

Ga 함유량에 따른 Co-evaporation 방법에 의해 제조된 Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ 박막 태양전지의 구조 및 전기적 특성

임종엽¹, 이용구¹, 박종범¹, 김민영¹, 양계준¹, 임동건^{1,a}

¹ 충주대학교 전자공학과

Structural and Electrical Properties of Co-evaporated Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ Thin Film Solar Cells with Varied Ga Content

Jong-Youb Lim¹, Yong-Koo Lee¹, Jong-Bum Park¹, Min-Young Kim¹, Kea-Joon Yang¹, and Donggun Lim^{1,a}

¹ Department of Electronic Engineering, Chungju National University, Chungju 380-702, Korea

(Received July 20, 2011; Revised August 1, 2011; Accepted August 4, 2011)

Abstract: Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ thin films have been considered as an effective absorber material for high efficient solar cells. In this paper, the CIGS thin films with varied Ga content were prepared using a co-evaporation process of three stage. We carry out structure and electrical optical property on the thin film in varied Ga content. CIGS thin films have been characterized by X-ray diffraction(XRD), scanning electron microscopy(SEM), energy-dispersive spectroscopy(EDS), four-point probe measurement, and the Hall measurement. To optimize Ga contents, Ga/(In+Ga) ratio were changed from 0.13 to 0.72. At this time the carrier concentrations were varied from $1.22 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ to $5.07 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, and electrical resistivity were varied from $1.11 \times 10^0 \text{ } \Omega\text{-cm}$ to $1.08 \times 10^2 \text{ } \Omega\text{-cm}$. A strong <220/204> orientation and a lager grain size were obtained at a Ga/(In+Ga) of 0.3. We were able to achieve conversion efficiency as high as 15.95% with a Ga/(In+Ga) of 0.3.

Keywords: CIGS, Co-evaporation, Ga content

1. 서론

Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂(CIGS)는 CuInSe₂(CIS), In의 일부를 Ga 원소로 대체하여 방법의 p-type의 반도체이다. CuInSe₂ 박막은 직접천이형 반도체로써, $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ 의 높은 광흡수계수를 가지고 있으며, 에너지 밴드갭이 1.04 eV로 넓다. Ga, Al등의 3족 원소 또는 6족 원소의 S를 첨가함으로써 광학적 밴드갭을 1 eV ~ 1.7 eV 범위까지 조절할 수 있다. 또한 열적으로 매

우 안정하기 때문에 열화현상을 거의 보이지 않으며 높은 변환 효율이 가능하다 [1]. 현재 독일 태양에너지연구소(ZSW)에서 변환효율 20.3% (0.5 cm^2)의 효율을 달성한바 있다.

광흡수층의 밴드갭의 증가는 개방전압 (Voc)의 증가와 최대전압 (Vmax)을 증가시키고, 전기적 손실을 줄일 수 있지만, 에너지 밴드갭이 너무 클 경우 오히려 단락전류(Isc)가 감소하여 변환효율이 감소하기 때문에 Ga의 적절한 함량조절이 필요하다.

본 연구의 목적은 3-stage 방법의 co-evaporation 공정에 의해 증착된 CIGS 박막의 Ga 함유량에 따른

a. Corresponding author: dglim@cjnu.ac.kr

박막의 미세구조와 전기적, 광학적 특성의 효과에 대해 조사하였다.

2. 실험 방법

기판으로는 2.5×2.5 cm²의 소다석회 유리를 사용하였다. 기판 세척 후 후면전극 층으로는 Mo 박막을 DC 마그네트론 스퍼터링 방법으로 약 1 μm 증착하였다. 증착 시 Ar 공정압력을 10 mtorr에서 약 100 nm를 증착한 후 3 mtorr에서 900 nm를 증착하였다.

광흡수층인 CIGS 박막은 3-stage 방법의 co-evaporation 공정을 effusion cell이 장착된 evaporation 장비를 이용하여 증착하였다. 첫 번째 단계에서는 In, Ga과 Se을 기판온도 350℃에서 co-evaporation하여 매우 치밀하고 평탄한 구조를 가지는 (In,Ga)₂Se₃막을 증착한 후, 첫 번째 단계 증착 후 기판온도를 600℃로 상승시킨 후 두 번째 단계에서 Cu와 Se을 co-evaporation하여 결정의 크기를 크고 평탄하게 하며 Cu-rich한 CuInGaSe₂막을 얻었다.

