterojunction solar cells under 80 mW/cm² illumination were found to be 0.42 V, 25.3 mA/cm², 0.75 and 9.96%, respectively.

Keywords: CaAl_2Se_4 : Co 단결정 박막(CaAl_2Se_4 : Co single crystal thin film), Hall 효과(Hall effect), 에너지 띠 간격(energy band gap), p-Si/ p- CaAl_2Se_4 : Co 이종접합 태양전지(p-Si/ p- CaAl_2Se_4 : Co heterojunction solar cell)

1. 서론

CaAl_2Se_4 는 I-III₂-VI₄족 화합물 반도체로서 상온에서 에너지 띠 간격이 3.32 eV인 직접천이형 반도체로서 photo-voltaic optical detectors¹⁾, solar cells²⁾, light emitting diodes

 OPEN ACCESS


Journal of the Korean Solar Energy Society
Vol.38, No.1, pp.25-36, February 2018
<https://doi.org/10.7836/kSES.2018.38.1.025>

pISSN: 1598-6411

eISSN: 2508-3562

Received: 21 November 2017

Revised: 07 February 2018

Accepted: 27 February 2018

Copyright © Korean Solar Energy Society

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution NonCommercial License which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

(devices)³, solar energetic, optoelectronics, parametric oscillators⁴, various semiconductor devices⁵ 등에 응용성이 기대되어 주목되고 있는 물질이다. 따라서 양질의 CaAl_2Se_4 단결정을 성장하기 위한 방법과 그의 물성 연구가 활발하게 진행되어 오고 있다. CaAl_2Se_4 단결정의 성장방법은 vertical Bridgman method⁶, iodine vapor transport method⁷, metalorganic molecular-beam epitaxy(MOMBE)^{8,9}, hot wall epitaxy(HWE)¹⁰ 등이 있다. 이 방법들 가운데 HWE 방법은 증발원의 물질을 직접 가열하여 기체상태로 기판에 도달하고 응집되어 막이 성장되도록 하는 방법인데, 열역학적 평형상태에 가까운 조건에서 결정을 성장시키므로 양질의 박막을 만들 수 있고, 시료의 손실을 줄일 수 있으므로 대량으로 생산할 수 있다는 장점이 있다.

Bridgman - Stockbarger법¹¹으로 성장시킨 CaAl_2Se_4 : Co 단결정의 광학적 특성에 관한 연구는 이루어졌으나, 아직까지 HWE 방법으로 성장시킨 CaAl_2Se_4 : Co 단결정 박막의 기본 물성 및 p-Si/n- CaAl_2Se_4 : Co 이중 접합 태양전지 특성에 대한 연구는 되지 않았다.

본 연구에서는 수평 전기로를 제작하여 6N의 Ca, Al, Se 시료를 mole 비로 칭량 하여 수평로에서 용융 성장 방법으로 CaAl_2Se_4 다결정을 합성하였다. 합성된 다결정은 XRD (X-ray diffraction) 로부터 결정 구조 및 격자 상수를 확인하였으며, EDX (Energy Dispersive X-ray Spectrometer)를 이용하여 성분 및 조성비를 확인하였다. CaAl_2Se_4 단결정 박막은 HWE 방법으로 합성된 CaAl_2Se_4 다결정을 증발원으로 하여 반절연성(semi-insulate: SI) Si (400) 기판 위에 성장시켰다. CaAl_2Se_4 단결정 박막의 결정성은 이중 결정 X-선 요동 곡선(double crystal X-ray rocking curve, DCRC)의 반폭치(FWHM)를 측정하여 알아보았다. Van der Pauw 방법으로 Hall 효과를 측정하여 운반자 농도(carrier density)와 이동도(mobility)의 온도 의존성도 연구하였다. 또한 CaAl_2Se_4 : Co 단결정 박막을 태양 전지로 응용하기 위하여 hot wall epitaxy 방법으로 Si 기판위에 CaAl_2Se_4 : Co 단결정 박막을 성장시켜 p-Si/n- CaAl_2Se_4 : Co 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 CaAl_2Se_4 : Co 단결정 박막 성장 및 특성 평가

