

## Mo:Na두께에 따른 Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> 태양전지 박막의 효율 특성

신윤학<sup>1,a</sup>, 김명한<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 충북대학교 신소재공학과

### Efficiency Characteristics of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Photovoltaic Thin Films According to the Mo:Na Thickness

Younhak Shin<sup>1,a</sup> and Myunghan Kim<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Advanced Materials Engineering, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea

(Received August 19, 2013; Revised August 23, 2013; Accepted August 24, 2013)

**Abstract:** We have focused on the conversion efficiency of CIGS thin film solar cell prepared by co-evaporation method as well as the optimization of process condition. The total thickness of back electrode was fixed at 1  $\mu\text{m}$  and the structural, electric and optical properties of CIGS thin film were investigated by varying the thickness of Mo:Na bottom layer from 0 to 500 nm. From the experimental results, the content of Na was appeared as 0.28 atomic percent when the thickness of Mo:Na layer was 300 nm with compactly densified plate-shape surface morphology. From the XRD measurements, (112) plane was the strongest preferential orientation together with secondary (220) and (204) planes affecting to the crystallization. The lowest roughness and resistivity were 2.67 nm and 3.9  $\Omega \cdot \text{cm}$ , respectively. In addition, very high carrier density and hole mobility were recorded. From the optimization of Mo:Na layer, we have achieved the conversion efficiency of 9.59 percent.

**Keywords:** Na, Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>, Solar cell, Back electrode

#### 1. 서론

Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>(CIGS)박막은 직접천이형 반도체로서 광흡수계수가  $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ 로 가장 높으며, 여기에 Al, S등을 첨가하면 광학적 밴드갭을 1 eV ~ 2.7 eV로 폭넓은 범위로 조절이 가능하다 [1]. 또한 열적으로 매우 안정하기 때문에 전지가 장시간 빛에 노출되었

을 경우에도 효율 감소를 거의 보이지 않으며, 내습성도 우수한 것으로 보고되고 있다. 이렇듯 태양전지의 광흡수층으로 우수한 특성을 가지고 있는 CIGS 박막은 CdS와의 이종 접합 (hetero junction) 형태로서 태양전지 제조가 가능하며, 현재 국내외에서 Glass/Mo/CIGS/CdS/ZnO CuInGaSe<sub>2</sub> 박막형 태양전지는 실리콘계 태양전지의 대체 물질로 집중적인 연구개발이 이루어지고 있다 [2,3].

이러한 CIGS 박막은 다원화합물이기 때문에 제조공정이 매우 까다롭다. 물리적인 박막제조방법으로는 동시진공증발 (co-evaporation)법 및 스퍼터링, 화학적인 방법으로는 전착 (electrodeposition)이 적용되고

a. Corresponding author; syh0831@cbtp.or.kr

Copyright ©2013 KIEEME. All rights reserved.  
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

있으며, 후면전극인 Mo 박막의 특성을 향상시키기 위한 방법으로 Na이 함유된 소다라임글라스 기판으로 사용하는 방법이 있다. Na의 영향으로 광흡수층인 CIGS 박막 성장 시 결정립 크기를 증가시키고 표면을 매끄럽게 하여 캐리어 농도 증가로 인해 전도성도 향상된다고 알려져 있다 [7,8].

본 연구에서는 스퍼터링법에 의해 소다라임글라스 기판에 Na이 1 wt% 도핑된 Mo과 Mo 후면전극을 이용하여 bi-layer 형태로 1  $\mu\text{m}$  두께를 증착시킨 후, 이 위에 동시 진공증발법으로 이용하여 CIGS 박막태양전지를 제작하여 Na이 도핑된 Mo층의 두께와 Mo층 두께의 변화에 따라 효율을 극대화시키기 위한 최적 조건을 도출하기 위해 조직, 표면형상, 조도, 화학적 조성, 결정구조 및 효율의 변화를 조사 분석하였다.