세 번째 단계에서 적은 양의 In, Ga과 Se을 co-evaporation시켜 표면에 형성되기 쉬운 제 2차상인 Cu_{2-x}Se상을 제거시키며 Cu-poor한 CIGS박막을 형성시켰다. 세 번째 단계 증착 후 약 300℃까지 온도를 저하시키는 동안 Se을 공급하여 표면에 부족하기 쉬운 Se을 공급해주었다. 그림 1에서 3-stage 방법의 co-evaporation 공정을 나타내었다.

CBD (chemical bath deposition)법을 이용하여 Cd(CH₃COO)₂ 0.025 M, NH₄(CH₃COO) 0.1M, Thiourea((NH₂)₂CS) 0.05 M과 혼합제 (complexing agent) 및 pH 조절제로는 암모니아(NH₃)를 사용하여 pH농도는 12 정도로 조절하였고, 용액의 온도는 70℃에서 약 80 nm의 CdS막을 증착시켰다. 버퍼층 증착 후 전면전극으로 사용된 i-ZnO(50 nm) / n-ZnO(500 nm)층은 intrinsic ZnO와 Ga-doping된 ZnO 타겟을 사용하여 RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 증착하였다.

마지막으로, E-beam evaporation을 이용하여 그리드전극층으로 Al을 증착하였으며, 본 연구에서는 반사방지막은 적용하지 않았다.

그림 2는 CIGS 구조를 모식적으로 나타낸 것이다. 증착된 박막의 두께는 surface profiler (KOSAK, ET-3000i)을 이용하여 측정하였고, 박막의 미세구조와 결정구조는 SEM (GELO, JSM-6700)과 XRD (RIGAKU, RINT 2000, Cu-K_α)를 사용하여 측정하였다. 또한 EDX분석을 통하여 표면의 원소를 정성 및

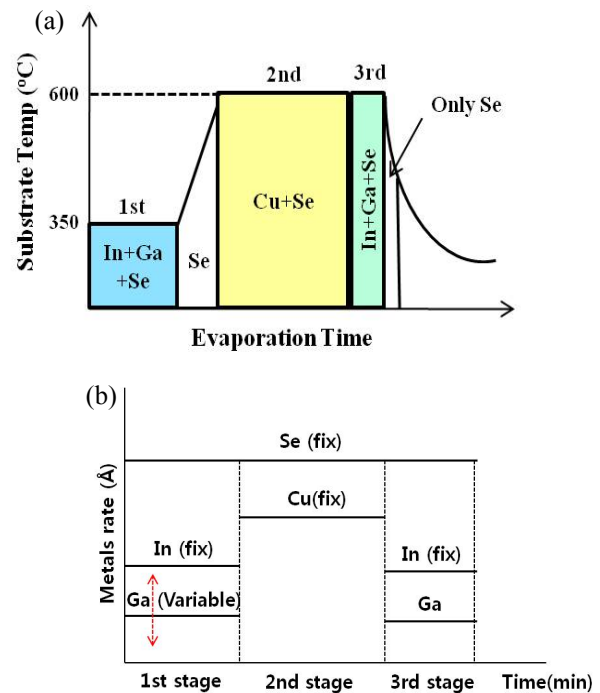


Fig. 1. The 3-stage co-evaporation process. (a) substrate temperature, (b) metal rate vs. process time.

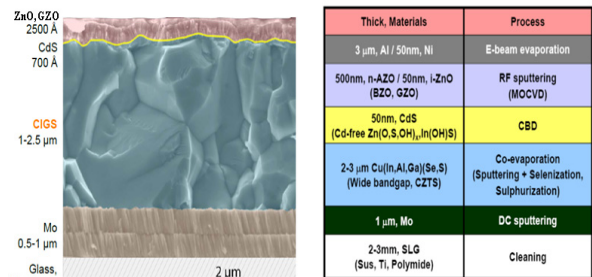


Fig. 2. Solar cell fabricated in this research (Source: NREL).

정량 분석하여 함유되어 있는 각각의 원소의 정량을 분석하여 Cu/(In+Ga)의 비율과 Ga/(In+Ga)의 비율을 계산하였다. 증착된 박막의 전기적 특성을 측정하기 위해 홀 측정 장치 (ECOPIA, HMS-3000)을 이용하여 캐리어 농도 및 홀 이동도와 비저항을 측정하였다. 태양전지 변환특성은 AM 1.5, 100 mW/cm² 조건에서 기준전지로 보정한 후 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 CIGS박막의 구조적 특성

그림 3과 4는 Mo/Glass 기판 위에 co-evaporation 방법을 사용하여 Ga/(In+Ga)의 비를 변화시켜 증착한 Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ 박막들의 단면과 표면의 SEM사진을 보여준다.

