

Na₂S 하부층을 이용한 Cu(In,Ga)Se₂ 광흡수층의 저온증착 및 Cu(In,Ga)Se₂ 박막태양전지에의 응용

신해나라¹⁾ · 신영민¹⁾ · 김지혜¹⁾ · 윤재호²⁾ · 박병국^{1)*} · 안병태^{1)*}

¹⁾한국과학기술원 신소재공학과, 대전시 유성구 대학로 291, 305-701

²⁾한국에너지기술연구원 태양광발전팀, 대전시 유성구 가정로 152, 305-343

Low-temperature Deposition of Cu(In,Ga)Se₂ Absorber using Na₂S Underlayer

Hae Na Ra Shin¹⁾ · Young Min Shin¹⁾ · Ji Hye Kim¹⁾ · Jae Ho Yun²⁾ · Byung Kook Park^{1)*} · Byung Tae Ahn^{1)*}

¹⁾Department of Materials Science and Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology, 291 Daehak-ro Yuseong-gu, Daejeon 305-701, Korea

²⁾Division of Photovoltaic Research, Korea Institute of Energy Research, 152 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

ABSTRACT: High-efficiency in Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) solar cells were usually achieved on soda-lime glass substrates due to Na incorporation that reduces deep-level defects. However, this supply of sodium from sodalime glass to CIGS through Mo back electrode could be limited at low deposition temperature. Na content could be more precisely controlled by supplying Na from known amount of an outside source. For the purpose, an Na₂S layer was deposited on Mo electrode prior to CIGS film deposition and supplied to CIGS during CIGS film. With the Na₂S underlayer a more uniform component distribution was possible at 350°C and efficiency was improved compared to the cell without Na₂S layer. With more precise control of bulk and surface component profile, CIGS film can be deposited at low temperature and could be useful for flexible CIGS solar cells.

Key words: Cu(In,Ga)Se₂ solar cell, Na doping, Na₂S, low temperature deposition, deep-level defects

1. 서론

Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) 박막태양전지는 기판차이에 따라 효율 뿐만이 아니라 결정립크기, 방향성, 전기적 특성 등이 달라지는데, 고효율의 태양전지는 sodalime glass (SLG) 기판 위에 증착한 태양전지이다. SLG는 CIGS와 열팽창계수의 차이가 작고 Na와 같은 불순물이 CIGS 증착 시 확산하여 박막특성에 유익한 영향을 주는 것으로 알려져 있다. Na의 외부 도핑 연구로 CIGS 박막에 Na를 균일하게 공급하여 유리 기판이 아닌 스테인리스, 폴리머 기판 같은 flexible 기판위에 증착할 수 있다는 가능성과 함께, 나트륨 도핑으로 저온공정이 가능하다는 보고도 있어, 가격절감과 상업화에 크게 기여할 수 있을 것으로 생각된다¹⁻⁴⁾.

CIGS 박막의 구조적, 전기적 성질에 나트륨이 미치는 유익

한 영향은 1993년 소다라임 유리 기판을 사용한 태양전지가 borosilicate 유리 기판을 사용한 것 보다 상당히 높은 효율을 보이면서 발견되었다⁵⁾. 그리고 Mo/sodalime glass 위에 증착된 CIGS 광흡수층의 내부와 표면에 상당히 높은 농도의 나트륨이 발견되었다. 나트륨은 CIS박막 성장시 표면 형태를 매끄럽게 하고 결정립크기를 증가시킨다고 보고되어 있다⁶⁾. 캐리어 농도 증가로 인한 p-type 전도성의 증가와 결정성증가도 나트륨 때문인 것으로 보고하고 있고 나트륨공급으로 태양전지 효율이 향상되었다는 사실은 일반적이다⁷⁻⁹⁾. Na이 포함된 CIGS 박막의 p-type 전도성 증가는 다수 캐리어 트랩으로 작용하는 InCu 같은 donor-type 결함의 생성억제로 인한 것이다^{10,11)}.

이외에도 Na은 CIGS 박막내의 산소의 영향도 촉진시킨다. 산소의 주요 역할은 CIGS 박막의 결정립 경계와 표면에 존재하는 양 전하의 Se vacancy를 줄여주는 역할을 하는 것이다. 그러므로 Se vacancy의 제거는 태양전지 작동에 중요하다.

다른 알칼리 금속 불소화합물(LiF, KF, CsF)의 효과도 연구되었다. KF의 첨가로 전도성이 어느 정도 증가하였으나 CsF는

*Corresponding author: bgpark@kaist.ac.kr, btahn@kaist.ac.kr
Received February 22, 2014; Revised February 28, 2014;
Accepted March 10, 2014

일부경우에서 역효과가 나타났다고 보고하였다. LiF는 영향이 적었는데 화학적 안정성이 높아 분해가 적은 것으로 보인다. KF와 CsF의 영향이 작은 이유는 이온 반경의 차이에서 생긴다.