## 2. 실험 방법

소다라임글라스 기판을  $25 \times 25 \times 0.4$  mm로 사용하였고, Mo의 이중층 (bilayer)을 증착하기 전 기판의 이물질을 제거하기 위하여 초음파 세척을 한 후 건조하였다. 이중층은 나트륨이 1 wt% 도핑된 Mo 타겟과 99.99%의 고순도 Mo 타겟을 사용하였다. 진공챔버 내의 초기 진공은  $5.0 \times 10^{-6}$  Torr 이하였으며, 작업진공은  $1.0 \times 10^{-2}$  Torr였다.

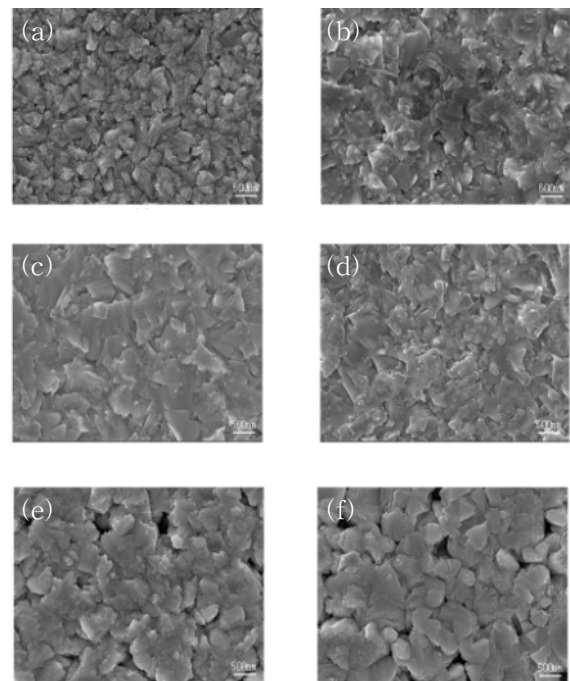
CIGS막은 동시 진공증발법을 이용하여 3단계 동시 증착법으로 약 2  $\mu\text{m}$  정도를 증착하였으며, 버퍼층은 CBD (chemical bath deposition) 법으로 CdS를 약 80 nm 두께로 증착하였다. 그리고 윈도우층으로 i-ZnO와 GZO 박막을 RF마그네트론 스퍼터링 방법에 의해 순차적으로 50 nm와 500 nm를 증착하였으며, 전극으로는 쉐도우 마스크 패턴을 이용하여 Al 박막을 E-beam evaporation 방법으로 2  $\mu\text{m}$  증착하여 완성하였다. CIGS 박막의 국부적 나트륨의 농도를 확인하기 위해 XRF (Rigaku사의 ZSX400)를 이용해 각각의 시료를 10 포인트 측정하여 평균값을 나타내었다. 표면형상 및 단면형상은 FE-SEM (Carl Zeiss사의 supra6)을 이용하여 두께 및 구조적 형상을 관찰하였으며, 표면조도 형상 및 조도 측정에는 AFM (Veeco사의 Dimension V)가 사용되었고, 결정구조 분석은 XRD (Rigaku사의 SmartLab)을 이용하였다. 효율 측정은 Solar cell I-V measurement system을 이용하여 측정하였으며, 효율측정의 광원은 Xenon

Lamp 150 W를 사용하여  $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$  강도의 조건으로 측정하였다.

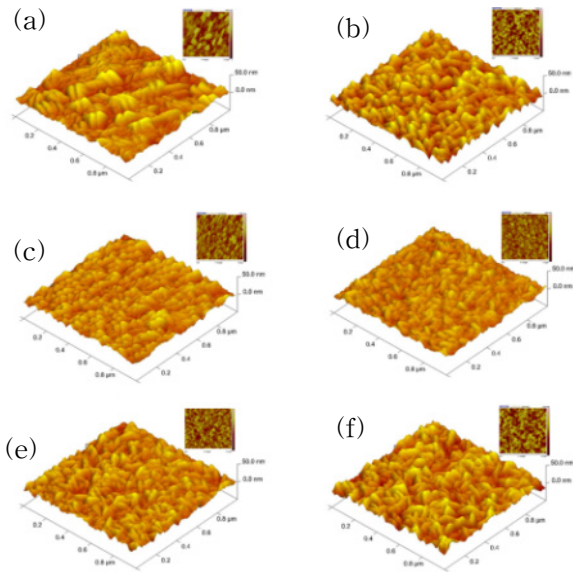
## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 이중층구조의 두께 변화에 따른 CIGS 박막의 조직