Ga 함유량의 비가 적은 경우 CIGS 박막은 큰 결정립을 가짐을 알 수 있다. 그러나 Ga 함유량이 증가함에 따라 결정립의 크기는 작아짐을 알 수 있다. 이는 Ga 성분이 결정립이 커지는 성향을 억제하고 있음을 알 수 있다.

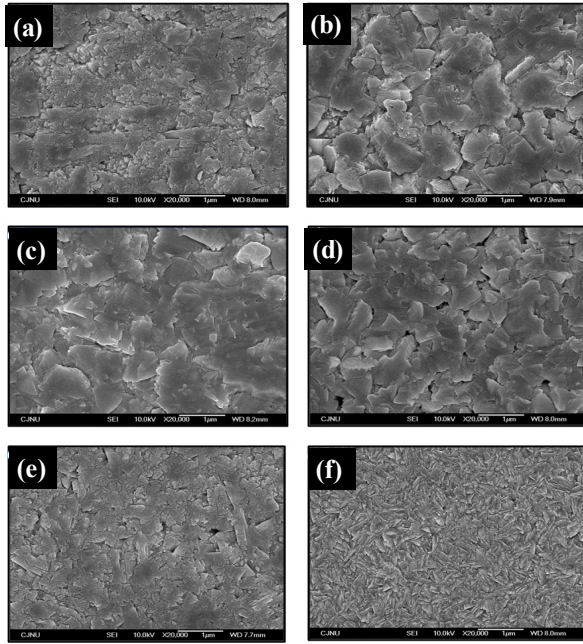


Fig. 3. Cross-section SEM micrographs of CIGS thin films with different Ga/(In+Ga) ratios of (a) 0.13, (b) 0.24, (c) 0.3, (d) 0.39, (e) 0.62, (f) 0.72.

그림 5는 Ga 함유량에 따른 CIGS 박막의 X선 회절패턴을 보여주고 있다. Ga/(In+Ga)의 비율이 0.3 미만인 경우 CIGS는 <112>의 우선배향성을 보이고, 0.3인 경우 <220/204>으로 변화함을 알 수 있다 [2].

그러나 Ga/(In+Ga)의 비가 0.39 이상 첨가됨에 따라 우선배향성은 다시 <112>로 변함을 알 수 있다. 소량의 Ga이 첨가되는 경우, Ga 원자가 In 원자보다 크기

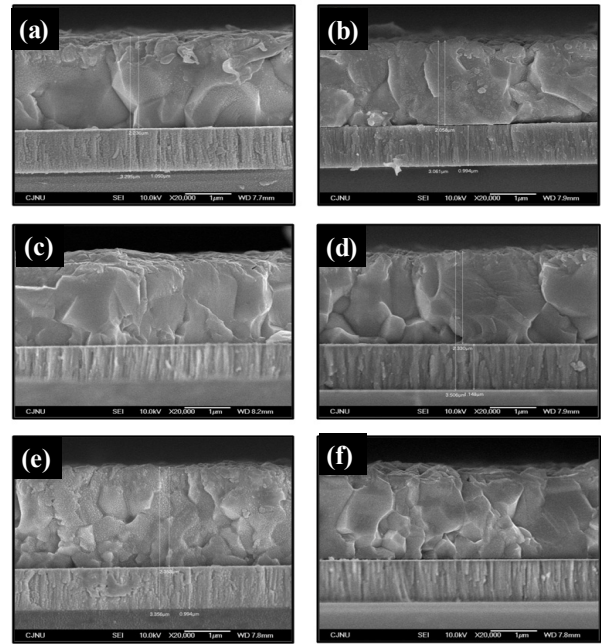


Fig. 4. Plan view SEM micrographs of CIGS thin films with different Ga/(In+Ga) ratios of (a) 0.13, (b) 0.24, (c) 0.3, (d) 0.39, (e) 0.62, (f) 0.72.

