

PN 접합면의 증착조건에 따른 Cu(In, Ga)Se₂ 박막 태양전지 특성

김석기, 이정철, 강기환, 윤경훈, 박이준, 송진수, 한상욱*
한국에너지기술연구원, 충남대학교*

Characteristics of Cu(In, Ga)Se₂ Thin Film Solar Cells with Deposition Conditions of PN Junction Interface

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

Abstract

Photovoltaics is considered as one of the most promising new energy technology, because its energy source is omni present, pollution-free and inexhaustive. It is agreed that these solar cells must be thin film type because thin film process is cost-eficive in the fact that it uses much less raw materials and can be continuous. The defect chalcopyrite material CuIn₃Se₅ has been identified as playing an essential role in efficient photovoltaic action in CuInSe₂-based devicesm It has been reported to be of n-type conductivity, forming a p-n junction with its p-type counterpart CuInSe₂. Because the most efficient cells consist of the Cu(In,Ga)Se₂ quaternary, knowledge of some physical properties of the Ga-containing defect chalcopyrite Cu(In,Ga)₃Se₅ may help us better understand the junction phenomena in such devices.

Key Words : Cu(In,Ga)Se₂; Solar cells; OVC

1. 서 론

Cu(In,Ga)Se₂(CIGS)계 화합물 태양전지는 직접 천이형 반도체로서 광 흡수계수가 높고($\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$), 열에 대한 안정성으로 열 경화현상을 거의 보이지 않는 물질로 알려져 있다. CIS계 태양전지는 CdS, In계 또는 Zn계 완충층과 이종접합을 형성하는 태양 전지로, 지상 전원용 광흡수층 재료로서의 연구가 활발히 추진되다[1]. CIS계 박막 태양전지는 동시증 발에 의한 3단계 공정으로 제조되며, 그림 1에서 2단계까지 형성된 Cu-rich CIGS 박막은 3단계에서 In,Ga 과 Se를 공급함으로 인해 표면에 In-rich인 CIGS 박막을 형성시키게 된다. 이때 3단계에서 형성된 In,Ga-selenide 박막은 n-type의 전기적 특성을 보이게 되며, 구조적으로 p-CIS/n-OVC/n-CdS의 형태를 구성하게 된다. 표면에 형성된 In,Ga-selenide 막이 형성된 CIGS 박막의 Cu:(In,Ga):Se의 조성비는 1:3:5, 2:4:7, 1:5:8로서 황동광(chalcopyrite)물질에서 보이는 1:1:2의 결정구조와 다른 결합 황동광

(defect chalcopyrite)구조를 갖지는데, 이를 ordered vacancy compound(OVC)라 부르고 있다[2]. 빈자리(vacancy)가 Cu인 경우 acceptor로, Se일때는 donor로 작용하여 그 농도에 따라 Cu(In,Ga)₃Se₅의 전도성이 변하게 된다. 따라서 기존의 p-n 이종접합(hetrojunction)이 아니라, p-n 접합면에 n-OVC 즉 sandwich 형태의 함몰 동종접합(buried homojunction)을 삽입함으로써 접합면의 결함을 최소화함으로써 계면 안정화를 구현할 수 있다. 또한 계면 성장조건과 같은 박막특성은 태양전지 광특성에 직접적인 영향을 미치게 된다[3].

본 논문에서는 3단계 공정에 의해 CIGS 박막을 제조하였으며, 3단계 증착시 (In,Ga)-selenide의 증발시간 조절을 통해 pn 접합면의 성장조건을 제어하였다. 최종적으로 Al/ZnO/CdS/OVC/Cu(InGa)Se₂/Mo/glass 태양전지를 제조하여 접합계면에 형성된 OVC 층의 성장조건이 전지특성에 미치는 영향을 고찰하였다.

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[그림 1], 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)Se₂ 박막을 제조한다. 마지막 3단계에서는 기판온도 550℃로 유지하면서 1단계와 마찬가지로 In, Ga 및 Se을 재증발시켰으며, 증발시간 2 - 10분으로 변화시키면서 Cu(In,Ga)Se₂ 박막을 제조하였다.

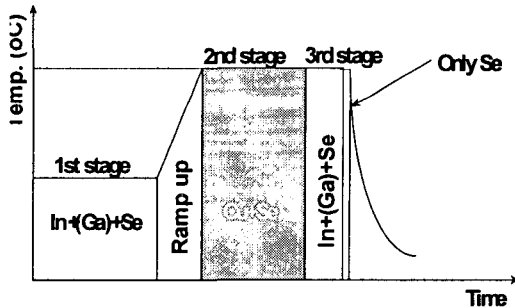


그림 1. 3단계 열이력 곡선.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 3단계 증착시간에 따른 CIGS 박막의 X-선 회절무늬 분석 결과이다. 증착시간이 2 min인 경우 일반적인 CIGS 박막에서 보이는 이차상이 없는 X-선 피크를 보였다. 그러나, 증착시간이 증가함에 따라 OVC 특성 피크인 (110), (202), (114) 면이 관찰되었으며[4], 피크의 강도도 점점 증가하였다. 흡수단의 edge에서는 OVC층과 화학양론 조성비를 가지는 CIGS 박막과의 광투과도의 중첩 현상으로 인하여 tailing이 심화되었다[5]. 또한 증착시간의 증가로 표면에 Cu-poor층을 증가시켰으며, 이는 Cu-Se

이차상의 감소를 초래함과 동시에 OVC 상을 형성하는 것으로 사료된다.