그림 1(a~f)는 Mo:Na - Mo 후면전극 중 Mo:Na 층의 두께 변화를 0 ~ 500 nm로 변화를 주어 최종 1  $\mu\text{m}$ 의 후면전극을 제조한 후 CIGS막을 형성한 표면을 SEM으로 분석하였다. (a)에서는 CIGS 박막 표면은 작은 그레놀 형상으로 촘촘하게 존재하고 있으며, Mo:Na 박막의 두께와 Na의 농도가 증가함에 따라 치밀하면서 판상형태로 막이 성장하였다. Mo:Na 박막의 두께가 400 ~ 500 nm면서 나트륨 농도가 0.37 ~ 0.52%인 경우는 CIGS 박막 표면에 일부 틈새가 형성되어 있다.



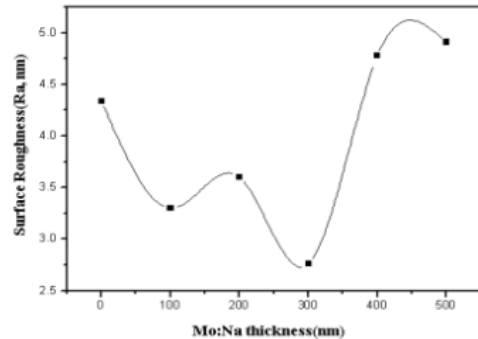
**Fig. 1.** The surface images of CIGS thin films; (a) 1,000 nm Mo(0.03% Na), (b) 100 nm Mo:Na-900 nm Mo(0.17% Na), (c) 200 nm Mo:Na-800 nm Mo(0.21% Na), (d) 300 nm Mo:Na-700 nm Mo(0.28% Na), (e) 400 nm Mo:Na-600 nm Mo(0.37% Na), (f) 500 nm Mo:Na-500 nm Mo(0.52%).



**Fig. 2.** The AFM images of CIGS thin films: (a) 1,000 nm Mo, Ra= 4.34 nm, (b) 100 nm Mo:Na - 900 nm Mo, Ra=3.30 nm, (c) 200 nm Mo:Na - 800 nm Mo, Ra= 3.60 nm, (d) 300 nm Mo:Na - 700 nm Mo, Ra= 2.76, (e) 400 nm Mo:Na - 600 nm Mo, Ra= 4.78 nm, (f) 500 nm Mo:Na - 500 nm Mo, Ra= 4.91 nm.

그림 2(a~f)와 그림 3은 Mo:Na과 Mo 박막의 두께 변화에 따른 CIGS박막 표면의 AFM 이미지 및 표면조도값을 도식화한 것이다. 후면전극을 단일층으로 성장시켜 CIGS 박막을 증착시킨 (a)의 경우는 조도값이 4.34 nm를 나타낸다. 그러나 이중층으로 형성된 (b~d)까지는 조도값이 (a)에 비해 감소하는 경향을 볼 수 있다. 그림 1에서 SEM 이미지에서 보는바와 같이 CIGS결정이 판상형태로 치밀하게 형성됨에 따라 표면조도가 감소하는 것으로 보여지며, (e~f)는 CIGS 표면에 생긴 홀 등 치밀하지 못한 형상들에 의해 조도값이 상승하는 것으로 판단된다. 이는 기판의 표면조도가 클 경우 나타날 수 있는 CIGS박막 결정립의 미세화, 기판으로부터 CIGS 박막으로의 확산 및 분로 (shunt path)에 따른 태양전지의 성능저하의 [4]. 요인으로 될 가능성이 있을 것으로 사료된다.

