

## Ga/(In+Ga) 함량비에 따른 Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> 박막의 국소적 영역에서의 표면 퍼텐셜과 전류-전압 특성 연구

김지영\*, 정아름\*, 조월렴\*,  
조현준\*\*, 김대환\*\*, 성시준\*\*, 황대규\*\*, 강진규\*\*, 이동하\*\*

\*이화여자대학교 물리학과 (wmjo@ewha.ac.kr), \*\*대구경북과학기술원 (monolith@dgist.ac.kr)

### Local surface potential and current-voltage behaviors of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin-films with different Ga/(In+Ga) content

G. Y. Kim\*, A. R. Jeong\*, W. Jo\*, H. J. Jo\*\*, D.-H. Kim\*\*, S.-J. Sung\*\*, D.-K. Hwang\*\*, J.-K. Kang\*\* and D. H. Lee\*\*

\*Dept. of Physics, Ewha Womans University (wmjo@ewha.ac.kr),  
\*\*DIGST (monolith@dgist.ac.kr)

#### Abstract

---

Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> (CIGS) is one of the most promising photovoltaic materials because of large conversion efficiency which has been achieved with an optimum Ga/(In+Ga) composition in CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> (X~0.3). The Ga/(In+Ga) content is important to determine band gap, solar cell performances and carrier behaviors at grain boundary (GB). Effects of Ga/(In+Ga) content on physical properties of the CIGS layers have been extensively studied. In previous research, it is reported that GB is not recombination center of CIGS thin-film solar cells. However, GB recombination and electron-hole pair behavior studies are still lacking, especially influence of with different X on CIGS thin-films. We obtained the GB surface potential, local current and I-V characteristic of different X (0<X<1) in CIGS thin-films by using the Kelvin probe force microscopy (KPFM) and conductive atomic force microscopy (C-AFM). From C-AFM results, we found that CIGS thin-film (X~0.3) with high conversion efficiency flows lower local current. Surface potential was smaller than 80 mV near GBs with X<0.1 and X>0.7 while X~0.3 showed higher potential than 100mV on GBs. Higher potential on GBs appears positive band bending. It can decrease recombination loss because of carrier separation. Therefore, we suggest recombination and electron-hole behaviors at GBs depending on composition of X.

Keywords : Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> (CIGS), 켈빈 탐침력 현미경(Kelvin probe force microscopy), 전도 원자힘 현미경 (conductive atomic force microscopy), Ga/(In+Ga) 함량비 (Ga/(In+Ga) content)

---

## 1. 서 론

Chalcopyrite 물질 중 Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> (CIGS)는 박막형 태양전지에 있어 가장 유망한 물질 중 하나이다. 높은 변환 효율, 큰 광 흡수계수, 넓은 밴드갭을 가지고 있으며, Ga를 첨가함으로써 밴드갭 에너지를 1.014~1.680 eV 범위 내에서 조절할 수 있다. 세부적인 연구는 CIGS, CIS, CGS의 GB 근처에서의 특성에 관해 이루어지고 있다. Clas Persson and Alex Zunger에 따르면 CIS의 경우 grain boundary (GB)에서의 표면 퍼텐셜은 CGS의 경우보다 더 컸으며, 이는 CIS에서 CGS보다 낮은 엔탈피를 형성하기 때문으로 보고되고 있다. 또한 효율이 좋은 CIGS 태양전지 GB 근처의 특성은 가전자대 오프셋에 의하여 표면전하영역에서 GB 재결합 현상이 억제된다<sup>1)</sup>. 이는 홀 반발의 밴드 굽힘 효과에 의한 재결합 현상의 감소를 통해 효율 향상효과를 얻는 것으로 알려져 있다.<sup>2)</sup> 이와 같은 연구를 기반으로 우리는 나노스케일에서의 CIGS 박막의 표면 퍼텐셜과 전기적 특성 분석을 통하여 Ga 함량비에 따른 분석을 실시하였다. 함량비에 따른 CIGS 박막의 특성을 바탕으로 박막 태양전지의 효율향상을 위한 연구를 진행하였다.

## 2. Ga/(In+Ga) 함량비에 따른 C-AFM과 KPFM 측정

서로 다른 Ga 함량비를 가진 CIGS 박막은 soda lime glass에 Mo 코팅된 기판위에 three stage process 공정을 통해 제작되었다. 샘플의 증착두께는 약 2 μm이고, 각 샘플의 Ga 함량비는 유도결합플라즈마 (ICP)를 이용하여 확인했다. 함량비에 따른 solar cell

factor 결과는 표1.과 같다. 샘플 측정을 위해서는 AFM과 샘플의 하부전극을 실버페이스트 페인팅을 이용하여 연결하였다. C-AFM 측정을 위해 tip을 접촉모드에서 sample bias를 0 ~ 0.5 V를 걸어주면서 표면형상과 표면 전류분포를 측정하고, KPFM 측정은 tip을 비접촉 모드에서 표면 퍼텐셜을 측정하여 국소적 영역의 전기적 특성을 살펴보았다.

