Se원소의 증발조건이 $Cu(InGa)Se_2$ 박막 태양전지 특성에 미치는 영향

Characterization of $Cu(InGa)Se_2$ Solar Cells with Se Evaporation Conditions

김석기, 이정철, 강기환, 윤경훈, 박이준, 송진수, 한상옥
(S. K. Kim, J. C. Lee, K. H. Kang, K. H. Yoon, I. J. Park, J. Song, S. O. Han)

Abstract

Polycrystalline Cu(In,Ga)Se2(CIGS) thin-films were grown by co-evaporation on a soda lime glass substrate. In this paper the effects of the Se evaporation temperature on the properties of CuIn0.75Ga0.25Se2 (CIGS) thin films. Structure, surface morphology and optical properties of CIGS thin films deposited at various Se evaporation temperatures have been investigated using a number of analysis techniques. X-ray diffraction (XRD) analysis shows that CIGS films exhibit a strong <112> preferred orientation. As expected, at higher Se evaporation temperatures the films displayed a lower degree of crystallinity. The <112> peak was also enhanced and other CIGS peaks appeared simultaneously. These results were supported by experimental work using scanning electron microscopy . When the Se evaporation temperature was increased, the average grain size also decresed together with a reduction Cu content. The Se evaporatopn temperature also had a significant influence on the transmission spectra. Increasing the Se evaporation temperature, the cell efficiency was improved dramatically to 11.75% with Voc = 556 mV, Jsc = 32.17 mA/cm2 and FF = 0.66. The Se evaporation temperature is an important parameter in thin film deposition regardless of the deposition technique being used to deposit thin films

Key Words : $Cu(In,Ga)Se_2$; Solar cells; Se evaporation

1. 서 론[1]

$Cu(InGa)Se_2$ 박막은 셀레늄(Se) 증기압 상태에서 제조되며, Se은 다른 원소에 비해 증기압이 현저히 낮고, 저온에서 증발이 용이한 물질이기 때문에 CIGS 박막 제조시 기타 원소에 비해 다량의 증발을 필요로 한다[1]. 본 절에서는 Se 이외의 기타 원소의 증발조건은 일정하게 유지하고 Se 원소의 증발온도만을 제어하였다. 따라서 Se 원소의 함량이 부족한 경우에는 표면에 Cu-Se 화합물인 $Cu_{2-x}Se$, Cu_2Se등의 결합구조를 이루는 결정상의 존재로 Cu-rich인 CIGS 박막이 형성되게 되고, Se 함량이 충분한 경우는 표면에 In-Se 화합물인 In_2Se와 같은 결정상이 존재하게 되어 In-rich의 CIGS 박막이 형성될 수 있다. 또한 CIGS 박막이 화학양론비에서 벗어난 조성편차는 비화학량론 Δs(non-stoichiometry), 비분자성Δm (non-molecularity)로 정의되며[2], Δm>0 일 때는 Cu_xSe의 초과로 전기비저항이 증가하고 전도성은 p-type을 보이며, Δs>0 일때는 Se vacancy의 존재로 Intrinsic이나 weakly n-type을 형성하게 된다. 결국 CIGS 박막은 Se의 증발온도에 따른 화학양론비의 변화로 p 또는 n-type의 전도성을 보일 수 있다. 실제적으로 CIGS 박막 태양전지를 광흡수층으로 사용하기 위해서는 p-type으로 제조되어야 한다. 따라서 본 연구에서는 Se 증발조건이 CIGS 박막 태양전지의 광특성에 어떠한 영향을 미치는가를 확인하고자 한다.