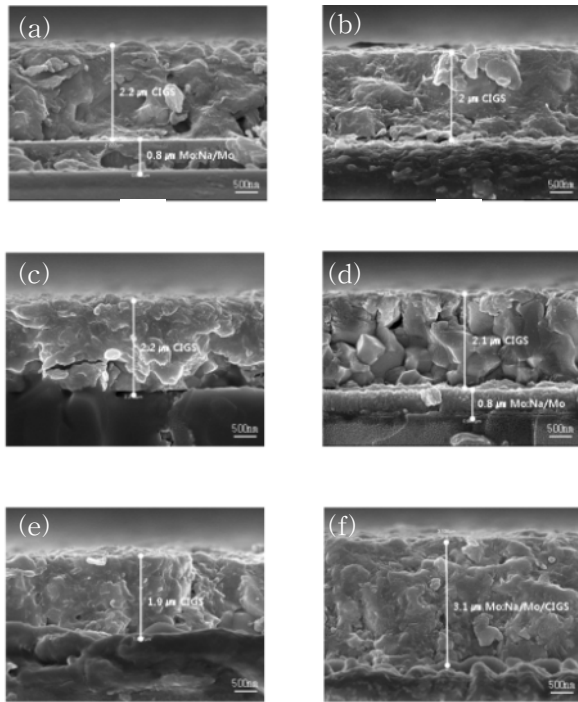
그림 4(a~f)는 이중층으로 형성된 후면전극의 두께에 따른 CIGS 박막의 단면을 SEM으로 보여주고 있다. 대부분의 CIGS층은 약 2 μm로 성장하고 있으며 이는 두께 측정을 위해 박막에 단차를 형성시킨 후 기계적인 단차 측정 방식으로 측정하여 얻은 값과 일



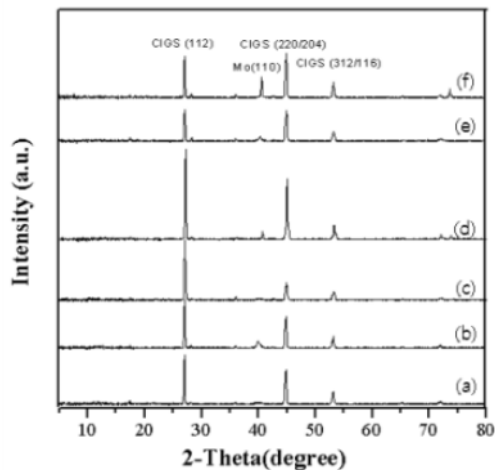
**Fig. 3.** The surface roughnesses of CIGS thin films according to Mo:Na thickness.

치하였다. 막의 성장 형상은 대부분의 시료에서 제대로 관찰할 수 없었으나 그레놀 형태로 쌓여져 결정체 형상으로 (c)와 (d)에서 관찰할 수 있었다. 조건별 구조적 특징을 보기 위해 XRD를 측정하였으며, 그림 5는 이중층으로 형성된 후면전극의 두께에 따른 CIGS 박막의 XRD 분석 결과이다. 모든 시료에서 CIGS 박막의 우선성장방향인 (112)면의 피크  $2\theta = 27^\circ$  부근에서 관찰되었으며, 이차상인 (220), (204)면도 조건별로 강도가 일부 다르게 나타나고 있다. 이차상은 우선성장방향면이 강하게 나타날수록 비례하여 나타나고 있으며, (e)와 (f)에서는 우선성장면과 비슷한 세기로 성장함을 알 수 있다.