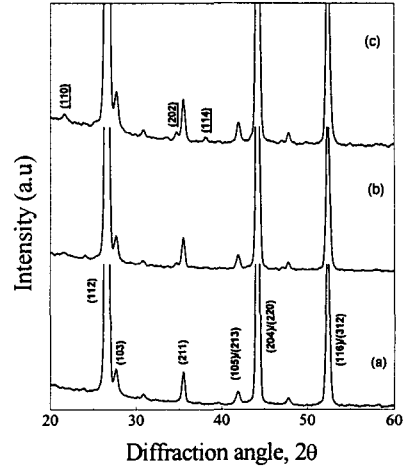


그림 2. 3단계 증착시간에 따른 X-선 회절패턴 (a) 2min, (b) 4min, (c) 8min.

그림 3은 3단계 증착시간에 따른 CIGS 박막의 광투과도 결과이다. 증착시간이 증가할수록 박막의 흡수단의 위치에서 tailing 심화는 InGa 함량 증가로 광금지대폭이 증가되어 흡수단이 단파장 영역으로 이동되었기 때문으로 판단된다.

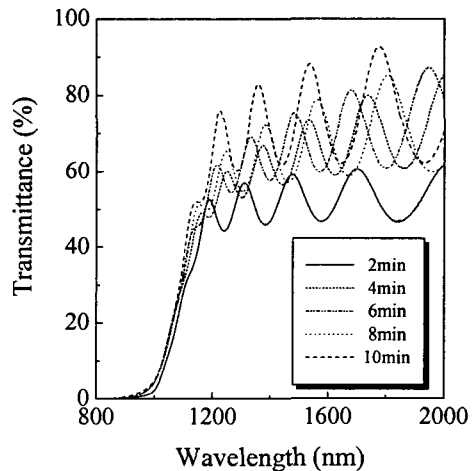


그림 3. 3단계의 증착시간에 따른 광투과도.

그림 4는 3단계 증착시간에 따른 CIGS 태양전지의 분광응답특성 측정 결과이다. 분광응답 특성은 증착시간이 2분인 경우 700~1000 nm 영역에서 낮은 값을 나타냈으나, 증발시간이 4분과 6분인 경우에는 개선된 값을 보였다. 장파장에서의 cut-off 파장은 광흡수층의 광금지대 폭에 의해 결정되는데, 광금지대폭은 박막조성이 기울기를 갖는 경우 접합면의 최소 Ga 함량에 의해 결정된다. 따라서 증착시간이 4분과 6분인 경우의 cut-off 파장은 2분보다 약간 장파장쪽으로 이동하였으며, 이는 최소 Ga 함량의 감소에 의한 광금지대폭의 감소에 의한 것으로 사료된다. 증착시간이 8분에 이르면, CIGS 박막표면의 높은 Ga 함량으로 인해 800~1000 nm 근처의 파장범위에서 분광응답특성은 감소하였다. 3단계의 증발시간을 조절하여 CIGS 표면의 Ga/(In+Ga)비를 적절한 수준으로 조절할 경우, 동종접합 태양전지를 제조할 수 있었으며 이로 인한 응답특성의 개선된 결과를 얻을 수 있었다. 또한 박막내 조성분포에서 최소의 Ga 조성은 장파장에서의 분광응답특성에 큰 영향을 주는 것을 확인할 수 있었다.

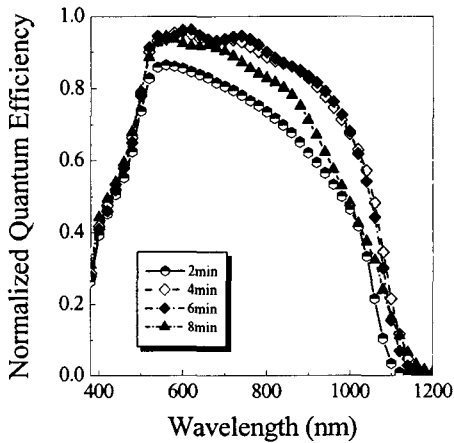


그림 4. 3단계 증착시간에 따른 분광응답특성.