이와 같이 Na은 CIGS 박막의 성장과 전기적 성질 모두 영향을 미친다. CIGS내 Na 농도는 보통 0.1 at% 이거나 그 이상이다. Granata 팀에 의하면 CIS와 CIGS 필름 내 이상적인 Na 농도는 0.05에서 0.5 at.%이라고 한다. 대부분의 나트륨은 Mo 후면 컨택 부근과 CIGS 표면 또는 결정립경계에 존재한다¹²⁾. 하지만, sodalime glass에서 공급되는 Na의 양은 광흡수층 증착 과정, Mo 후면 컨택의 성질, 유리자체에 의해 변화하기 때문에 기관에서 확산하는 Na의 정확한 양을 측정하기 어렵다. 게다가 낮은 기관온도에서 확산하는 Na의 속도는 느리기 때문에, 의도적인 Na 첨가로 셀 효율을 저하하지 않으면서 증착온도를 낮출 수 있다. 예를 들어, NaF의 첨가로 Bodegard 팀은 CIGS 증착온도를 510°C에서 425°C로 낮추었고 효율저하도 거의 없었다¹³⁾. 현재 저온증착으로 세계최고 효율은 20.4%이며 이는 CIGS 박막태양전지를 유연성 태양전지로 상용화할 수 있는 전기를 마련해주었다¹⁴⁾.

본 실험실에서 Na₂S를 이용하여 CIGS 박막을 제조하였으며 550도 성장시 Na 도핑효과는 이미 발표한 바 있다^{15,16)}. 본 연구는 CIGS 박막 성장온도를 기존의 550°C에서 350°C로 낮추고 특성이 우수한 CIGS 박막을 형성하는 연구를 수행한다. 그러기 위해서 550°C에 저온으로 내려가면서 생기는 문제점을 다양하게 분석하고, 저온에서 이 문제점을 해결하는 연구를 수행한다. 그리고 저온 박막증착이 태양전지 특성에 어떻게 영향을 주는 지 분석하였다.

2. 실험 방법

본 실험에 사용된 glass는 soda-lime glass (SLG) 1.1T와 coming glass 1737 0.7T로 DI water, acetone, methane 순으로 각각 60분간 세척하였다. Mo 증착장비는 magnetron sputtering으로 증착

하였으며 진공도는 low 10⁻⁶ torr 이하에서 bilayer process를 이용하였다. 첫 번째 층은 adhesion을 증가시키기 위해(tensile stress) 10 mtorr (Ar 40 sccm), 1.4 kW로 porous하고 저항이 높은 층을 증착한다. 두 번째 층은 dense 하고 저항이 낮은 층을 증착하기 위해(compressive stress) 0.25 mtorr (Ar 28 sccm), 5 kW로 증착한다. 이와 같이 증착된 Mo의 두께는 약 1 μm이며, 미세구조는 columnar grain의 구조를 가지고 있으며, (110) 우선배향성을 가지고 있다.

Fig. 1은 본 시편의 단면구조(a)와 CIGS 증착방법(b)을 스케치한 것이다. CIGS 증착하기 전에 Na₂S를 Mo박막위에 증착하였다. 우선 Na₂S를 증착하고 그 위에 CIGS를 증착하여 CIGS 박막의 특성을 규명하는 것이다. Na₂S powder를 effusion cell에 넣어 진공증발법으로 30 nm 두께로 증착하였다.

CIGS 박막제조를 위해 Cu, In, Ga, Se source를 각각의 effusion crucible에 넣어 가열하여 동시에 증착하는 co-evaporator를 사용하였으며, 진공도는 low 10⁻⁶ torr 이하에서 three-stage process를 이용하여 증착하였다¹⁷⁾.

First stage는 기관온도(pyrometer로 측정)를 350°C에서 (In,Ga)₂Se₃ 층을 15분 증착 한다. 약 8분 걸려서 기관온도를 350 ~ 550°C 범위로 승온시킨 후 구리와 Se을 공급하여 CIGS상을 형성한다(second stage). CIGS 표면에서 Cu_{2-x}Se상의 생성으로 pyrometer 온도가 급격히 변하는 (30 ~ 40°C의 변화) 시점이 CIGS의 stoichiometric 조성이 일어나는 시점이며 동시에 Cu-poor에서 Cu-rich로 바뀌는 시점으로 기관 표면온도의 변화가 일어나는 시점이다. 이 시점에서 In, Ga, Se를 추가로 6분 증착한 후(third stage), 냉각시에도 350°C 까지는 Se을 공급한다.