CIGS 태양전지의 효율 향상에 결정면에 따른 효율 변화가 영향이 있음은 이미 널리 알려져 있다. NREL에서 19.9%의 고효율 CIGS 태양전지를 제조하였는데, 이는 기존에 잘 형성된다고 알려져 있는 (112)면의 우선배향이 아니라 (220/204)의 배향을 가지는 표면이 더욱 open structure를 가지며, 이로 인해 CdS 버퍼층 증착 시 Cd이 확산이 용이하여 CIGS와의 이중접합 형성을 더욱 용이하게 한다고 보고하고 있다. CIGS 박막이 (112)면으로 성장하기 용이한 결정구조로 성장되기 위해서는 후면전극의 Mo 박막이 입방체 결정구조를 가지고 성장을 해야 하고, 또한 Mo의 결정구조는 CIGS 광흡수층의 결정 성장에 많은 영향을 주게 되며, 특히 우선성장면인 (110) 면으로 성장된 Mo 박막은 CIGS 박막의 우선성장 방향인 (112)면의 성장을 촉진시켜 2차상에 해당하는 (200) 및 (211) 등의 결정성장면은 CIGS 박막의 (112) 성장을 제한하게 된다 [5,6].



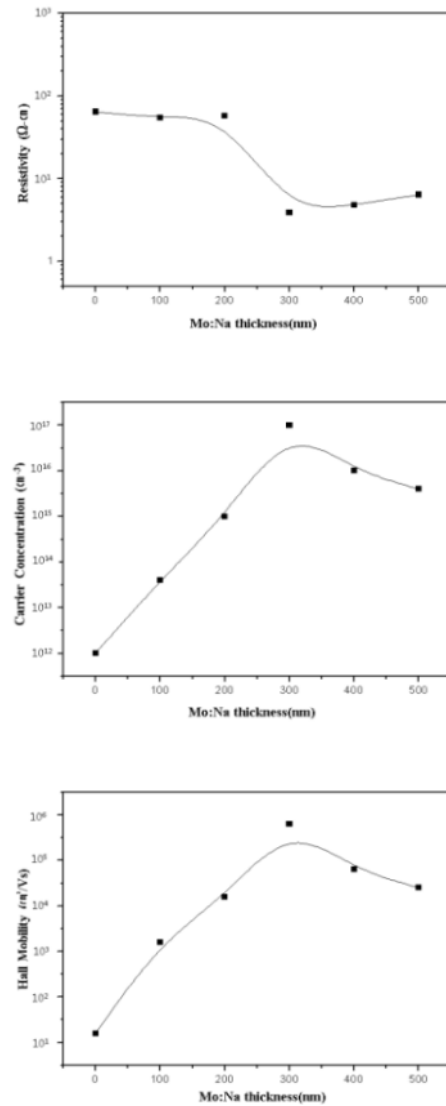
**Fig. 4.** Cross-sectional SEM micrographs of the CIGS thin films; (a) 1,000 nm Mo, (b) 100 nm Mo:Na-900 nm Mo, (c) 200 nm Mo:Na-800 nm Mo, (d) 300 nm Mo:Na-700 nm Mo, (e) 400 nm Mo:Na-600 nm Mo, (f) 500 nm Mo:Na-500 nm Mo.



**Fig. 5.** XRD patterns of CIGS thin films deposited by co-evaporation; (a) 1,000 nm Mo, (b) 100 nm Mo:Na-900 nm Mo, (c) 200 nm Mo:Na-800 nm Mo, (d) 300 nm Mo:Na-700 nm Mo, (e) 400 nm Mo:Na-600 nm Mo, (f) 500 nm Mo:Na-500 nm Mo.

### 3.2 이중층 구조의 두께 변화에 따른 CIGS 박막의 전기광학적 특성

그림 6은 Mo:Na 두께에 따른 CIGS 박막의 전기비저항값과 캐리어 농도 및 홀 이동도를 보여주고 있다.