그림 5는 3단계 증착시간에 따른 CIGS 태양전지의 직렬 및 병렬저항을 보여주고 있다. 직렬저항은 6분의 증발시간에서 가장 낮은 값을 보였으며, 증착시간이 8분에 이르면 $1 \Omega \cdot \text{cm}$ 이상으로 증가하였다. 태양전지의 직렬저항 증가는 충실도의 감소가 주된 원인으로 판단된다.

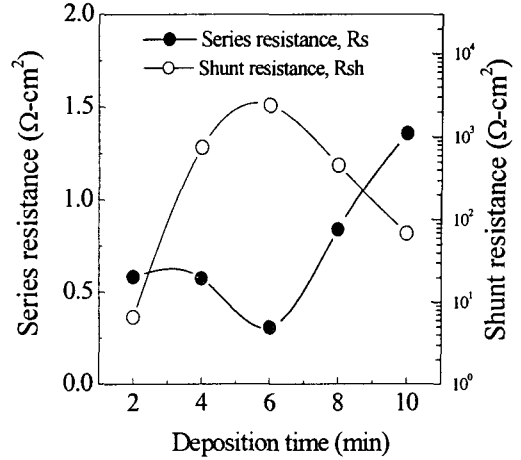


그림 5. 3단계 증착시간에 따른 직렬 및 병렬저항 특성.

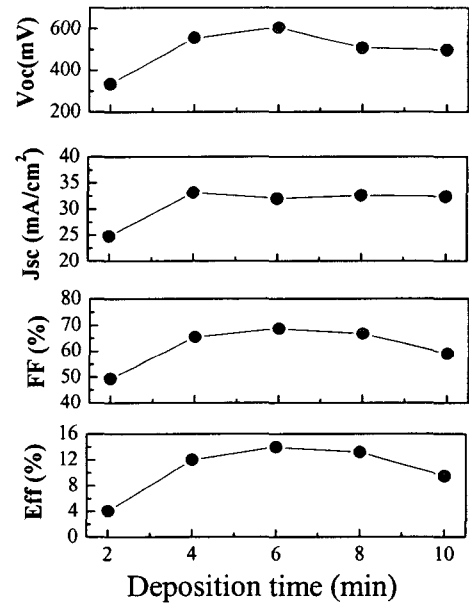


그림 6. 3단계 증착시간에 따른 태양전지의 광전특성.

그림 6은 3단계 증착시간에 따른 CIGS 태양전지의 광전특성 결과이다. 3단계 증착시간이 4분인 경

우 단락전류밀도는 최대치를 보이며, 개방전압은 6분에서 최대치를 보였다. 증착시간이 2분인 경우 개방전압, 단락전류밀도 및 충전율의 감소로 광 변환효율의 급격한 감소가 발생하였다.

cells", *Thin Solid Films*, Vol. 323, pp. 265-269, 1998.

4. 결 론

본 논문은 3단계 증착시간을 변화를 통해 계면조건을 변화시킴으로서 p-CIGS/n-CdS 계면특성 분석과 최적의 계면 안정화 조건을 도출하는데 목적을 두었다. 3단계 증착시간의 증가는 Cu-poor층의 두께를 증가시켜 박막 표면을 Cu 과잉층에서 In 과잉층으로 변화되었다. Cu 과잉층은 p-type의 형성과 Cu-Se의 이원화합물의 형성시켜 광특성이 낮게 나타났다. 하지만 증착시간이 6분인 경우 n-type 형성과 최고 효율을 보였는데, 이는 CdS/CIGS 박막 계면 안정화가 이루어졌기 때문으로 고려된다. 따라서 3단계 증착시간의 제어를 통한 계면 안정화 공정은 고효율 박막 태양전지를 제조하는데 있어 매우 중요한 공정 변수로 판단된다.

참고 문헌

- [1] J. R. Tuttle, M. A. Contrears, J. S. Ward, A. M. Garber, "The Performance of Cu(InGa)Se₂ Based Solar Cells in Conventional and Concentration Applications", Proc. 1996 Spring MRS Meeting, pp. 143-147, 1996. 4.
- [2] T. Negami, M. Nishitani, T. Wada, T. Hirao, "Preparation of CuInSe₂ Films on CdS for Photovoltaic Applications", 11th European PVSEC., pp. 783-786, 1992. 10.
- [3] J. Hedstrom and H. Ohlsen, "ZnO/CdS/Cu(InGa)Se₂ Thin Film Solar Cells with Improved Performance", IEEE 23rd PVSC., pp. 363-371, 1993. 5.
- [4] S. B. Zhang, S. H. Wei, A. Zunger, and H. Katayama, "Defects Physics of the CuInSe₂ Chalcopyrite Semiconductor, Phys. Rev. B 57, pp. 9642, 1998.
- [5] S. H. Kwon, B. T. Ahn, S. K. Kim. K. H. Yoon, and J. Song, "Growth of CuIn₃Se₅ layer on CuInSe₂ films and its effect on the photovoltaic properties of In₂Se₃/CuInSe₂ solar