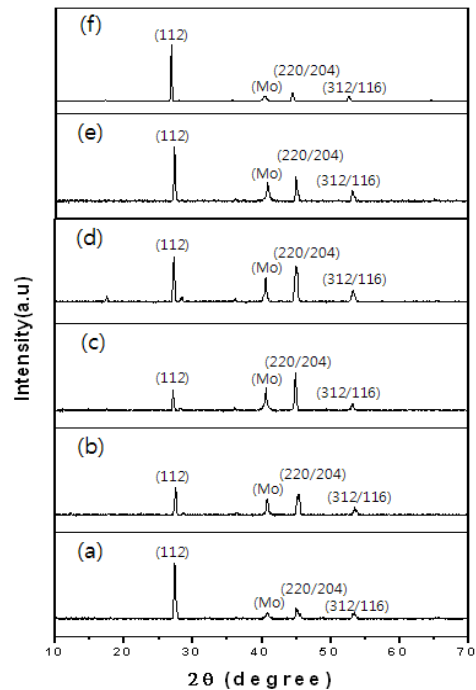


Fig. 5. XRD patterns of CIGS thin films with different Ga/(In+Ga) ratios of (a) 0.13, (b) 0.24, (c) 0.3, (d) 0.39, (e) 0.62, (f) 0.72.

가 작고 결정립의 크기를 작게 하는 경향이 있기 때문에 단위격자상수가 변화하면서 가장 안정한 면이 변하여 일어난 것으로 보인다.

그러나 Ga이 많은 경우 In이 치환되는 형상으로 CGS도 CIS와 같은 구조를 가지므로 가장 안정한 면인 <112>로 성장하는 것으로 보인다. 특히 CIGS 태양전지의 효율 향상에 배향성도 많은 영향을 주는 것으로 알려져 있다. 최근 NREL에서는 19.9%의 고효율 CIGS 태양전지를 제조하였으며, 이는 기존에 잘 형성된다고 알려져 있는 <112>의 우선배향이 아니라 <220/204>로 배향을 가지는 표면이 더욱 open structure를 가지며, 이로 인해 CdS buffer 증착 시 Cd가 쉽게 확산하여 CIGS층과의 이종접합 형성을 더욱 용이하게 한다고 보고하고 있다 [3,4].

3.2 CIGS박막의 광학적, 전기적 특성

그림 6은 Ga 함유량에 따른 CIGS 박막의 비저항값을 보여주고 있다. Ga/(In+Ga)의 비가 0.13인 CIGS 박막은 57 Ω-cm의 비저항을 나타내었고, Ga/(In+Ga)의 비가 0.24인 CIGS 박막은 33 Ω-cm의 비저항을 나타내었다. Ga/(In+Ga)의 비가 0.3~0.4 사이에서 CIGS 박막의 비저항이 11 Ω-cm과 13 Ω-cm으로 급격히 감소하는 것을 볼 수 있었고, 40% 이상의 Ga 함유량을 갖는 CIGS 박막의 비저항은 다시 증가되었다.

그림 7은 Ga 함유량에 따른 CIGS 박막의 캐리어 농도를 보여주고 있다. Ga/(In+Ga)의 비가 0.3까지 증가함에 따라 캐리어 농도가 증가하는 경향을 보였고, 0.3 이상이 되면 다시 감소되는 경향을 볼 수 있었다. 그림 5와 비교하여 보면 캐리어의 농도 변화가 비저항을 변화시켰음을 알 수 있다.

그림 8은 Ga 함유량을 증가시키면서 제조한 CIGS 태양전지의 특성값을 보여주고 있다. Ga/(In+Ga)의 비가 0.3 이상 증가함에 따라 태양전지의 개방전압을 제외한 나머지 특성값이 감소함을 알 수 있다. 이는 Ga 함유량이 높아짐에 따라 CIGS 박막의 캐리어 농도가 감소되어 단락전류값이 감소하였으며, Ga 함유량이 높아지면 에너지 밴드갭이 증가하여 개방전압이 증가되었기 때문이다 [5].

