

Cu계 I-III-VI₂ 화합물 박막 태양전지 연구

윤 재호, 안 세진, 김 석기, 이 정철 송 진수, 안 병태*, 윤 경훈

A Study on the Cu-based I-III-VI₂ Compound Thin Film Solar Cells

JaeHo Yun, SeJin Ahn, SeokKi Kim, JeongChul Lee, Jinsoo Song,
ByungTae Ahn*, KyungHoon Yoon

Key words : compound(화합물), Thin Film Solar Cells(박막태양전지)

Abstract : Cu계 I-III-VI₂ 화합물은 직접전이형 반도체로 광흡수계수가 매우 높아 박막형 태양전지 제조에 매우 유리하다. 또한 화학적으로 안정하며 Ga, Al 등을 첨가하면 에너지 금지대폭을 조절할 수 있어 Wide Bandgap 태양전지 및 탠덤구조 태양전지를 제조하기에도 용이하다. CuInSe₂(CIS) 물질에서 In을 20-30% 정도 치환한 Cu(In,Ga)Se₂(CIGS) 태양전지의 경우 19.5%의 세계 최고 효율을 보고하고 있으며 이는 다결정 실리콘 태양전지의 효율과 비슷한 수준이다. 본 연구에서는 동시 진공증발법을 이용하여 증착한 CIGS 박막 및 CuGaSe₂(CGS) 박막을 이용하여 태양전지를 제조하였다. 공정의 재현성 및 결정립계가 큰 광흡수층 제조를 위하여 실시간 기판 온도 모니터링 시스템을 도입하였으며 버퍼층으로는 용액성장한 CdS 박막을 사용하였다. SLG/Mo/CIGS(CGS)/CdS/ZnO/Al 구조의 태양전지를 제조하여 면적 0.5cm²에서 각각 15%(CIGS)와 7%(CGS)의 효율을 얻었다.

1. 서 론

CuInSe₂를 비롯한 Cu계 I-III-VI₂족 화합물 반도체는 직접전이형 에너지밴드갭을 가지고 있고, 광흡수계수가 1x10⁵ cm⁻¹ 로 반도체중에서 가장 높아두께 1~2 μm의 박막으로도 고효율의 태양전지 제조가 가능하고, 또한 장기적으로 전기광학적 안정성이 매우 우수하다. 미국의 NREL에서는 최근 CuInSe₂에서 In의 20~30%를 Ga으로 치환한 CIGS 태양전지를 제조하여 19.5%의 최고 효율을 보고 하였다.1) 이는 비정질 실리콘, CdTe 등 일부 실용화되어 있는 여타 박막 태양전지에 비해서도 높을 뿐만 아니라 기존의 다결정 실리콘 태양전지의 최고효율 19.8%에 근접하는 것이다. 따라서 현재 사용되고 있는 고가의 결정질실리콘 태양전지를 대체하여 태양광발전의 경제성을 획기적으로 향상시킬 수 있는 저가 고효율의 태양전지 재료로 부각되고 있다.

하지만 기존의 CIGS 태양전지의 경우 단일 접합만으로 태양전지를 구성하기 때문에 에너지 손실이 크다. 따라서 태양광에너지의 열손실을 줄이고 20% 이상의 효율을 얻기 위해서 여러 가지

밴드갭을 가진 태양전지를 적층하는 탠덤구조 태양전지가 연구되고 있다. 특히 Cu계 I-III-VI₂족 화합물 반도체는 조성의 변화 및 Al, S 등의 첨가만으로 광흡수층의 에너지 밴드갭을 변화시킬 수 있어 탠덤구조 태양전지 구현에 매우 적합하다.

본 연구에서는 단일접합 박막 태양전지로는 세계 최고 효율을 보고하고 있는 CIGS 와 탠덤구조 태양전지의 top-cell로 사용되는 wide-gap CGS 를 3단계 동시 진공증발법으로 증착하였다. 또한 버퍼층 및 전극을 형성하여 SLG/Mo/CIGS(CGS) /CdS/ZnO/Al 구조 태양전지를 제조하였다.

특히 CIGS와 CGS 광흡수층을 제조하는데 있어 실시간 기판온도 모니터링 시스템을 도입함으로써 결정립이 매우 큰 광흡수층을 얻었을 뿐만 아니라 실험의 재현성도 크게 향상되었다.