성분원소인 Ca (Aldrich, 6N), Al (Aldrich, 6N), Se (Aldrich, 6N)를 몰비로 칭량하고, Co (Aldrich, 6N) 0.5 wt% 칭량하여 세척된 석영관(외경 16 mm, 내경 10 mm)에 넣어 3×10^{-6} torr의 진공에서 봉입하여 ampoule을 만들었다. Fig. 1의 수평 전기로의 중앙에 넣고 1 rpm으로 노심관이 회전하도록 하면서 전기로의 온도를 상승시켰다. 온도 상승으로 인한 성분원소의 증기압 증가로 ampoule이 파괴되는 것을 방지하기 위해서 시간당 20°C로 올리면서 노 중심의 온도가 500°C에 도달하면 그 상태에서 24시간 유지시킨다. 그리고 ampoule을 좌우로 회전하면서 단위 시간당 10°C로 온도를 올리기 시작하여 1,050°C에 이르면 48시간 유지시킨 뒤 저속 DC 회전모터와 전원을 끄고, 24시간 동안 자연 냉각시킨 후 합성된 다결정을 꺼내어 HWE source용 CaAl_2Se_4 덩어리(ingot)를 제조하였다. 이때 합성된 CaAl_2Se_4 : Co 덩어리(ingot)는 색깔이 없고 투명하였다.

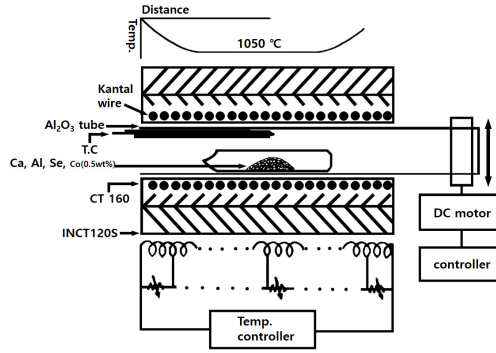


Fig. 1 A schematic diagram of horizontal furnace for synthesizing of CaAl_2Se_4 : Co polycrystal

CaAl_2Se_4 : Co 단결정 박막성장은 Fig. 2와 같은 진공조 속의 hot wall 전기로와 기판으로 구성된 HWE 방법을 사용하였다. 증발원은 합성된 CaAl_2Se_4 : Co 다결정의 분말을 사용하였고 반절연성 Si 기판과 증발원을 HWE 장치 속에 넣고 내부의 진공도를 10^{-6} torr로 배기시킨 후 증발원의 온도를 600°C , 기판의 온도를 440°C 로 하여 $0.5 \mu\text{m/hr}$ 성장속도로 성장하였다.

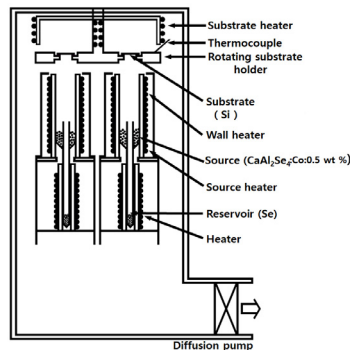


Fig. 2 Block diagram of the Hot Wall Epitaxy system

또한 합성된 다결정 CaAl_2Se_4 : Co의 결정구조와 격자상수를 분말법을 이용하여 구하였으며, HWE 방법으로 성장된 CaAl_2Se_4 : Co 단결정 박막의 결정성은 이중 결정 X선 회절 곡선(double crystal X-ray diffraction rocking curve, DCXD)의 반폭치(FWHM)를 측정하여 알아보았다. Hall 효과를 측정하기 위해 저온장치 속에 셀을 고정하고 셀에 인가된 전기장에 수직으로 2 KG의 전자석을 놓고 셀의 온도를 293 K에서 10 K까지 변화시키면서 Van der Pauw방법으로 Hall 효과를 측정하였다.

2.2 n-Si/p- CaAl_2Se_4 : Co 이종접합 태양전지 제작 및 특성 평가

에칭된 n-Si 위에 Hot Wall Epitaxy 방법으로 CaAl_2Se_4 : Co 박막을 성장하여 p-Si/n- CaAl_2Se_4 : Co 이종 접

합 태양 전지를 형성하였다. n층 위에 $\sim 10^{-6}$ torr 진공속에서 indium을 증착한 후 Ar 분위기에서 3분간 열처리 하여 ohmic contact이 되도록 하여 n층의 전극을 형성하고, p층은 Au wire로 전극을 부착하여 전극을 형성하여 Fig. 3와 같이 p-Si/n-CaAl₂Se₄: Co 이중 접합 태양 전지를 제작하였다.