한국에너지기술연구원
(대전시 유성구 장동 71-2
Fax: 042-860-3739
E-mail : skkim@kier.re.kr

2. 실험 방법

박막 제조시 사용된 원재료는 구리(Cu), 인듐(In), 갈륨(Ga), 셀레늄(Se)으로 99.999%의 순도를 갖는 Cerac사 제품으로 3mm shot 형태이다. 각 원소의 증발은 급격한 온도상승이나 온도하강에 견디며 outgasing이 적은 PBN crucible과 탄탈륨(Tantalum) 열선으로 구성된 effusion cell이 사용되었고, 각 원소의 조성비는 각각의 effusion cell의 온도변화를 통해서 제어하였다. 박막제조는 3단계 공정(three-stage process)으로 제조되었으며, 1단계는 기판온도를 350℃까지 상승시킨 후 In, Ga 및 Se을 증착하고, 기판온도를 550℃까지 상승시킨다. 그 후 2단계에서는 Cu와 Se을 증착하여 결정립이 커다란 $Cu(InGa)Se_2$ 박막을 제조한다. 마지막 3단계에서는 기판온도 550 ℃로 유지하면서 1단계와 마찬가지로 In, Ga 및 Se을 재증발시켜 조성비에 따른 $Cu(In_{1-x}Ga_x)Se_2$ 박막을 제조하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 Se 증발온도의 변화에 따른 CIGS 박막의 표면 및 단면형상을 나타낸 것이다. 표면형상의 경우 Se 원소의 증발온도가 증가함에 따라 표면 요철이 완화됨을 볼 수 있다. Se은 박막제조시 In-Se와의 이원화합물를 형성하여 In 손실의 억제시키고 표면에 부족하기 쉬운 Se의 충분한 공급을 통해 Cu2Se등의 이차상 형성을 억제하는 역할을 하는 것으로 알려져 있다. 따라서 Se 증발온도가 낮은 경우에는 CIGS 박막내부에서의 In-Se의 손실 및 표면에서의 Se vacancy의 형성으로 Cu_2Se등의 결정이 존재하는 것으로 판단된다. 그러나 Se 증발온도가 증가함에 따라 표면에 부족하기 쉬운 Se의 충분한 공급과 이로 인한 Cu_2Se의 표면에서의 생성을 억제시켜, 표면요철의 감소는 물론 평탄한 결정립을 갖는 것으로 보여진다. 하지만 340℃의 Se 증발온도에서는 오히려 결정립의 크기가 급격히 감소함을 볼 수 있다. 또한 Se 원소는 유독성물질이기 때문에 CIGS 박막 제조시 가능한 최소한의 증발조건에서 박막을 제조하는 것이 환경적인 측면에서 바람직할 것으로 여겨진다.

그림 2는 Se 원소의 증발온도에 따라 제조된 $Cu(InGa)Se_2$ 박막의 X-선 회절무늬 분석결과를 나타낸 것이다. Se 원소의 증발온도의 증가에 따라 X-선 회절피크의 커다란 차이는 없으나, Se 증발온도가 증가함에 따라 우선 방향성 피크인 (112)면의 결

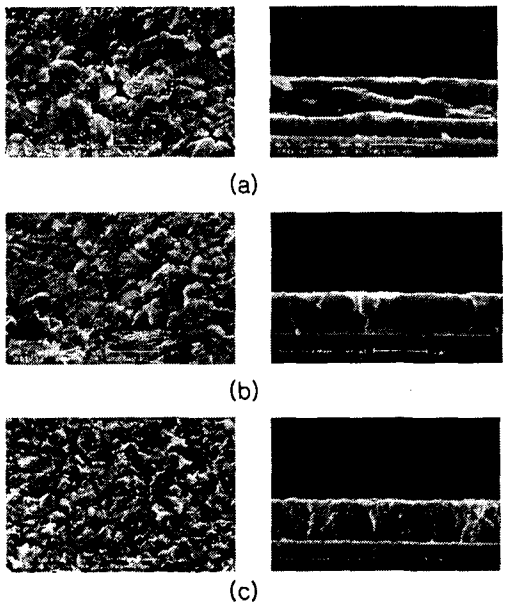

그림 1. Se 증발온도에 따른 SEM 형상
Fig. 1. Surface and cross-section morphology with Se source temperatures (a) 260℃, (b)300℃, (c) 340℃

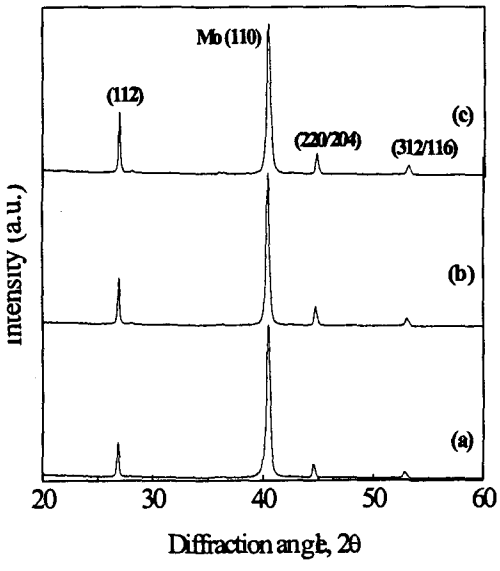

그림 2. Se 증발온도에 따른 X-선 회절패턴
Fig. 2. XRD patterns of CIGS films with Se source temperature (a) 260℃, (b) 300℃ (c) 340℃