미세구조와 결정구조는 scanning electron microscopy (SEM), x-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy로 분석하였고, 박막내의 point defects들은 저온 photoluminescence (PL)을 이용하여 분석하였다(10K, Ar laser, detection range: 900-00nm). 태양전지 특성은 AM1.5 spectrum 100 mW/cm² 세기에서 측정하였다.

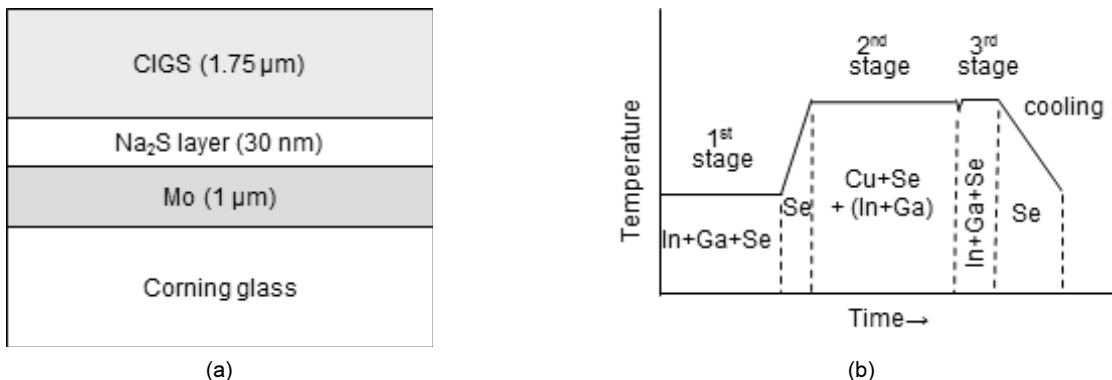


Fig. 1. Schematic cross section of CIGS film preparation and temperature profile for CIGS film growth

3. 결과 및 토론

3.1 증착온도 영향

Fig. 2는 SEM을 이용한 CIGS 박막의 단면을 나타내었다. 550°C에서는 잘 발달된 grain과 굵직한 columnar 구조가 형성되었다. 그러나 450°C와 350°C에서는 단면의 grain 크기가 점점 작아지고 전혀 columnar structure를 형성하지 못함을 알 수 있다. 450°C이하에서는 facet 구조로 대표되는 CIGS의 특징적인 grain이 사라지고, 층계형 grain morphology가 나타났다. 이는 facet 형태의 surface를 형성하는데 필요한 에너지가 부족하여 원소들의 확산에 제한이 있었기 때문이라고 판단된다. 그리고 350°C에서는 표면에 좀 더 굵직하게 덩어리져있는 모습이 관찰되었는데 표면에 In과 Ga이 뭉쳐서 존재하는 것으로 예상된다.

Fig. 3은 CIGS박막의 XRD pattern을 보여주고 있다. 350, 450, 그리고 550°C 모두 CIGS 상만 존재하며(112), (220)/(204), (312)/(116) peak 들이 공존하는 다결정 박막임을 알 수 있다. 증착온도에 따른 방향성 차이는 보이지 않으며 Mo 기판 peak의 intensity와 비교해보면, 550°C증착이 모든 peak의 intensity가 더 뚜렷하고 큼을 알 수 있다. 이는 고온에서 CIGS박막의 결정성이 증가했음을 보여주는 것이다. 거꾸로 말하면, 저온증착에

서는 결정성이 나빠짐을 알 수 있다.

Fig. 4는 증착 온도 변화에 따른 CIGS 박막의 Raman spectra이다. CIGS main peak (A1, B2, E)의 크기가 온도가 낮아질수록 작아지고 넓어지는 모습을 관찰할 수 있다. 또한 beta CIGS상인 $\text{Cu}(\text{In,Ga})_3\text{Se}_5$ 가 형성되지 않았음도 확인할 수 있다. 350°C에서 증착된 CIGS 박막에서 Cu-Se peak이 나타났다. Cu-Se peak은 Cu_{2-x}Se , CuSe 혹은 CuSe_2 에서 나올 수 있으며, 진공증발이 가능한 고진공상태에서는 Cu_{2-x}Se 가 안정한 상으로 존재한다. 비록 XRD에서는 잡히지 않지만 Raman 분석에서 표면에는 Cu_{2-x}Se 상이 second phase로 비록 적은 양이지만 존재함을 알 수 있다. 따라서 기판의 온도가 350°C인 경우, 구리와 In 및 Ga의 공급이 다소 부족함을 알 수 있다.