또한, Ga이 첨가됨에 따라 결정성이 저하됨으로써 충실도가 감소하는 것으로 보인다. 따라서 Ga/(In+Ga)의 비가 0.3 일 때 가장 좋은 Voc= 650 mV과 Jsc= 37.18 mA/cm², 충실도(FF)= 66%를 나타냄으로써

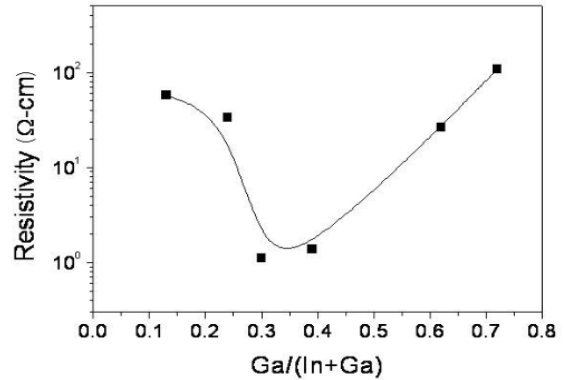


Fig. 6. Resistivity of CIGS thin films with different Ga/(In+Ga) ratio.

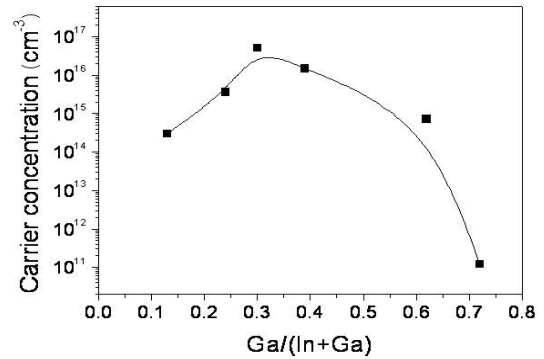


Fig. 7. Carrier concentration of CIGS thin films with different Ga/(In+Ga) ratio.

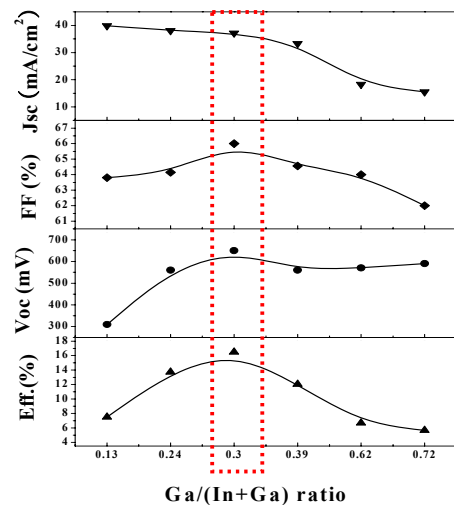


Fig. 8. Effect of Ga/(In+Ga) ratio of CIGS thin films on solar cell parameters.

변환효율(η)= 15.95% (전지면적= 0.4 cm²)를 달성할 수 있었다. 그러므로 CIGS 태양전지 제조에 0.3 Ga/(In+Ga) 비율이 최적의 조건이라 할 수 있다.

4. 결 론

이 논문은 CIGS 태양전지의 성능 평가에서 Ga 함유량이 미치는 영향에 대해 연구하였다. 따라서 다음의 결과들은 얻었다. Ga 함유량에 따라 결정립의 크기가 작아지고, 그로인한 결정성의 저하로 충실도를 감소시키는 원인을 제공하였다는 것을 알 수 있었다.

Ga/(In+Ga)의 비가 증가할수록 CIGS 박막은 <112> 구조에서 <220/204> 구조로 변화를 보이다가 다시 <112> 구조로 변화되는 것을 볼 수 있었다. 따라서 Ga/(In+Ga)의 비가 0.3일 때 가장 좋은 변환효율 15.95% (전지면적= 0.4 cm²)를 달성할 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2011년도 충주대학교 교내학술연구비의 지원을 받아 수행한 연구입니다.

REFERENCES

- [1] J. R. Tuttle, M. Contreras, A. Tennant, D. Albin, and R. Noufi, *Proc. 23rd IEEE PVSEC*, (Photovoltaic Specialists Conference, Louisville, USA, 1993), p.415.
- [2] S. K. Kim, J. C. Lee, K. H. Yoon, J. Song, S. H. Kwon, and B. T. Ahn, *Kor. Sol. Energ. Soc. Spring Conference*, **98**, 507 (1998).
- [3] J. I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, (Dover Publication, Inc., New York, 1987) p. 93.
- [4] I. Repins, M. A. Contreras, B. Egaas, C. DeHart, J. Scharf, C. L. Perkins, B. To, and R. Noufi, *Prog. Photovoltaics. Res. Appl.*, **16**, 235 (2008).
- [5] D. Schmid, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, **41**, 281 (1996).