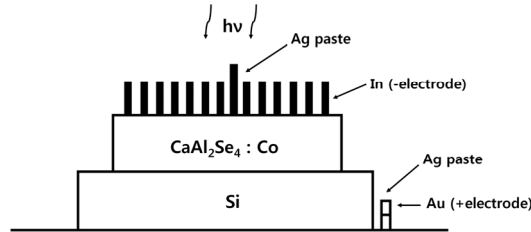


Fig. 3 Schematic diagram of p-Si/n-CaAl₂Se₄: Co heterojunction solar cell

p-Si/n-CaAl₂Se₄: Co 이중접합 태양전지의 spectra response는 monochromator (Jarrell Ash, 82-020, 0.5 m), 300 nm~1300 nm의 광 영역에서 X-Y recorder (MFE, 8.5 M)를 이용하여 측정하여 기록하였으며, 전류-전압 특성 및 출력 특성은 80 mW/cm² tungsten halogen lamp와 electrometer (Kikusui, DMZ-1400), curve tracer, oscilloscope를 이용하여 측정하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 CaAl₂Se₄: Co 다결정의 결정구조

합성된 CaAl₂Se₄: Co 다결정을 분말로 만들어 측정한 X-ray 회절 무늬를 Fig. 4에 보였다. Fig. 4의 X-ray 회절 무늬로부터 (hkl)은 면간격에 d에 의한 θ 값이 JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards)와 일치하는 값들이어서 orthorhombic로 성장되었음을 알 수 있었고, 격자상수를 Nelson Riley 보정식에 의하여 값을 계산한 후 외삽법¹¹⁾으로 구한 결과는 Figs. 5, 6 그리고 7에서 보는 것과 같이 $a_0=6.3252 \text{ \AA}$, $b_0=10.4713 \text{ \AA}$, 그리고 $c_0=10.5271 \text{ \AA}$ 였다. 이 값은 Klee et al.⁵⁾이 보고한 격자 상수 $a_0 = 6.33 \text{ \AA}$, $b_0=10.48 \text{ \AA}$, 그리고 $c_0=10.53 \text{ \AA}$ 와 잘 일치함을 알 수 있었다.

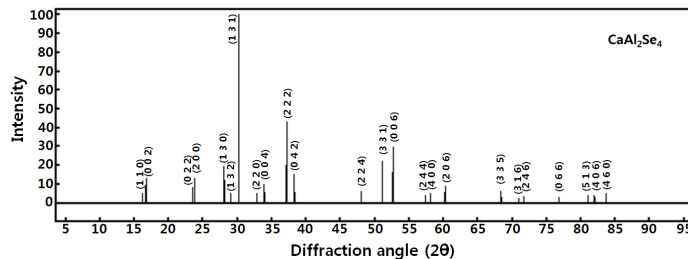


Fig. 4 X-ray diffraction patterns of CaAl₂Se₄: Co polycrystal

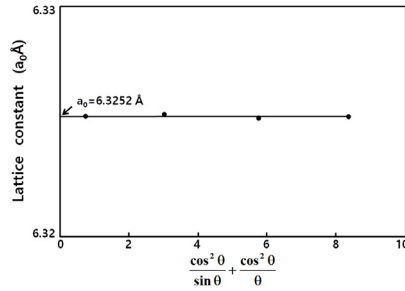


Fig. 5 Extrapolation of measurement lattice parameter a_0 against $\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta} + \frac{\cos^2\theta}{\theta}$

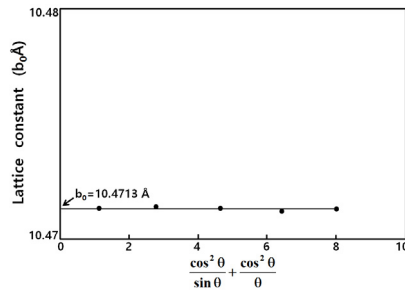


Fig. 6 Extrapolation of measurement lattice parameter b_0 against $\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta} + \frac{\cos^2\theta}{\theta}$

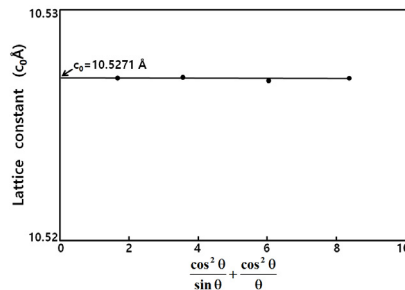


Fig. 7 Extrapolation of measurement lattice parameter c_0 against $\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta} + \frac{\cos^2\theta}{\theta}$