Fig. 5는 CIGS 박막내의 Cu, In, Ga, Se, Na의 농도분포를 보여주고 있다. SIMS를 사용한 이유는 Na의 농도분포를 확인하기 위해서이다. 550°C에서 증착된 CIGS 박막에서는 박막내부에서는 Na 농도가 그렇게 높지 않다가 표면에서 다소 높아지는 모습을 보인다. 그러나 450도와 350°C도에서 증착된 CIGS 박막에서는 벌크내 Na의 세기가 다른 원소들 보다 매우 커지는 모습이 관찰된다. 앞서 SEM 사진을 통해 관찰한 바로는 기판 온도가 낮아질수록 CIGS의 결정 성장이 쉽지 않아서 많은 pore,

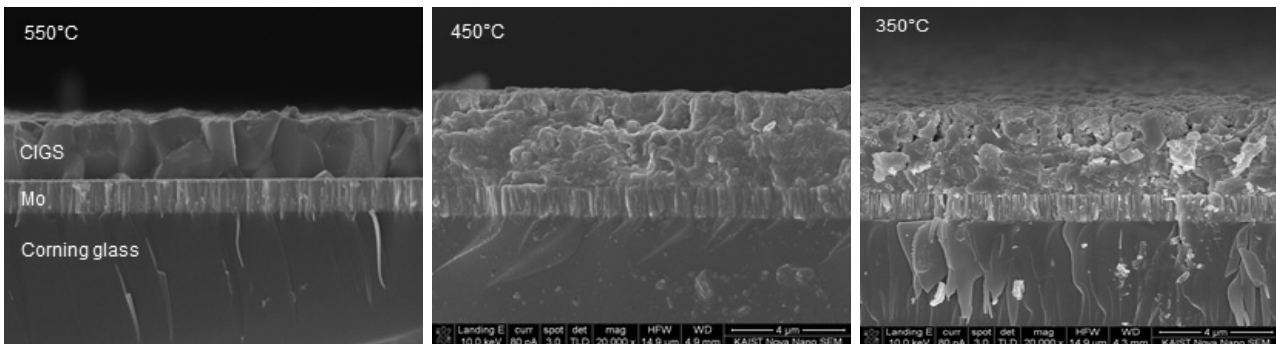


Fig. 2. Cross-sectional SEM images of CIGS films grown on Na₂S/Mo substrate at various second-stage temperatures

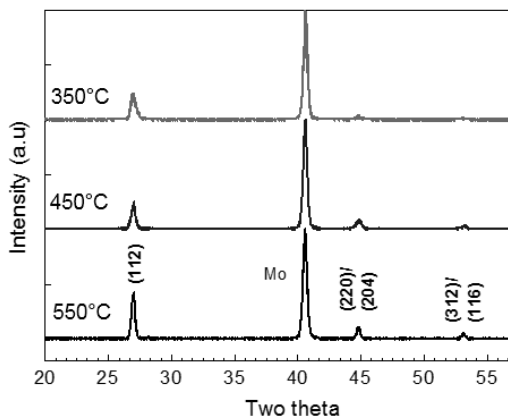


Fig. 3. XRD patterns of CIGS films grown at the 2nd-stage temperature of 350, 450 and 550°C

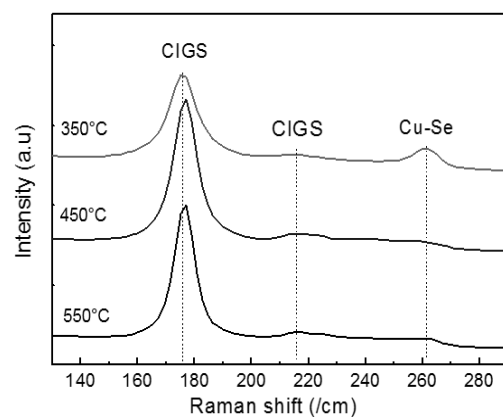


Fig. 4. Raman spectra of CIGS films grown at the second-stage temperature of 350, 450 and 550°C

grain size의 감소, 그리고 많은 grain boundary가 있을 것이라 판단하였다. 따라서 Na이 grain boundary가 많아질수록 그 내부에 많이 존재한 채로 박막이 만들어진 것으로 생각할 수 있다. 또한 각 원소들의 depth profile이 고르지 않고 오목하거나 볼록해지는 현상이 관찰된다. 특히 기판 온도 350도에서는 이런 현상이 심해지며 CIGS와 Mo 계면 사이에서 확산이 잘 되지 않음을 볼 수 있다. 이를 통해서 450°C부터 각 원소들의 확산 제한이 시작됨을 추측할 수 있다.

박막 내에서 결함이 존재함을 조사하기 위하여 저온 PL 분석으로 deep-level defects를 분석하였다. Fig. 6은 350, 450, 550°C에서 증착된 CIGS 박막의 LTPL spectra이다. 1.3eV peak (P1)은 band-to-band recombination, 1.09eV peak (P2)은 deep-level defect recombination 이다.