1) 태양전지 연구센터, 한국에너지기술연구원

E-mail : yunjh92@kier.re.kr

Tel : 042-860-3199 Fax : 042-860-3739

2) 신소재공학과, 한국과학기술원

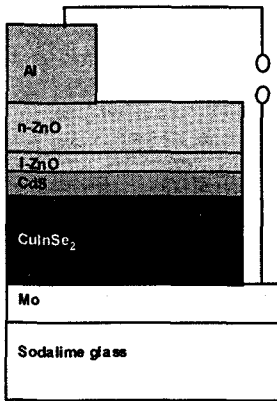
E-mail : btahn@kaist.ac.kr

Tel : 042-869-4220

2. 실험 방법

2.1 CIGS(CGSS) 태양전지 제조공정

그림 1은 CIGS 및 CGS 태양전지의 구조와 제조공정을 나타내고 있다. 일반적으로 기판은 soda-lime glass 기판을 사용하며 후면전극은 Mo를 사용하였다. Soda-lime glass는 연구 초기 coring glass에 비해 가격이 낮아서 채택되었으나 이후 기판으로부터의 Na 공급이 태양전지 효율 향상에 결정적인 역할은 한다는 것이 규명되었다. Mo는 유리기판과의 접착성과 낮은 비저항을 가지기 위해 저항이 높으면서 접착성이 좋은 것과 접착성은 저하되지만 저항이 낮은 층을 이용한 이중층 구조를 사용하였다.



Layer	Name	Thickness	Process
Al	Electrode	2 μm	E-beam evaporation
n-ZnO	TCO	0.5 μm	R.F magnetron sputtering
i-ZnO	Buffer	50 nm	R.F magnetron sputtering
CdS	Buffer	40-60 nm	Chemical bath deposition
CIGS/CGS	Absorber	2 μm	Thermal co-evaporation
Mo	Back electrode	1 μm	D.C magnetron sputtering

Fig. 1 Structure of Cu-based I-III-VI₂ compound semiconductor solar cells and fabrication process.

CIGS 혹은 CGS는 3단계 동시 진공증발법으로 제조하였다. 1단계에는 기판온도 350 $^{\circ}\text{C}$ 에서 In, Ga, Se를 증발시켜 전구체를 형성하였다. 2단계에서는 기판온도를 550 $^{\circ}\text{C}$ 이상으로 상승시켜 Cu와 Se를 공급해주었으며 마지막 3단계에서는 다시 In 및 Ga, Se를 공급하였다. (그림 2 참조)

태양전지의 광흡수층이 완성되면 그 후 용액 성장법으로 CdS 버퍼층을 형성하였고 투명전극으로는 ZnO를 사용한다. ZnO는 태양전지의 접합에서의 누설전류를 방지하기 위해 intrinsic ZnO/n-type ZnO 이중구조를 사용하였다.

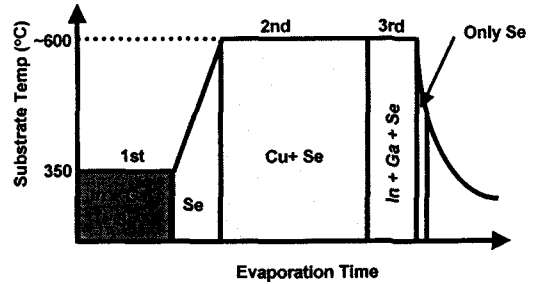


Fig. 2 Thermal-loop of three stage co-evaporation process.

2.2 실시간 기판온도 모니터링

3단계 동시 진공증발 공정 시 기판에서 일어나는 화학반응을 실시간으로 모니터링하기 위해서 기판온도를 실시간으로 측정하였다. 그림 3은 진공증발장치의 기판 히터 부분을 나타낸 그림이다. Thermocouple를 직접 기판에 접촉하는 방식으로 측정하였고 carbon plate에 기판을 밀착시킴으로써 열전도를 극대화 하였으며 고온에서의 기판 안정성을 향상시켰다.