3.2 HWE에 의한 CaAl_2Se_4 : Co 단결정 박막의 성장 조건

CaAl_2Se_4 : Co 단결정 박막의 최적 성장 조건은 이중 결정 X선 요동 곡선(double crystal X-ray rocking curve, DCRC)의 반폭치(FWHM)를 측정하여 알아보았다. Si 기판의 불순물을 제거하기 위하여 chemical etching 한 후, 580°C 에서 20분 동안 열처리한 Si 기판위에 HWE 방법으로 CaAl_2Se_4 : Co 단결정 박막 성장하였다. 이때 HWE 시스템은 증발원 온도를 600°C , 기판 온도를 $420\sim 460^\circ\text{C}$ 로 변화시키면서 성장시켰다. 성장된 CaAl_2Se_4 : Co 단결정 박막의 이중결정 X-선 회절곡선(DCRC)의 반폭치(FWHM)를 측정한 결과, Fig. 8과 같이 기판의 온도가 440°C 일 때 반폭치(FWHM) 값이 117 arcsec로 가장 작았다. 이와 같은 결과로부터 CaAl_2Se_4 : Co 단결정 박막의 최적 성장 조건은 증발원의 온도가 600°C 일 때 기판의 온도가 440°C 임을 알 수 있었다. 이와 같은 최적 조건에서 5시간 30분 성장된 CaAl_2Se_4 : Co 단결정 박막의 두께는 α -step profilometer

로 측정된 결과 2.2 μm 로 성장되었음을 알았다.

최적 조건하에서 성장된 CaAl_2Se_4 : Co 박막의 결정구조 및 방위를 알아보기 위하여 XRD가 측정되었다. Fig. 9는 최적 조건에서 성장된 CaAl_2Se_4 박막의 XRD pattern을 보였다. 관측된 회절 peak는 CaAl_2Se_4 (004)면과 Si (400)면으로 성장된 박막은 CaAl_2Se_4 (004)면으로 성장되었음을 알았다. 또한 Fig. 9에서 보는 것처럼 CaAl_2Se_4 (004)면 이외의 다른 회절 peak가 보이지 않아 성장된 박막은 단결정 박막의 형태로 성장되었음을 확인할 수 있었으며 (004)면의 2θ 위치는 CaAl_2Se_4 의 orthorhombic 구조를 갖는 면간 거리 34.06과 일치하는 곳에서 나타난 것으로 보아 CaAl_2Se_4 단결정 박막은 orthorhombic 구조로 성장되었음을 알 수 있었다. Fig. 10은 CaAl_2Se_4 : Co 박막 표면의 SEM 사진인데, 아주 고르게 잘 성장되었음을 알 수 있었다.

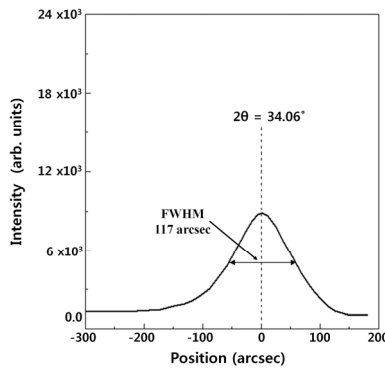


Fig. 8 Double crystal X-ray rocking curve of CaAl_2Se_4 single crystal thin film

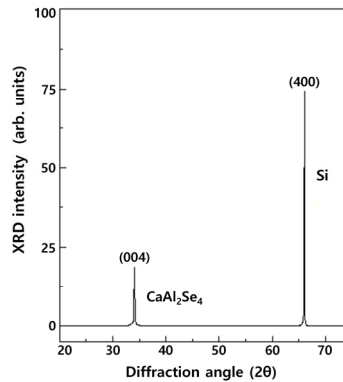


Fig. 9 XRD ω - 2θ scans of the CaAl_2Se_4 single crystal thin film grown under optimized conditions

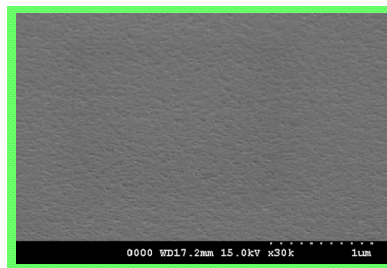


Fig. 10 SEM surface morphology of the CaAl_2Se_4 : Co layer grown at the substrate temperature of 440°C

3.3 CaAl_2Se_4 : Co 단결정 박막의 화학 양론적 조성비

CaAl_2Se_4 다결정과 단결정 박막의 EDS 스펙트럼 성분 및 조성비 값을 Table 1에 보였다. EDS 스펙트럼은 6 N의 순도를 갖는 Ca, Al, Se에서 나오는 특성 X-선을 기준으로 하여 측정했으며, Ca과 Al 은 L-선 특성 X-선을 이용하고, Se는 K-선의 특성 X-선을 사용하여 측정하였다. 다결정 및 단결정 박막의 starting element의 조성비와 결정의 조성비들이 $\pm 1\%$ 오차 범위에서 일치되고 있어 화학 양론적 조성비가 잘 이루어졌음을 알 수 있었다.