1.3 eV 근처에 있는 큰 peak (P1)은 모든 샘플들에게서 나타나며 증착온도 400°C 이상에서 dominant 하다. 350°C에서 증착한 시편은 1.09eV peak의 세기가 매우 크게 나타났다. 이는 deep level defects에 존재하는 전자가 valence band로 전이하면서 발생하는 과정으로 In이 Cu 자리에 들어가서 donor 역할을 하면서 나타난다. 1.09eV는 In이 구리 자리에 들어간 In_{Cu} antisite에 의해 발생하는 것으로 추정된다¹⁸⁻²⁰. 350°C에서 표면에 구리가 out-diffusion 못하면서 과잉의 In이 구리 자리를 차지하여 일어나는 현상이고 이 경우 excess carrier lifetime이 크게 감소하게

된다.

이를 토대로 CIGS 박막내의 defect energy level을 그려보면 Fig. 7과 같다. 특히, In_{Cu} antisite defect는 0.24 eV이다.

3.2 350°C에서 조성 조절

Fig. 8은 Na_2S 하부층이 없을 때 SLG 기판 위에 second-stage 증착온도 350°C에서 성장된 CIGS 박막 내의 각 성분들의 조성 분포를 보여주는 SIMS depth profile이다. Second stage에서 Ga를 공급하지 않기 때문에 350°C에서는 Ga의 확산이 제대로 이루어지지 않고 있음을 확실히 보여주고 있다. 비록 SLG 기판이라든가 Ga 농도분포가 매우 불균형을 알 수 있다. Ga 농도분포를 고르게 하기 위해서는 second stage에서도 Ga를 공급해 주어야 함을 알 수 있다.

Fig. 9는 Ga의 농도분포를 개선하기 위하여 MO/SLG 기판에 Na_2S 하부층을 사용하지 않고, second stage에 In과 Ga를 공급 해주면서 제조된 CIGS 박막의 조성분포를 나타는 AES depth profile이다. 그 결과, Ga의 농도는 균일하게 분포되었다. 하지만, 표면에서 In의 농도가 크게 증가하였고 구리의 농도가 크게 감소하였다. 이는 표면에서 $Cu(In,Ga)Se_2$ 상 이외에도 beta CIGS 상인 $CuIn_3Se_5$ 상의 생겼음을 의미한다.

Fig. 10은 Mo/Coming glass 기판을 이용하였고 Na_2S 하부층 증착한 후, 350°C에서 In과 Ga를 second stage에서도 연속적으

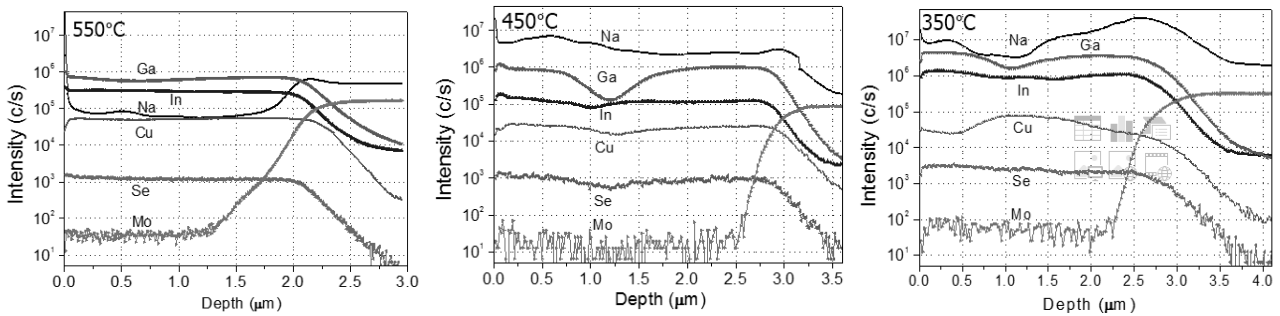


Fig. 5. SIMS depth profiles of the CIGS films grown at the second-stage temperature of 350, 450 and 550°C

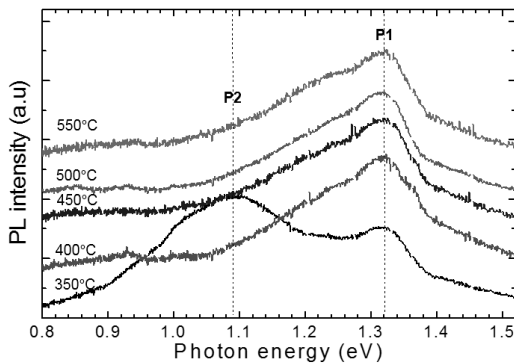


Fig. 6. Low-temperature PL spectra of the CIGS films grown at the second-stage temperature of 350, 450, and 550°C