**Fig. 6.** Resistivity, carrier concentration and hall mobility of CIGS thin films according to Mo:Na thickness.

Mo:Na층이 없이 Mo 막만 1  $\mu\text{m}$ 인 경우 64.3  $\Omega\text{-cm}$ 의 비저항을 나타내었고, Mo:Na의 두께가 100 nm인

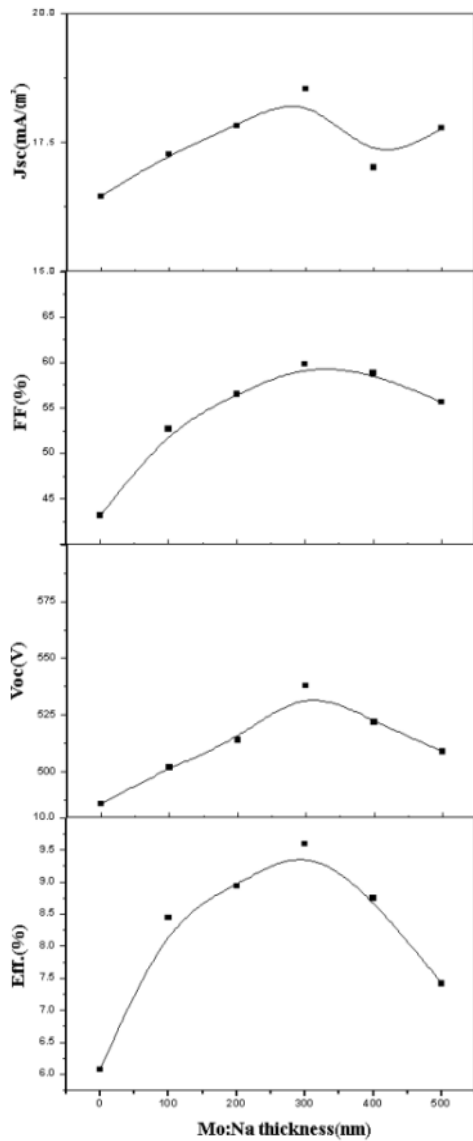


Fig. 7. CIGS solar cell of efficiency properties according to Mo:Na thickness.

박막은 54.2 Ω-cm의 비저항을 나타냈으며, 200 nm인 박막은 57.8 Ω-cm의 비저항을 나타내었다. Mo:Na 두께가 300~500 nm인 경우 3.9 Ω-cm, 4.8 Ω-cm 및 6.4 Ω-cm로 급격히 감소하는 경향을 나타내었다. Mo:Na 두께가 300 nm일 때 캐리어 농도와 홀이동도가 증가하는 경향을 보였고, 그 이후부터는 차츰 감소하는 경향을 볼 수 있었다. 이때의 캐리어 농도는  $8.96 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 이고, 홀이동도는  $5.68 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 이다.

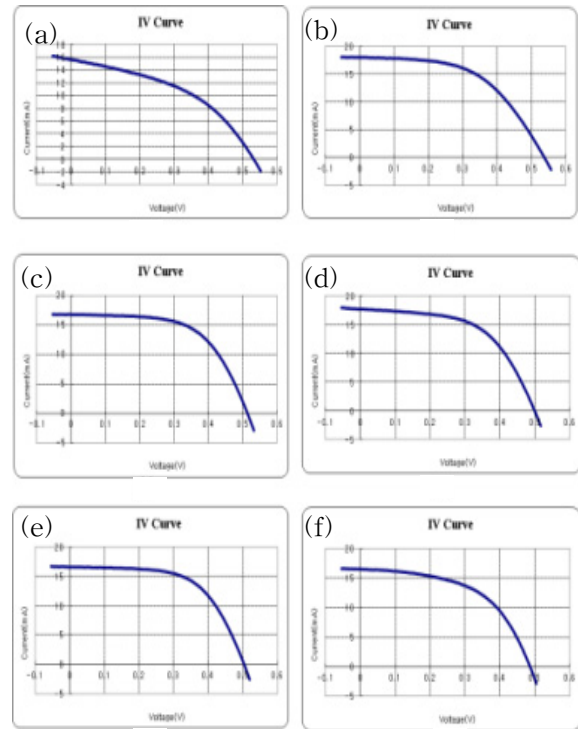


Fig. 8. CIGS solar cell of I-V curve according to Mo:Na thickness; (a) 1,000 nm Mo, (b) 100 nm Mo:Na-900 nm Mo, (c) 200 nm Mo:Na - 800 nm Mo, (d) 300 nm Mo:Na - 700 nm Mo, (e) 400 nm Mo:Na - 600 nm Mo, (f) 500 nm Mo:Na - 500 nm Mo.