표 1. 각 Ga/(In+Ga) 함량비에 따른 solar cell factor

Ga 함량비	0.00	0.15	0.29	0.39	0.56	0.73	1.00
Thickness (μm)	2.25	2.25	2.25	2.25	2.12	1.95	1.75
V <sub>oc</sub> (V)	420	513	613	668	704	707	670
J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	42.7	36.4	34.3	31.0	26.5	20.6	11.9
F.F (%)	52.9	61.1	68.9	61.1	61.9	59.0	54.1
Eff. (%)	9.5	11.6	14.5	12.6	11.6	8.6	4.3
Eg (eV)	0.99	1.06	1.15	1.21	1.28	1.43	1.64

### 2.1 국소적 영역의 전기적 특성과 효율

C-AFM을 통해서 국소적 영역의 전기적 특성 분석을 실시하였다. Ga 함량비에 따라 grain 크기가 상당히 차이가 났다. 그림.1의 전류분포 이미지를 살펴보면 CIGS 박막의 대부분의 전류가 GB를 따라 흘렀다. 이 원인으로는 다양한 요인들이 있는데 물질의 구성, tip의 접촉상태, 결정의 방향성에 따라 차이가 나타난다.<sup>3)</sup> 전류분포 이미지를 통해 Ga이 풍부한 경우 (X~0.73)와 Ga이 결핍된 경우 (X~0.29)의 샘플을 분석해보았다. 높은 변환 효율을 가진 X~0.29 샘플의 경우 전류 분포율이 낮고, 전류의 크기도 작았다. 하지만, 변환 효율이 낮은 X~0.73 샘플의 경우 전류분포율이 높았으며, 흐르는 전류가 컸다(그림.1). 이와 같은 결과는 국소적 영역의 전류분포를 통해 Ga 함량비에 따른 CIGS 박막의 효율과 전기적 특성과의 연관성 있음을 알 수 있었다.

1) Gloeckler, Journal of applied physics, Volume 98, Issue 11, 2505.  
2) Clas Persson and Alex Zunger, Applied physics letters 87,2005, 211904.

3) D. Azulay et al. Current routes in polycrystalline CIS and CIGS films, Solar energy materials & Solar cells 912007.

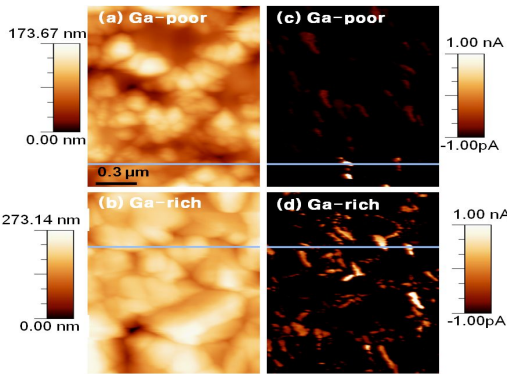


그림 3. (a), (b) Topography 그림, (C),(d) 0.5 V의 샘플 bias를 걸어주었을 때 C-AFM의 전류분포 그림

## 2.2 표면 퍼텐셜 측정을 통한 밴드 굽힘 현상 예측

KPFM 측정 결과 CIGS 박막의 GB에서는 높은 퍼텐셜이 나타나고, grain 표면에서는 다소 낮은 퍼텐셜이 나타났다. (그림2,3)  $X \sim 0.73$ 의 표면 퍼텐셜의 경우 CIGS 박막의 표면 퍼텐셜의 크기는 약 60 mV 이었으며,  $X \sim 0.29$ 는 약 150 mV 정도의 퍼텐셜이 나타났다. Ga 함량비의 차이에 따라 표면 퍼텐셜의 크기가 차이가 나는 것을 KPFM 측정을 통해 확인하였다. 크기가 높은 퍼텐셜이 나타날 때 GB 근처에서 밴드 굽힘 효과에 의해 캐리어들이 분리되어 재결합 현상이 줄어들을 예상할 수 있다. Ga 함량비에 따라 퍼텐셜의 크기가 다르게 나타나는데 이는 밴드 굽힘 효과에 영향을 주는 변수 중의 하나이다.  $X \sim 0.29$  샘플의 경우 큰 퍼텐셜에 의해 GB 근처에서 큰 밴드 굽힘 효과가 나타난다.