정성이 약간 감소됨을 볼 수 있다. Se 원소의 증발 온도가 낮을 때는 CIGS 박막내부로의 충분한 Se 침투가 어려워져 Cu 함량비가 증가하고 이로 인해 박막의 표면에 Cu_2Se등 같은 2차상이 형성될 가능성이 높아지는 것으로 판단된다. 그러나 Se 증발온도를 높이면, 박막 내부로의 충분한 Se 공급으로 In-Se 등의 이원화합물의 이탈이 억제됨으로써 상대적으로 Cu 함량이 감소하게 되어 박막 표면에서의 Cu를 기본으로 하는 이원화합물은 사라지게 된다. 결국 CIGS 박막의 조성비는 Se 증발조건에 영향을 미치게 된다.

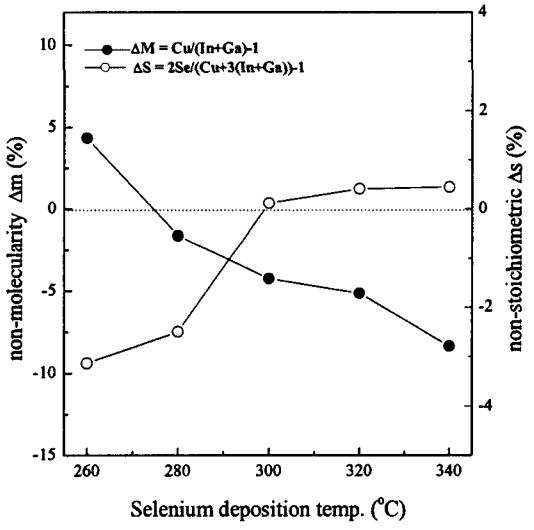

그림 3. Se 증발온도에 따른 화학양론 조성비 변화
Fig. 3. Non-molecularity and non-stoichiometry of CIGS films with Se source temperatures

그림 3은 Se 증발온도에 따른 CIGS 박막의 비분자성(Δm)과 비화학량론 (Δs)를 나타낸 것이다. 조성분석은 EDX 분석치와 비교된 결과이다. Δm (non-molecularity)과 비화학량론 Δs에서 Δm이 음(-)의 영역에 존재하면 Cu_xSe의 초과로 Cu함량이 많은 박막을 형성하고, 양(+)의 영역에서는Δm(non-molecularity)과 비화학량론 Δs에서 Δm이 음(-)의 영역에 존재하면 Cu_xSe의 초과로 Cu함량이 많은 박막을 형성하고, 양(+)의 영역에서는 In함량이 초과되게 된다[2]. 또한 비화학양론비 Δs>0 의 조건은 metallic vacacncy(acceptor)가 존재로 p-type을 형성하고, Se vacancy가 존재하면 Intrinsic이나 weakly n-type을 형성하게 된다. 결과적으로 300℃이상의 Se의 증발온도에서 Δm과 Δs 모두 만족함으로 p-type의 CIGS 박막 제조가 가능하다. 하지만 Se은 중금속으로 분류됨으로 사용량의 최소화를 위해 최적의 증발온도를 가능한 낮게 설정하는 것이 바람직할 것으로 사료된다.

그림 4는 Se 증발온도에 따른 CIGS 박막의 광투과율을 나타낸 것이다. Se 증발온도의 증가에 따른 Cu 함량의 감소로 투과율이 증가와 흡수단 부근에서의 약간의 에너지 밴드갭의 변화를 볼 수 있다.