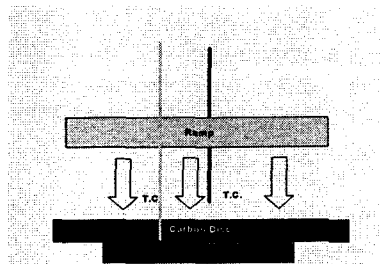


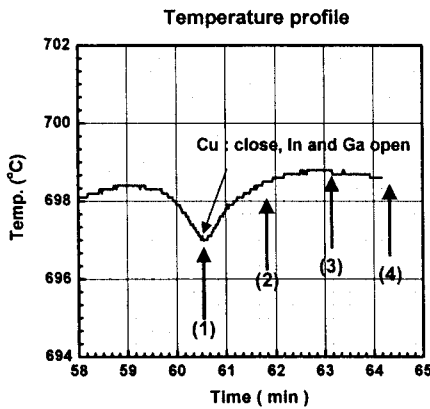
Fig. 3 Schematic diagram of substrate temperature monitoring system.

3. 결과 및 고찰

3.1 CIGS 박막 태양전지의 특성분석

그림 4는 3단계 진공증발법으로 CIGS 박막 제조시 second-stage Cu 공급시 기판온도와 그에 따른 조성을 나타내고 있다. First stage 동안 형

성된 $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$ 전구체에 Cu가 공급되면서 CIGS가 생성되는데 Cu와 (In+Ga)의 비가 같아지게 되는 지점부터 기판의 온도가 감소하기 시작하며 Cu의 공급이 계속되면 Cu-Se 이차상이 생성된다. 따라서 본 실험에서는 그림 4의 (1) 지점에서 Cu의 공급을 중단하고 다시 In과 Ga를 공급하였다. In과 Ga의 공급시간이 증가할수록 박막은 Cu-poor 한 조성을 나타내었다. Cu 공급이 충분할 경우 Cu-Se 이차상이 생성되는데 550℃ 이상에서 액상으로 존재하여 결정립을 성장시키는 매개체가 된다. 그런데 본 연구에서는 CIGS 박막 제조시 다량의 이차상의 생성 없이 바로 In과 Ga를 공급해 주었다. 하지만 기판의 온도가 550℃ 이상으로 매우 높았기 때문에 그림 5와 같이 결정립이 매우 큰 CIGS 박막을 얻을 수 있었다.



EDAX	(1)	(2)	(3)	(4)
$\text{Cu}/(\text{In} + \text{Ga}) = \text{I}/\text{III}$	0.98	0.91	0.86	0.80

Fig. 4 Substrate temperature profile and composition of CIGS film.

그림 6은 최적조건에서의 CIGS 태양전지의 전류 전압곡선을 나타내고 있다. 개방전압 0.605 V 단락전류밀도 35.1mA/cm², 충실도 72.5 %, 효율 15.4 %를 얻었으며 유효면적은 0.49 cm² 이었다

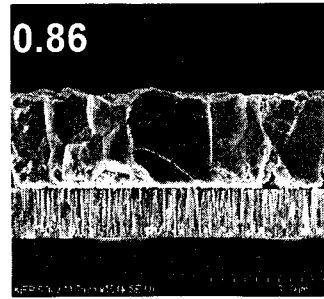


Fig. 5 SEM morphology of CIGS film with [Cu]/[In+Ga] ratio 0.86.

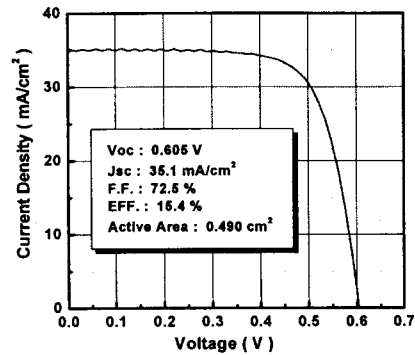
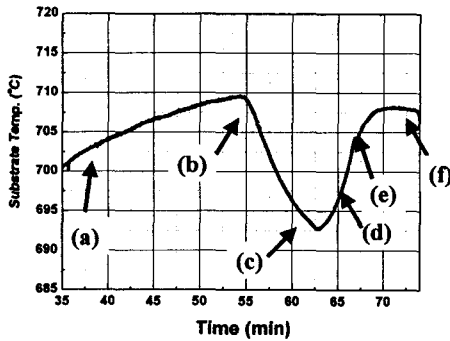


Fig. 6 Light J-V curve of CIGS solar cell with [Cu]/[In+Ga] ratio 0.86.

