이종기판에 형성된 Cu(InGa)Se_2 박막의 전기 · 광학적 특성

김석기*, 이정철, 강기환, 윤경훈, 박이준, 송진수
한국에너지기술연구소

Electrical and Optical Properties of Cu(InGa)Se_2 Thin Films Prepared on Difference Substrates

S.K. Kim*, J.C. Lee, K.H. Kang, K.H Yoon, I.J. Park, J. Song
Korea Institute of Energy Research

ABSTRACT Cu(InGa)Se_2(CIGS) thin film absorbers with various Cu/(In+Ga) atomic ratios were prepared by a three-stage process using a co-evaporation appartus. The effect of Na on the structural and electrical properties of CIGS films were studied and their effects on the CIGS/Mo thin film solar cells were investigated. Soda-lime glass and Corning glass were used as substrates to compare the effect of Na diffusion into CIGS film. The resistivity of CIGS films was not changed in the Cu-poor region due to diffusion of Na from soda-lime glass but was mainly determined by the surface resitivity controlled by excess Na.

1. 서 론

$CuInSe_2$ 박막은 직접천이형 반도체로써 에너지밴드갭이 1.0eV로 넓고 광특성이 우수하며 열적으로 안정으로 열경화현상이 크게 나타나지 않는다. 그러므로 CdS와의 이종접합 태양전지에서의 광흡수층 물질로서 효용성으로 광범위하게 연구되고 있다. 또한 기존의 Si계 태양전지가 상용전원과의 가격경쟁력의 한계점을 갖고 있어 이를 극복하기 위한 대체형 박막 태양전지의 물질로 CIS계 광흡수층 물질을 이용한 박막형 태양전지가 선진국인 미국,일본등을 중심으로 집중적인 연구개발이 이루어지고 있다[1].

또한 최근 보고에 의하면 Cu(InGa)Se_2 박막 태양전지의 기판으로 가격이 저렴하면서 대면적의 태양전지 제조시의 잇점 때문에 Na가 함유된 sodalime glass가 주로 사용되고 있다. 이는 sodalime glass내에 함유된 Na이 태양전지의 형성시 가장 중요한 요소인 소수캐리어의 수명 향상과 확산길이의 증가를 얻을 수 있고, 박막의 전기적특성을 향상시킨다고 보고되고 있다.

본 연구에서는 광흡수층 박막인 Cu(InGa)Se_2 박막을 three-stage process 방법으로 제조하여, 기판에 따른 전기 · 광학특성 및 조성분포를 관찰하고, 특히, 기판이 갖고 있는 Na 함량이 Cu(InGa)Se_2 박막의 전기 · 광학특성에 어떠한 영향을 미치는가를 고찰해 보고자 한다.

2. 실험방법 및 측정

기판으로는 5x5cm^2의 Corning glass와 sodalime glass을 사용하였다. 본 연구에 사용된 광흡수층의 제조방법은 1단계에서 In, Ga과 Se을 증착하고, 온도를 상승시킨후 2단계에서 Cu와 Se을 증착하고 마지막으로 3단계에서 In, Ga과 Se을 증착하여 최종적으로 Cu(InGa)Se_2 박막을 제조하는 three-stage process 법을 이용하였다.

박막의 미세형상과 결정구조는 각각 SEM과 XRD를 사용하였다. 박막의 전기적 특성은 Van der Pauw법을 이용하였으며, 광투과도는 UV 3101PC를 사용하여 300~2000nm영역에서 측정하였다. 박막의 조성분포는 XPS와 SIMS를 이용하여 depth profile에 따른 농도분포를 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

Ga/(In+Ga)의 비를 0.5정도로 고정시키고 Cu/(In+Ga)비의 변화에 따른 CIGS박막의 표면 및 단면사진을 그림 1에 나타내었다. 이 결과 Cu-rich로 진행함에 따라 CIGS박막은 1.0-1.5㎛정도의 큰 결정립을 가지며 결정립사이에 커다란 void를 보이고 있다. 이것은 Cu(InGa)Se_2 박막 제조시 500℃이상의 고온공정중에 형성되는 Cu_2Se상이 520℃에서 액상소결을 하여 커다란 결정립이 형성된 것으로 판단된다. 또한 Cu/(In+Ga)조성비가 점차적으로 감소함에 따라 결정립사이에 커다란 void는 나타나지 않았으나, 결정립의 크기가 감소하면서 치밀한 표면 형상으로 변화되었다. 결정립의 크기나 형상은 sodalime glass나 corning glass에서 거의 비슷한 결과를 나타내었다.

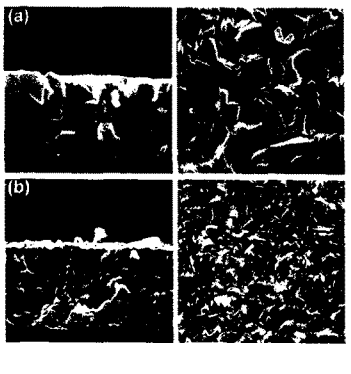

Fig. 1 SEM morphologies of CIGS films at various Cu/(In+Ga) ratio, (a) 1.20, (b) 0.71.