Table 1 EDS data of CaAl_2Se_4 : Co polycrystal and single crystal thin film

Element	Polycrystal		Single crystal thin film	
	Starting (wt%)	Growth (wt%)	Starting (wt%)	Growth (wt%)
Ca	9.78	9.78	9.78	9.79
Al	13.17	13.18	13.18	13.19
Se	77.05	77.04	77.04	77.02

3.4 CaAl_2Se_4 : Co 단결정 박막의 Hall 효과

성장된 CaAl_2Se_4 : Co 단결정 박막을 Van der Pauw 방법으로 Hall 효과를 293 K에서 30 K까지 온도 변화를 주면서 측정한 값들 중 이동도 μ 값을 Fig. 11에 나타내었다. Fig. 11에서 보는 바와 같이 이동도가 상온에서는 $296 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 였으며, Fujita¹²⁾의 결과와 같이 100 K에서 293 K까지는 격자 산란(lattice scattering)에 기인한 것으로 여겨지며, 30 K에서 100 K까지는 불순물 산란(impurity scattering)에 의한 것으로 보인다. 상온에서 운반자 농도는 $9.98 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 였다. Carrier density는 온도에 대한 음의 지수 형태에 따라 변하고 있었으며, 이때 온도 역수($1/T$)에 대한 $\ln n$ 값은 Fig. 12와 같다. 활성화 에너지 E_d 는 Fig. 11의 기울기에서 구한 결과 57.2 meV였다. 또한 Hall 효과 측정값으로 부터 Hall 계수들이 음의 값이어서 CaAl_2Se_4 : Co 단결정 박막은 self activated(SA)에 기인하는 n 형 반도체임을 알 수 있었다.

3.5. CaAl_2Se_4 : Co 단결정 박막의 광흡수 스펙트럼과 광학적 에너지갭

CaAl_2Se_4 단결정 박막의 온도에 따르는 광흡수 스펙트럼을 293 K에서 10 K까지 온도를 변화시키면서 측정

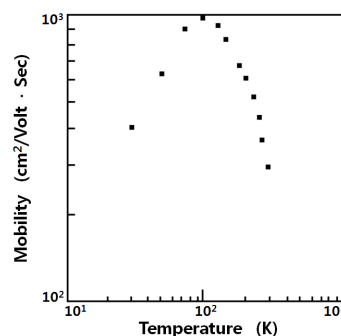


Fig. 11 Temperature dependence of mobility for CaAl_2Se_4 : Co single crystal thin films

하여 Fig. 13에 보였다. CaAl_2Se_4 단결정 박막은 직접 천이형 반도체이기 때문에 Fig. 14의 광흡수 스펙트럼으로부터 조사광의 에너지($h\nu$)에 대응하는 광흡수 계수(α)를 구하고 $[13(\alpha h\nu)^2 \sim (h\nu - E_g)]$ 관계로부터 구한 에너지 갭¹³⁾을 Table 2에 모았다.

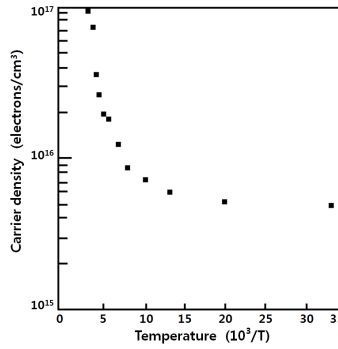


Fig. 12 Temperature dependence of carrier density for CaAl_2Se_4 :Co single crystal thin films

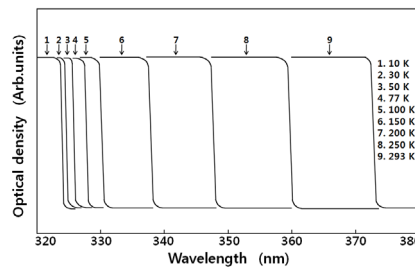


Fig. 13 Optical absorption spectra according to temperature variation of CaAl_2Se_4 :Co single crystal thin film

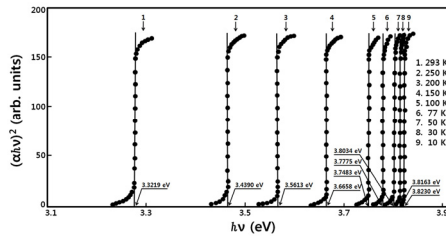


Fig. 14 Relation between the incident photons energy $h\nu$ and $(\alpha h\nu)^2$ in the CaAl_2Se_4 single crystal thin films

Table 2 Peaks of optical absorption spectra according to temperature variation of single crystal CaAl_2Se_4 :Co thin film