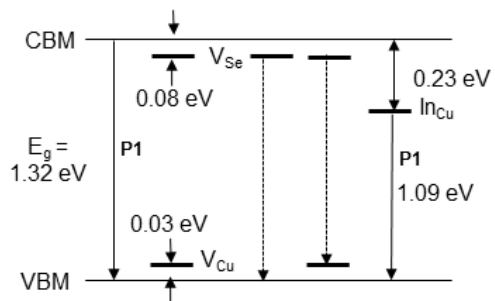


Fig. 7. Schematic of defect levels in CIGS films at low temperature (10K)

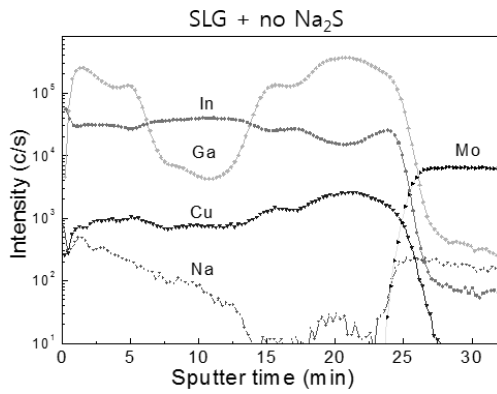


Fig. 8. AES depth profiles of components in CIGS film grown at 350°C on Mo/SLG substrate without Na₂S underlayer

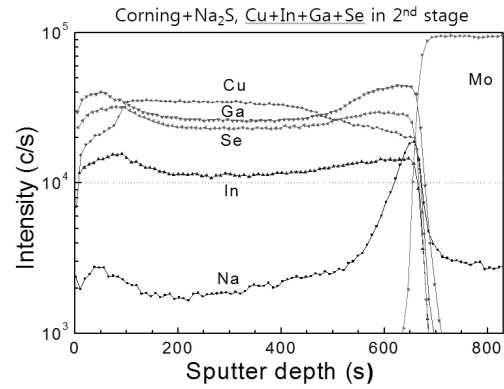


Fig. 10. SIMS depth profiles of components in CIGS film grown at 350°C on Corning glass with Na₂S underlayer and continuous supply of In and Ga in the second stage

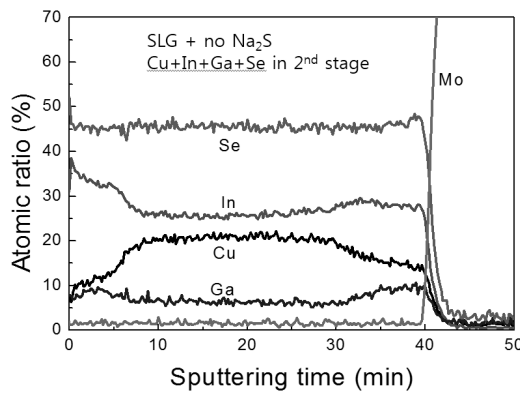


Fig. 9. AES depth profiles of components in CIGS film grown at 350°C on Mo/SLG without Na₂S underlayer and continuous supply of In and Ga in the second stage

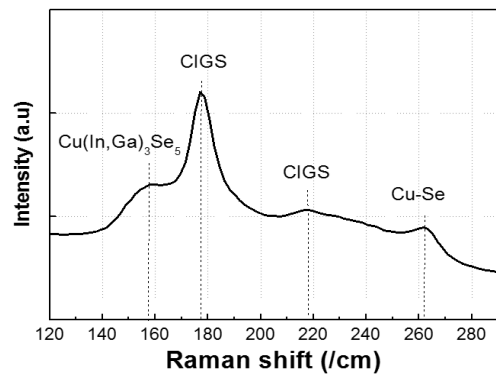


Fig. 11. Raman spectrum of the CIGS film grown at 350°C on Corning glass with Na₂S underlayer and continuous supply of In and Ga in the second stage

로 공급하여 제조된 CIGS 박막내의 각 조성들의 SIMS depth profile이다. 그림에서는 모든 원소가 깊이에 따라 균일하게 분포되었음을 알 수 있다. 특히, Fig. 8에서 CIGS 표면 아래쪽에 Ga 이 매우 부족했었는데 여기서는 Ga의 분포가 상당히 일정하였다. 이를 통해서 Na₂S 하부층을 활용하면 저온에서도 보다 더 균일한 depth profile을 갖게 되었음을 알 수 있었다. 하지만 여전히 표면 가까이에서는 구리의 농도가 급격히 낮아지고 Ga과 In의 농도가 급격히 올라감을 알 수 있다. In 농도가 증가하는 것은 Fig. 9와 비슷하나 Ga 농도도 증가하는 것이 다른 점이고 CuIn₃Se₅ 상에 Ga이 많이 들어감을 알 수 있다.