그림 2는 Cu/(In+Ga)비의 변화에 따른 광투과율을 보여주고 있다. $CuInSe_2$ 박막에서와 같이 Cu 함량의 증가에 따라 장파장 영역에서 광투과도가 감소함을 알 수 있다.이는 Cu 원소가 금속성의 물질로 산란현상을 초래하기 때문으로 사료된다. 또한, Cu양의 증가에 따라 흡수단 영역에서 약간의 에너지 밴드갭 감소를 보이고 있는데이는 박막제조시 3rd 공정에서 표면에 형성되기 쉬운 In-rich의 OVC (Ordered Vacancy Compound)상에 의한 결정립의 크기 감소에 의한 것으로 사료된다.

Na에 대한 전기비저항값의 변화를 알아보기 위해서 sodalime glass와 Corning glass 기판에

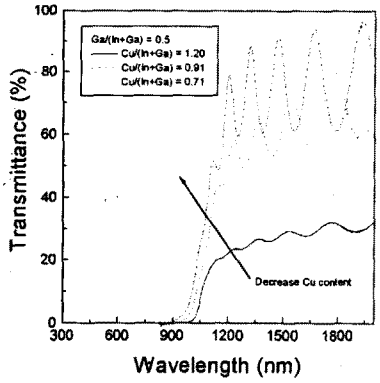

Fig. 2. Transmittance of CIGS films at various Cu/(In+Ga) ratio.

Cu/(In+Ga) 조성비를 변화시키면서 제조된 박막의 측정 결과를 그림 3에 나타내었다. 그 결과 corning glass에 제조된 $Cu(InGa)Se_2$ 박막의 경우는 Cu함량의 감소함에 따라 Cu_2Se와 같은 2차상의 발생이 억제되어 전기비저항의 증가를 볼 수 있다. 그러나, sodalime glass를 사용한 경우는 Cu/(In+Ga)비의 변화에 관계없이 $10^2\Omega \cdot cm$이하로 낮은 전기비저항값을 보였다.

또한 Sodium의 함량을 거의 함유하고 있지 않는 Corning glass에 증착된 박막의 경우 Cu 함량이 낮은 영역에서 낮은 전하농도를 나타내었으나, sodium이 함유된 sodalime glass에 제조된 경우 전기비저항의 결과에서 나타내는 경향과 유사한 형태의 전하농도 분포 형태가 가능하였다.

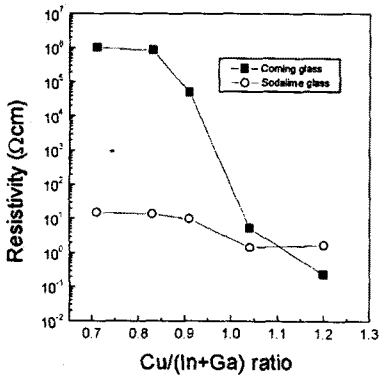

Fig. 3 Resistivity of CIGS films as a function of Cu/(In+Ga) ratio.

표면에 축적되는 Na의 농도분포를 확인하기 위하여 XPS depth profile을 그림 4에 나타내었다. 그림에서와 같이 Cu/(In+Ga)의 함량이 0.91에서 가장 높은 Na농도를 보여주고 있으며, Cu-rich에서 가장 낮은 농도를 보여주고 있다. 또한 Na의 축적은 표면의 국소부분에서만 이루어짐을 볼 수 있는데, 이는 Na가 결정립의 계면을 통해서 확산된다는 보고 결과를 뒷받침해주고 있다. 또한 Cu-poor CIGS박막의 경우 Na1s peak위치가 전하 charging으로 인해 낮은 binding energy로 shift됨을 알 수 있다

그림 5는 sodalime glass기판에 제조된 경우의 Cu/(In+Ga)조성비에 따른 X-선 회절 무늬를 보여주고 있다. Cu-rich와 Cu-poor의 CIGS박막은 낮은 강

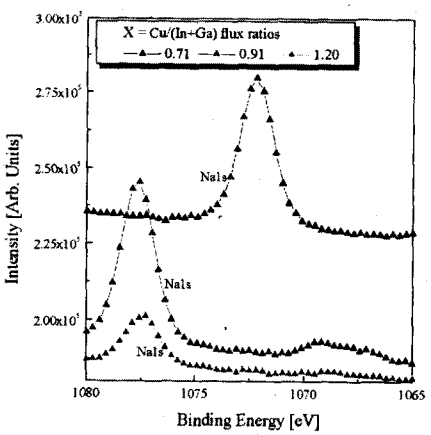

Fig. 4 Na1s core level spectra along the sputter depth in the CIGS film at various Cu/(In+Ga) ratio.

도를 가지나, 조성비가 거의 일치하는 CIGS는 높은 강도를 보여주고 있다. 이는 Cu함량이 많고 적음에 따라서 결정립의 크기가 변화되는데, 이는 박막내의 포함될 수 있는 결함 확율의 증감의 원인으로 사료된다.