Temp.(K)	Wavelength(nm)	Energy(eV)
293	373.2	3.3219
250	360.5	3.4390
200	348.1	3.5613
150	338.2	3.6658
100	330.8	3.7483
77	328.2	3.7775
50	326.0	3.8034
30	324.9	3.8163
10	324.3	3.8230

Fig. 15는 CaAl₂Se₄: Co 단결정 박막의 흡수 곡선에 의한 direct band gap의 온도 의존성을 나타내고 있다. Direct band gap의 온도 의존성은 Varshni 식¹⁴⁾

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

을 잘 만족하고 있다. 여기서, $E_g(0)$ 은 0K에서의 에너지 갭, α 와 β 는 상수이며, $E_g(0)$ 는 3.8239 eV이고 α 는 4.9823×10^{-3} eV/K, β 는 559 K이다.

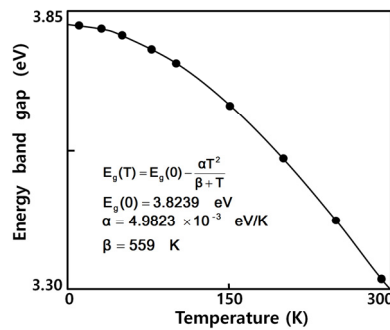


Fig. 15 Temperature dependence of energy gap in CaAl₂Se₄ single crystal thin films (The solid line represents the fit to the Varshni equation)

3.6 p-Si/n-CaAl₂Se₄: Co 이종 접합 태양 전지의 효율 및 특성

p-Si/n-CaAl₂Se₄: Co 이종 접합 태양 전지의 Spectra response 제작된 p-Si/n-CaAl₂Se₄: Co 이종 접합 태양 전지에 80 mW/cm²의 tungsten halogen lamp 백색광을 광원으로 monochromator의 300~1300 nm 영역까지 단색광을 조사하면서 Fig. 16과 같은 spectra response를 측정하였다. p-Si/n-CaAl₂Se₄ 이종 접합 태양 전지의 spectra response는 300 nm에서부터 증가하기 시작하여 1300 nm에서 감소하는 비교적 넓은 광 영역을 가졌으며 파장이 381.3 nm에서 민감한 반응이 나타났다. 이와 같은 비교적 넓은 광 영역은 CaAl₂Se₄ 층에 빛이 통과하여 Si

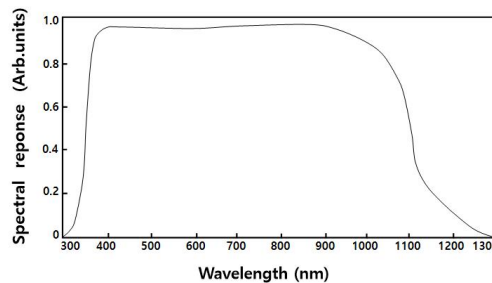


Fig. 16 Spectra response of p-Si/n-CaAl₂Se₄: Co heterojunction solar cell

층에 도달되었음을 알 수 있었다. 전반적으로 spectrum peak는 $\text{CaAl}_2\text{Se}_4:\text{Co}$ 의 peak보다 장파장 쪽으로 옮겨 갔으며, 918 nm 이상에서 감소하였는데 이런 현상은 Si 층의 흡수단에 가까워지기 때문에 일어나는 현상으로 생각된다.

3.7 p-Si/n- $\text{CaAl}_2\text{Se}_4:\text{Co}$ 이중 접합 태양전지의 J-V 특성, fill factor 및 효율

높은 효율의 태양전지는 좋은 다이오드 특성을 가질 때에만 가능하다. 즉 좋은 J-V 특성을 보여야 한다. 또한 빛을 쬐여 주었을 때, J-V 곡선이 만드는 특성 곡선이 에너지 전환 효율뿐만 아니라 fill factor를 좌우하므로 매우 중요한 측정 중의 하나이다. 아울러 J-V 특성의 조사는 태양전지의 에너지 띠 구조를 짐작할 수 있게 해준다. 최적 성장 조건하에서 p-Si/n- $\text{CaAl}_2\text{Se}_4:\text{Co}$ 이중 접합 태양전지를 제작하여 태양전지에 tungsten lamp에서 나온 80 mW/cm^2 광을 조사시켜 측정한 J-V 특성 곡선은 Fig. 17과 같다.