Fig. 11은 Fig. 10에 보여주는 조성분포를 갖는 CIGS 박막의 Raman spectra이다. CIGS 상 이외에도 second phase로는 beta CIGS상인 Cu(In,Ga)₃Se₅가 존재함을 분명히 알 수 있다. 이는 앞의 AES나 SIMS분석에서도 표면에 In과 Ga의 농도분포에서 어느 정도 예상된 결과와 일치한다.

Fig. 11에서 Beta CIGS상 이외에도 Cu-Se peak이 나타났는데 이는 진공증착시에는 Cu_{2-x}Se상으로 생성되며 CIGS 박막의 표면 안쪽 구리가 많은 부분에 존재할 것으로 추정된다. 구리는

저온에도 확산이 잘 되므로 이는 추가 열처리를 통하여 제거가 가능하다.

Fig. 12는 저온 PL spectra이다. 가장 강한 peak 인 P4 peak은 In과 Ga이 Cu 자리에 들어가는 antisite defect 때문으로 사료된다¹⁸⁻²⁰. CIGS 표면에 Ga 및 In의 농도가 높고 구리의 농도가 낮아 In과 Ga이 구리 빈자리에 들어가는 antisite deep-level defect 인 In_{Cu} 및 Ga_{Cu}를 형성한다. 이때 peak은 1.02에서 1.1 eV까지 넓게 분포되어 있고 1.05eV 부근에서 peak이 잘 나타난다. 정확하게는 In_{Cu}가 약 1.08 eV, Ga_{Cu}가 약 1.04 eV 정도의 에너지를 발산하며 두 결함이 혼재되어 넓게 분포되어 있음을 알 수 있다. 이들 antisite defects들은 deep donor로 작용하며 defect energy level은 conduction band minimum에서 0.24 및 0.28 eV 정도 아래에 위치하는 것으로 사료된다.

1.15eV 부근에 생성되는 P3 peak은 donor-acceptor pair (V_{Se}-V_{Cu}) recombination으로 알려져있다. 0.96eV에서 나오는 P5는 자세히 알려진 바 없고 불완전한 반응에 의한 CuInSe₂와 CuGaSe₂ 상분리에서 생성된 결함일 가능성도 있다. 350°C 증착 실험에서 Ga의 진공증발 flux를 올려 실험해 본 결과 P3와 P5

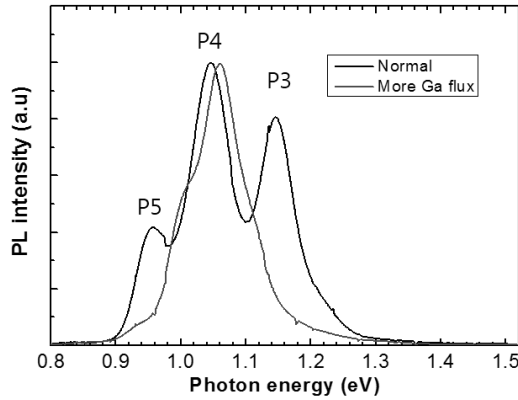


Fig. 12. low-temperature PL of the CIGS film grown at 350°C on corning glass with Na₂S underlayer and continuous supply of In and Ga in the second stage

peak은 사라졌다. 하지만 P4 peak은 아주 크게 나타났다. 참고로 550도에서 제조된 CIGS 박막에서는 P3, P4, P5가 나타나지 않았다 (Fig. 6).

3.3 저온 CIGS 태양전지 특성

CIGS 박막 태양전지는 다음 순서로 제조하였다. CIGS 증착 후, CdS 버퍼층은 chemical bath deposition (CBD) 방법을 사용해서 증착하였다²¹⁾. 증착된 CdS의 두께는 alpha step 측정으로 약 40 nm 정도이다. Hall 효과로 측정된 carrier 농도는 10¹²~10¹³/cm³으로 intrinsic에 가깝다.

CdS 버퍼층 위에 스퍼터링법으로 50 nm 두께의 intrinsic ZnO와 300~350 nm 두께의 Al-doped ZnO를 증착하였다. CIGS 위에 올린 ZnO의 면저항은 약 30~40 Ω/□이다. Front contact을 위해 Al을 thermal evaporation법으로 shadowing mask를 이용하여 600~700 nm 증착하였다. 전극증착 후, 셀 면적이 0.44 cm² 되도록 면도칼로 scribing하고 이외의 부분은 Mo 후면전극이 드러나도록 박막을 제거하고 Ag paste를 도포하여 셀을 완성하였다.

Fig. 13은 350°C 증착된 CIGS 박막을 이용한 CIGS 태양전지 J-V curve이다. Na₂S가 없을 때와 있을 때를 비교하였고, 참고로 고온(550°C) 증착된 CIGS 박막태양전지와도 비교하였다. 이들 태양전지의 광전압 변수들(short-circuit current (J_{sc}), open-circuit voltage (V_{oc}), fill factor (FF), 그리고 efficiency)은 Table 1에 요약하였다.