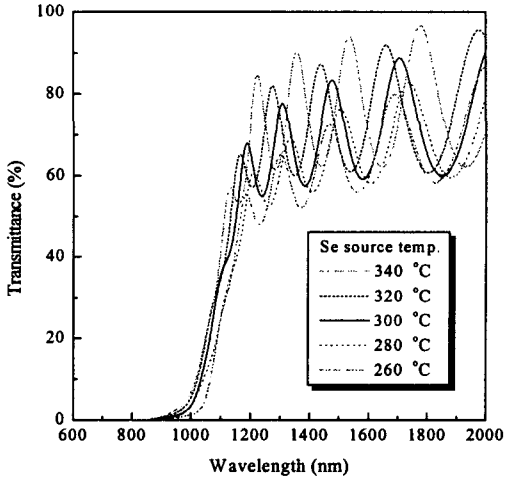

그림 4. Se 증발온도에 따른 CIGS 박막의 광투과도
Fig. 4. Transmittance spectra of CIGS films with Se source temperatures

그림 5는 Se 증발온도에 따른 CIGS 박막 태양전지의 광전특성을 나타낸 것이다. Se 증발온도의 증가에 따라 개방전압(Open-circuit Voltage, Voc), 단락전류(Short-circuit Current, Jsc), 충실도(Fill Factor, FF)등의 증가로 광변환효율(η)이 증가함을 볼 수 있다. 280 ℃이하의 Se 증발온도에 따른 광전변수의 감소는 그림 3에서 설명된바와 같이 Δm 과 Δs에서 Δm이 음의 영역에 존재로 인한 Cu-rich 박막의 형성으로 인한 접합특성의 악화로 인한 것이다. 또한 340℃의 경우는 Se 함량비의 증가로 인한 In-rich 박막의 형성으로 화학양론 조성비에서 벗어남으로 인해 결정립의 크기가 감소하였기 때문이다. [2]. 또한 비화학양론비 Δs>0 의 조건은 metallic vacacncy(acceptor)가 존재로 p-type을 형성하고, Se vacancy가 존재하면v n-type의 전도성을 보였기 때

문으로 판단된다.

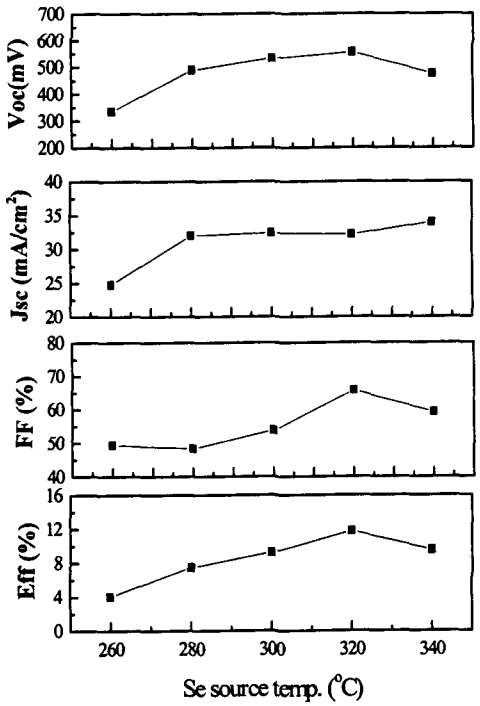

그림 5. Se 증발온도에 따른 태양전지 광전특성
Fig. 5. Cell parameters of CIGS solar cell with Se source temperature

4. 결 론

Se 증발온도가 미세구조와 결정성 및 광전특성에 영향을 주었다. 특히 Se 증발온도가 낮은 경우 CIGS 박막의 표면에 In-rich의 박막이 형성되었으며, Se 온도가 높을 경우에는 Cu-rich에서 보이는 Cu_2Se등의 이차상이 표면에 형성됨을 미세 형상으로 확인하였다. 또한 Se 온도의 증가는 태양전지의 전도성의 변화에 영향을 주었다. 따라서 충분한 Se의 공급과 전도성에 영향을 미치지 않는 300℃이상의 Se 증발온도가 고효율 CIGS 박막 태양전지의 제조에 적절한 증발온도임이 확인되었다.

참고 문헌

[1] K. Zweibel, R. Michell and A. Hermann, "Polycrystalline Thin Film Solar Cells", Proc. 18th IEEE Photovoltaic Specialists Conf., pp. 1393-1398, 1985.

[2] M. Casteleyn et al, "Growth Studies of $CuInSe_2$ Using Cu-Se Fluxe", Proc. 24th *IEEE PVSC*, pp.230-233, 1994.

[3] T. Negami, M. Nishitani, T. Wada, and T, Hirao, "Preparation of $CuInSe_2$ Films on CdS Films for Photovoltaic Applications", Pro. 11th European Photovoltaic Solar Energy Conf., pp. 783-786, 1992.