Fig. 17에서 보는바와 같이 개방전압(V_{oc})은 0.49 V, 단락 전류 밀도(J_{sc})는 28.9 mA/cm^2 이었다. Fig. 18의 J-V 특성 곡선으로부터 출력 특성인 최대 출력점에서 전압(V_{mp})은 0.42 V, 전류밀도(J_{mp})는 25.3 mA/cm^2 이고 이때 fill factor는 $FF = J_{mp}V_{mp} / J_{sc}V_{oc}$ 에 의해서 0.75이며 태양전지 전력 변환 효율은 $\eta = J_{mp}V_{mp} / P_{in}$ 에 의해서 9.96%였다. 제작된 태양전지는 시일이 경과되면 태양 복사열에 의해 태양전지가 손상되어 수명이 급격히 감소하므로 공기의 접촉과 복사열을 방지할 수 있는 보호막(MgF)이 필요하다.

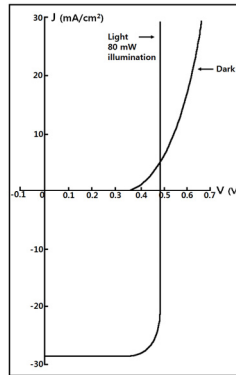


Fig. 17 J-V characteristics of p-Si/n- $\text{CaAl}_2\text{Se}_4:\text{Co}$ heterojunction solar cell

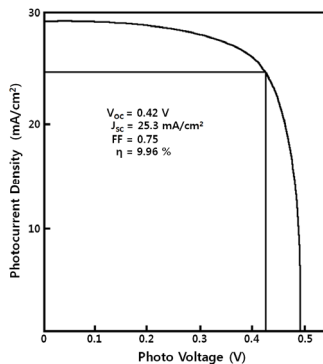


Fig. 18 Maximum J-V characteristics of p-Si/n- $\text{CaAl}_2\text{Se}_4:\text{Co}$ heterojunction solar cell

3.8 p-Si/n-CaAl₂Se₄: Co 이종 접합 태양 전지의 에너지 모델

Fig. 19(a)는 Si와CaAl₂Se₄의 접합 전 에너지띠 모델을 나타내고 있고, Fig. 19(b)는 접합후의 평형상태의 에너지 띠모형을 나타내고 있다. Fig. 19(b)에서 보는 바와 같이 CaAl₂Se₄:Co의 진공 준위는 4.30 eV, 에너지 띠간격은 3.32 eV이고 Si는 진공 준위는 4.10 eV, 에너지 띠간격은 1.10 eV이며, Si와 CaAl₂Se₄: Co의 가전자대 에너지가 0.48 eV¹⁵⁾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(2)에 의해서 구하면 전도대와 페르미 준위사이의 에너지 $\Delta n = 0.12$ eV이고, 가전자대와 페르미 준위 사이의 에너지 $\Delta p = 0.13$ eV이다. 접합 전위¹⁶⁾는

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

로 주어지며 이식에 의해 구한 접합 전위는 0.47 eV이다.

4. 결론

- (1) 합성된 CaAl₂Se₄: Co 단결정의 결정구조는 orthorhombic 이며, 격자상수 $a_0=6.3252$ Å $b_0=10.4713$ Å $c_0=10.5271$ Å였다. CaAl₂Se₄ 단결정 박막의 X-선 회절 측정 결과, CaAl₂Se₄ 박막은 (004)면으로 성장된 단결정 박막임을 알 수 있었다. CaAl₂Se₄ 단결정 박막의 최적성장조건은 이중 결정 X-선 요동곡선(DCRC)의 반치폭(FWHM) 값이 117 arcsec로 가장 작은 기판의 온도가 440°C, 증발원의 온도가 600°C일 때였다.
- (2) CaAl₂Se₄ 단결정 박막의 Hall 효과를 Van der Pauw 방법으로 측정한 결과 상온에서 운반자 농도는 $9.98 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, 이동도는 $296 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 였다. 또한 Hall 계수가 음의 값이어서 성장된 단결정 박막은 n형 반도체임을 알 수 있었다.

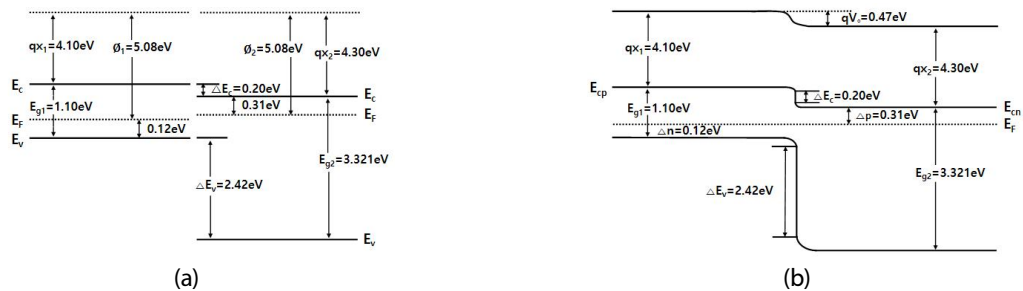


Fig. 19 Schematic diagram of p-Si/n-CaAl₂Se₄ heterojunction solar cell energy level (a) before junction (b) after junction