3.2 CGS 태양전지의 광전압 특성

그림 7은 CGS 태양전지 제조 시 기판온도 곡선이다. CIGS를 제조하는 것과 달리 Ga이 확산 속도가 In에 비해 매우 느리기 때문에 결정립이 큰 광흡수층을 얻기 위해 (c) 지점까지 Cu를 공급하였는데 추가된 시간은 (b) 지점까지의 시간의 25%에 해당하는 것이다. 이러한 것은 조성 분석 결과에서도 알 수 있는데, (b)지점의 경우 거의 화학양론비가 맞으며 (c) 지점의 경우 [Cu]/[Ga]비가 1.25 이다. 그리고 그이후 Ga를 공급함에 따라 비가 감소한다.

따라서 CGS 박막 역시 기판온도의 모니터링을 통하여 박막의 조성을 조절할 수 있었으며 그림 8과 같은 결정립이 상대적으로 큰 CGS 박막을 얻었다. 하지만 CGS 박막의 Ga 조성이 증가할수록 표면은 매우 작고 치밀한 미세구조를 나타내었다. 따라서 CGS 박막의 경우 이차상의 생성 조절 및 first-stage 온도 증가등의 공정 최적화를 통해 결정립계를 더욱더 성장시켜야 하며 또한 표면 특성도 개선해야 한다.



	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)
Cu(%)	18.13	23.16	26.96	22.74	20.71	19.06	16.56
Ga(%)	27.02	23.73	21.64	24.25	24.94	27.02	28.05
Se(%)	54.85	53.1	51.4	53	54.35	53.91	55.39
[Cu]/[Ga]	0.67	0.97	1.25	0.93	0.83	0.71	0.59

Fig. 7 Substrate temperature profile and composition of CGS film.

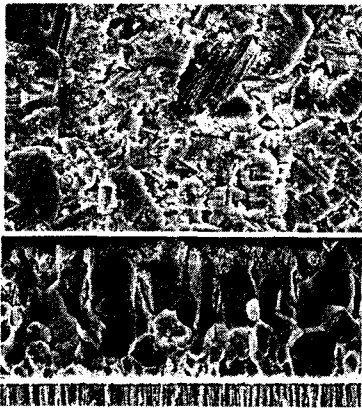


Fig. 8 SEM morphology of CGS film with [Cu]/[Ga] ratio 0.83.

그림 9는 최적 조건에서 제조한 CGS 태양전지의 광상태에서의 전류 전압 곡선이다. 개방전압 0.78 V 단락전류밀도 12.93 mA/cm², 충실도 62.5 %, 효율 7.27 %를 얻었으며 유효면적은 0.49 cm² 이다.

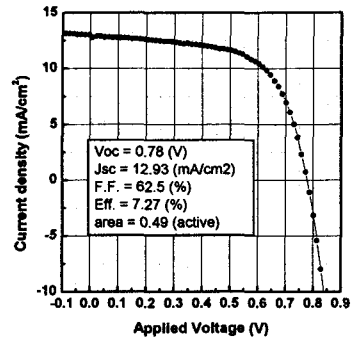


Fig. 9 Light J-V curve of CGS solar cell with [Cu]/[Ga] ratio 0.83.

4. 결론

본 연구에서는 실시간 기판온도모니터링 시스템을 이용하여 CIGS와 CGS 박막을 증착하였고 SLG/Mo/CIGS(CGSS)/CdS/ZnO/Al 태양전지를 제조하였다. 기판온도의 변화를 통해 second stage 중의 기판 표면에서의 이차상 생성 및 조성을 조절할 수 있었고 박막의 결정립도 매우 크게 성장하였다. CIGS 태양전지는 각각 개방전압 0.605 V 단락전류밀도 35.1mA/cm², 충실도 72.5 %, 효율 15.4 %를 얻었으며 유효면적은 0.49 cm² 이며, CGS 태양전지는 개방전압 0.78 V 단락전류밀도 12.93 mA/cm², 충실도 62.5 %, 효율 7.27 %를 얻었으며 유효면적은 0.49 cm² 이다.

References

- [1] M. A. Contreras, K. Ramanathan, J. Abushama, F. Hasoon, D. L. Young, B. Egaas and R. Noufi, Prog. Photovolt: Res. Appl 13 (1999) 209.