또한 Cu/(In+Ga)비가 0.91인 경우 sodalime glass에 증착시 (112) peak의 강도가 (220)에 비하여 상대적으로 증가함을 알 수 있다. 이는 sodium이 (112) 우선 배향성을 향상시킨다는 보고 결과와 일치하고 있다[4]

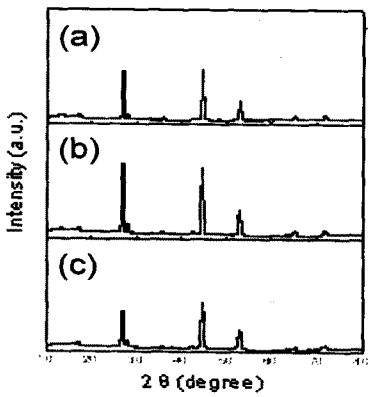

Fig. 5 XRD patterns of CIGS films at various Cu/(In+Ga) ratio. (a) 1.20, (b) 0.91,(c) 0.71

그림 6은 2θ가 35~41° 사이에서 측정된 CIGS박막의 XRD 회절무늬를 보여주고 있다. Cu-rich CIGS박막에서는 기판에 관계없이 38° 부근에 peak이 존재하지 않으나, sodalime glass의 경우 Cu-poor로 진행함에 따라 작은 peak이 형성되었다. 이는 CIGS박막에서는 존재하지 않는 peak이나, 1가인 Na에 의하여 $Cu(InGa)Se_2$와 $Na(InGa)Se_2$가 triangle의 tie line에 존재할 경우 형성되는 $Cu_uNa_v(In,Ga)_wSe_2$상으로 I, III, VI족의 조성비가 1:1:2로써 $CuInSe_2$와 같은 조성비를 가진다. 그러나, Cu, In, Se만으로 생각시 1:3:5의 비로써 OVC상의 조성비를 가지는 상으로 형성되게 된다. 이때문에 Na은 각 조성비로는 OVC상이나, 실제 XRD회절패턴에서는 OVC상의 형성을 억제하는 효과를 나타내는 것으로 사료된다.

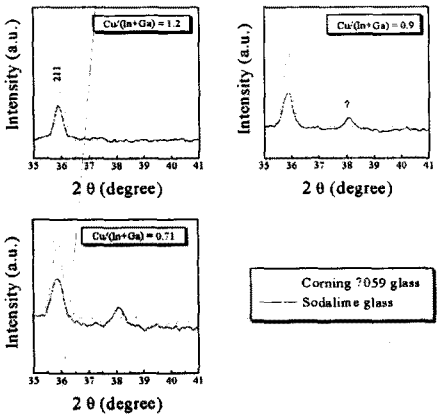

Fig. 6 XRD patterns of CIGS films at various Cu/(In+Ga) ratio in the range from 35 to 41

4. 결 론

Coevaporation 방법을 이용한 3단계의 공정을 통해서 sodalime glass와 corning glass의 이종 기판에 Cu/(In+Ga) 조성비를 변화시키면서 제조한 후 특성분석을 하였다.

(1) Cu-rich의 경우 Cu_2Se의 액상소결로 인해 결정립의 증가 및 빛의 산란으로 광투과율이 낮게 나타났으나, Cu-poor의 경우 표면에 형성되는 OVC상으로 인한 결정립의 감소로 광투과율의 증가를 보였다.

(2) Na의 전하역할로 sodalime glass의 경우 전기비저항값이($10^2\Omega \cdot cm$) 거의 일정한 값을 보였으나, corning glass는 Cu/(In+Ga)조성비에 따라 커다란 값의 변화를 보였다.

(3) Cu/(In+Ga)비가 0.91일때 corning glass는 우선 배향성이 (220) peak으로 나타났으나, sodalime glass CIGS 박막의 기본 peak인 (112) 우선 배향성을 보였다. 이는 Na가 (112) 우선 배향성을 향상시킴을 의미한다.

(4) Sodalime glass 경우 Cu/(In+Ga)의 비가 0.91 이하에서 CIGS박막에서는 존재하지 않는 미지의 상이 38° 부근에서 형성되었다. 이는 1가인 Na에 의해 $CuInSe_2$와 $NaInSe_2$가 triangle의 tie line에 존재할 경우 형성 가능한 $Cu_wNa_x(In,Ga)_ySe_z$ 상으로 판단된다.

[참 고 문 헌]

[1]. K. W. Mitchell, C. Eberspacher, J. Ermer and D. Pier, Proc. 20th IEEE Photovoltaic Specialists' Conference, pp.1384, 1989.

[2]. M. Ruckh, D. Schmid, M. Kaiser, R. Schaffler, T. Walter, and H. W. Schock, 1st WCPEC, Hawaii, USA, pp.156. 1994.

[3]. D. Schmid, M. Ruckh, H. W. Schock, Solar Energy Materials and Solar Cells, 41/42, pp.281-294, 1996

[4]. M. Bodegard, J. Hedstrom, K. Granath, A. Rockett, and L. Stolt, 13th EC PVSEC, Nice, France, pp.2080,1995.