- (3) 광흡수 spectra로부터 구한 에너지 띠 갭 $E_g(T)$ 는 Varshni equation의 $E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta}$ 에
 서 $E_g(0)=3.8239$ eV, $\alpha = 4.9823 \times 10^{-3}$ eV/K, $\beta = 559$ K임을 확인하였다.
- (4) 수광 면적이 1 cm^2 이 되도록 만든 이중 접합 태양 전지에 수직하게 80 mW의 광원을 조사하여 개방 전압
 (V_{oc})는 0.42 V, 단락 전류 밀도(J_{sc})는 25.3 mA/cm^2 , fill factor는 0.75를 얻어 전력 변환 효율은 9.96%
 였다.

REFERENCES

1. Kim, W. T., Kim, H. G., and Kim, Y. G., Raman Scattering in Novel CaAl_2Se_4 Crystal, *Physical Review B*, Vol. 38, No. 14, pp. 9469-9473, 1988.
2. Park, H. L., Kim, W. T., Kim, H. G., Kim, C. D. and Kim, H. N., Photoacoustic Spectra of CaAl_2Se_4 , *Solid State Communications*, Vol. 72, No. 9, pp. 905-907, 1989.
3. Kim, H. G. and Kim, W. T., Electronic Properties of CaAl_2Se_4 -based Heterojunction Solar Cells, *Journal of the Korean Physical Society*, Vol. 26, No. 4, pp.429-432, 1993.
4. Oh, S. K., Song, H. J., Kim, W. T., Kim, H. G., Lee, C. I., Park, T. Y., Jin, M. S., and Kim, C. D., Impurity optical absorption of Co_2^{+} -doped MgAl_2Se_4 and CaAl_2Se_4 single crystals, *Semicond. Sci. Technol.* Vol. 15, pp. 108-111, 2000.
5. Klee, W., Schafer. Z. and Naturforsch., B., *Anorg. Chem., Org. Chem.* Vol. 33, p. 829, 1978.
6. Khan, A., Abreu, N., Gonzalez, L., Gomez, O., Arcia, N., Aguilera, and D., Transfino, S., *J. Cryst. Growth*, Vol. 69, p. 241, 1984.
7. Filipowicz, J., Romeo, N., and Tarricone, L., Influence of γ -Irradiation on the Optical and Electrical Properties of CaAl_2Se_4 films, *Radiat. Phys. Chem.*, Vol. 50, No. 2, pp. 175-177, 1999.
8. Vaipolin, A. A., Nikolaev, Yu. A., Rud, V. Yu., and Terukov, E. I., Radiative Recombination in CaAl_2Se_4 Semiconductors 37, p. 432, 2003.
9. Hendia T. A. and Soliman, L. I., Optical Absorption Behavior of Evaporated CaAl_2Se_4 Thin Films, *Thin Solid Films* 261, pp. 322-327, 1955.
10. Hong, K. J., Jeong, T. S., and You, S. H., Structural and Optical of CuGaSe_2 Layers Grown by Hot Wall Epitaxy, *J. Crystal Growth*, Vol. 310, 2717-2723, 2008.
11. Cullity, B. D., *Elements of X - ray Diffractions*, Caddson - Wesley, chap.11, 1985.
12. Fujita, H., Electron Radition Damage in Cadmium-Selenide Crystal at Liquid-helium Temperature, *J. Phys. Soc.*, Vol. 20, p. 109, 1965.
13. You Sang-Ha, Hong Kawng-Joon, The Effect of Thering Annealing of Growth of CuGaSe_2 Single Crystal Thin Film for Solar Cell Application, *Journal of the Korean Solar Energy Society*, Vol. 23 No. 2, pp. 59-70, 2003.
14. Varshni, Y. P., Far-infrared optical absorption of Fe^{2+} in ZnSe , *Physica*. Vol. 34, p. 149, 1967.
15. Shimizu, K., Sturation Photo Conductivity in CaAl_2Se_4 , *J. Appl., Phys.* Vol. 4, p. 627, 1965.
16. Pallab Bhattacharya., *Semiconductor optoelectronic devices*, New Jersey, Prentice-Hall. Chap. 4, 1994.