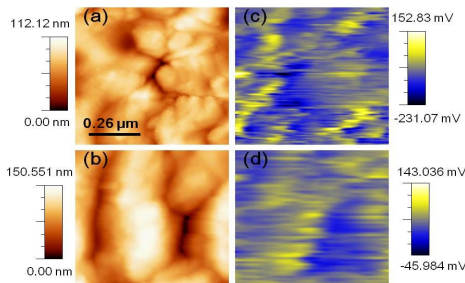


그림 2. CIGS의  $X \sim 0.29$ 와  $X \sim 0.73$ 의 (a), (b) Topography 그림, (c),(d) KPFM 결과

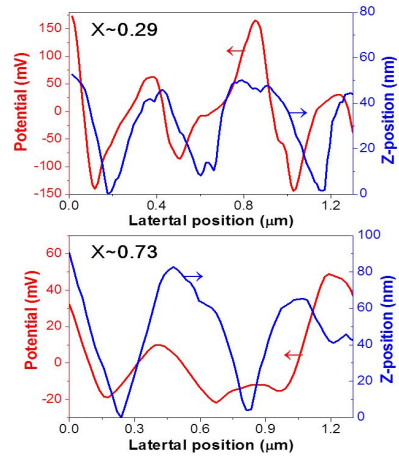


그림 3. CIGS 박막의 Ga 함량비에 따른 line profile 분석 ( $X$  : Ga 함량비). [파란색 선과 빨간색 선은 각 Z-position과 surface potential을 나타냄].

Ga 함량비에 따른 밴드 굽힘 현상을 밴드 다이어그램으로 예측해보았다(그림4).  $X \sim 0.29$ 의 경우 큰 양의 밴드 굽힘 효과로 인해 재결합 현상이 감소하여 변환 효율이

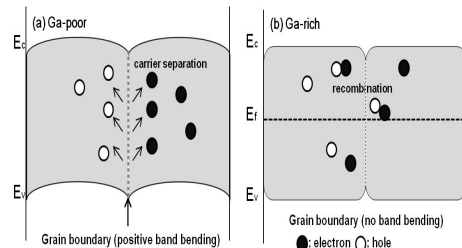


그림 4. Ga 함량비에 따른 CIGS박막의 GB에서의 band diagram 그림.

높음을 예측할 수 있다.  $X \sim 0.73$ 의 경우는 작은 밴드 굽힘 효과에 의해 GB 근처에서 재결합이 일어나 변환 효율이 작아짐을 알 수 있다.

## 3. 결론

Ga/(In+Ga) 함량비에 따른 CIGS 박막을 C-AFM과 KPFM을 통해 국소적 영역에서의 전류분포 및 표면퍼텐셜 특성을 분석한

결론은 아래와 같다.

- (1) Ga/(In+Ga) 함량비가 0.29인 경우 효율이 가장 높았으며, 이 경우 전류의 크기가 작고 전류분포율도 낮았다. 하지만 Ga/(In+Ga) 함량비가 0.73인 경우 전류크기도 크고 전류분포율도 높았다. 그러므로 효율과 국소적 영역의 전기적 특성과 밀접한 영향이 있음을 확인하였다.
- (2) KPFM 측정결과를 통해 표면 퍼텐셜의 분포는 Ga/(In+Ga) 함량비에 따라 차이가 나타났으며, 이는 밴드 굽힘 현상과도 밀접한 관련이 있다.
- (3) Ga 함량비에 따른 밴드 굽힘 현상은 굽힘의 정도에 따라 재결합 현상이 다르게 나타남을 알 수 있었다.
- (4) 이와 같은 CIGS 박막의 Ga/(In+Ga) 함량비에 따른 국소적 영역의 특성 연구를 통해 CIGS 태양전지의 변환효율에 영향을 미치는 요인을 파악할 수 있었다. 그러므로 고효율 태양전지 개발에 적용할 수 있을 거라 사료된다.

## 후 기

본 지식재산권(논문)은 교육과학기술부 및 대구경북과학기술원의 지원을 받아 수행된 연구결과임. (12-BD-01, 신재생에너지-지능형로봇융합 기술개발) 영문-This work was supported (in part-일부일 경우) by MEST & DGIST (12-BD-0101, Convergence Technology with New Renewable Energy and Intelligent Robot)

## 참 고 문 헌

1. M.A.Green, Solar cell efficiency tables (version37), Prog. Photovolt : Res. 2011.
2. D. Azulay et al, Current routes in polycrystalline CIS and CIGS films,

Solar energy materials & Solar cells 91, 85-90, 2007.

3. C,-S. Jiang, Local built-in potential on grain boundary of CIGS thin films, Conference paper NREL/CP-520-36981, 2005.
4. S. Smith, Near-field optical beam-induced currents in CdTe/CdS solar cells: Direct measurement of enhanced photo response at grain boundaries, Appl. Phys. Lett. 85, 3854, 2004.
5. Markus Gloeckler, Grain-boundary recombination in CIGS solar cells, Journal of applied Physics 98, 113704, 2005.
6. K. Taretto, Numerical Simulation of Grain Boundary Effects in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>, Thin Solid Films, 480-481, 8-12, 2005.
7. P. R. Edwards, EBIC and luminescence mapping of CdTe/CdS solar cells, Thin solid films, 364, 361-362, 2000.
8. Clas Persson and Alex Zunger, Compositionally induced valence-band offset at the grain boundary of polycrystalline chalcopyrites creates a hole barrier, Applied physics letters 87, 211904, 2005.