그림 7은 Mo:Na 두께 변화에 따른 CIGS 태양전지의 특성 값을 나타낸다. 박막의 캐리어 농도가 증가함에 따라 단락 전류값이 증가하는 현상을 볼 수 있으며, 필팩터는 결정성이 좋아짐에 따라 증가한 것으로 사료된다.

그림 8은 Mo:Na 두께 변화에 따른 CIGS 태양전지의 I-V 곡선을 나타낸다. (d)인 Mo:Na이 300 nm일 때 가장 좋은 개방전압 ( $V_{oc}$ )= 538 mV과 단락전류 ( $J_{sc}$ )= 18.53 mA/cm<sup>2</sup>, 필팩터 (FF)= 59.82%를 나타냄으로써 변환효율( $\eta$ )= 9.59%를 달성할 수 있었다.

#### 4. 결론

Na의 영향에 의해 CIGS 결정구조 및 전기적 특성에 영향을 주어 높은 효율을 얻기 위해 후면전극인

Mo층을 최종 두께 1  $\mu\text{m}$ 를 기준으로 1 wt% Na이 도핑된 Mo 박막과 순수 Mo층을 이중층 구조로 형성하였다. 그런 다음 CIGS를 동시증발법으로 증착시켜 박막의 조직 및 전기적 광학 특성을 분석하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

Mo:Na 300 nm 두께일 때, 0.28%의 Na 함량을 가지고 있으며, 표면관찰 시 판상형태로 가장 치밀하게 형성되어 있는 형상을 가지며, 이때의 XRD 패턴은 우선성장 방향인 (112)면의 피크가 강하게 나타나고 결정성장에 주요 영향을 주는 인자로 이차상인 (220), (204) 또한 강하게 나타났다. 표면조도 및 비저항은 가장 낮은 2.76 nm, 비저항 3.9  $\Omega\text{-cm}$ 을 나타내었으며, 캐리어농도 및 홀이동도도 가장 큰 값을 나타내었다.

본 연구에서 후면전극 중 Mo:Na 300 nm일 때 최적의 조건으로 볼 수 있으며, 이때 나타난 효율은 9.59%였으며, 추후 CIGS 박막의 조성비의 최적화된 조건을 도출함에 따라 태양전지의 효율이 증가할 것으로 기대된다.

## REFERENCES

- [1] K. Bouabid, A. Ihlal, A Manar, A. Outzourhit and E. L. Ameziane, *Thin Solid Films*, 488, 62 (2005).
- [2] K. W. Mitchell, C. Eberspacher, J. Ermer and D. Pier, *Proc. 20th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, 1384, (1989).
- [3] A. M. Gabor, J. R. Tuttle, M. A. Contreras, D. S. Albin, A. Franz, D. W. Niles, and R. Noufi, *12th European Photovoltaic Solar Energy Conf.*, 1 (1994).
- [4] W. K. Batchelor, I. L. Repins, J. Schaefer, M. E. Beck, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cell.*, **83**, 67 (2004).
- [5] J. H. Scofield, A. Duba, D. Albin, B. L. Ballard, P. K. Predecki, *Thin Solid Films*, **260**, 26 (1995).
- [6] R. J. Matson, J. E. Granata, S. E. Asher and M. R. Young, *NREL*, **25682**, 6 (1998).
- [7] K. granath, M. bodegard, and L. Stolt, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **60**, 279 (2000).
- [8] M. Lammer, U. Klemm, and M. Powalla, *Thin Solid Films*, **387**, 33 (2001).