Na₂S 하부층이 없을 경우 변환효율이 6.6%이었고 Na₂S 하부층을 이용할 경우 효율이 9.4%로 증가하였다. 결과적으로 Na₂S 하부층이 적용이 미세구조와 각 원소들의 농도분포를 개선시켜 태양전지 효율이 증가하였음을 보여준다. 참고로 본 실험실에서 550°C에서 증착한 CIGS 박막으로 태양전지를 제조한 경우 변환효율이 17.8%이다^{17,21)}. Antireflective coating을 하면

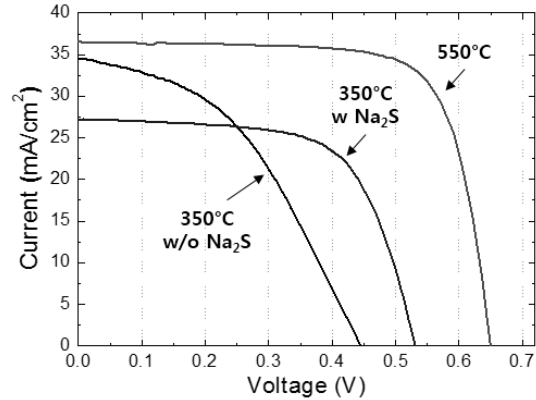


Fig. 13. Illuminated J-V curves of CIGS solar cells with CIGS films, grown at 350°C with and without Na₂S underlayer

Table 1. Photovoltaic parameters of CIGS solar cells with CIGS films grown at 350°C with and without Na₂S underlayer

specimen	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF	Effi. (%)
350°C, w/o Na ₂ S	35.4	0.445	0.44	6.6
350°C, Na ₂ S	27.2	0.531	0.65	9.4
550°C	36.5	0.65	0.74	17.6

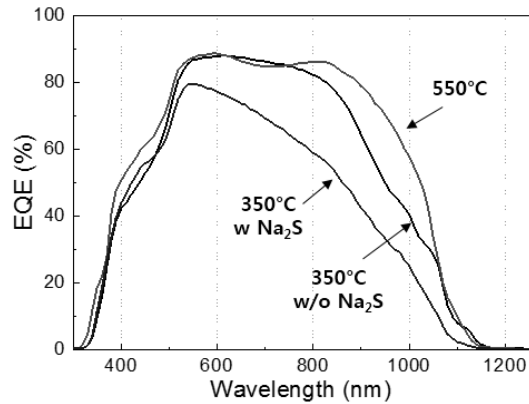


Fig. 14. External quantum efficiency of CIGS solar cells with CIGS films grown at various conditions

18%이상 구현이 가능하다.

350°C 증착된 시편은 second stage에서도 In과 Ga를 공급하여 Cu의 농도가 전체적으로는 낮은 편이다. EDX로 분석한 구리의 평균농도는 Na₂S 없이 증착된 CIGS 박막에서는 Cu/(In+Ga)=0.58 이었고, Na₂S 하부층을 사용한 CIGS 박막에서는 0.78이었다. 저온증착으로 미세구조나 결정성이 나쁜 이유도 있지만 전반적으로 구리 농도가 너무 낮아 효율이 저하된 점도 있다. V_{oc}, J_{sc}, 및 FF 변화는 표면 조성과 벌크 조성에 크게 의존한다. 본 실험에서는 CIGS 벌크 조성과 표면 조성을 최적화한 상태가 아니므로 최적화 상태에서는 효율이 더 증대 될 것으로 기대된다. 단락전류는 Ga 농도를 조절하면 가능하나 기본적으로 개방전압을 올리는 것이 효율을 올리는 핵심이다.

Fig. 14는 external quantum efficiency (EQE) spectra 이다. 350°C 증착된 CIGS박막을 이용한 태양전지에서는 증파장과 장파장에서 EQE가 크게 낮아짐을 알 수 있다. 이는 CIGS 박막 내의 Ga의 농도 분포, 결함 농도, junction width 등과 연결되어 있어 좀 더 추후 좀 더 심도있는 연구분석이 필요하다.

4. 결론

본 연구에서는 Mo 위에 30 nm 두께의 Na₂S층을 증착하여 CIGS 성장시 Na이 공급되도록 하였으며, 이에 따른 CIGS 박막의 미세구조, 조성분포 변화, deep-level defect 변화 등을 분석하고 태양전지 특성과 연계하였다. 특히 350도 저온증착의 가능성을 점검하였다.

기판온도를 550°C에서 350°C 내려 CIGS 박막을 제조한 결과 Raman analysis에서 표면에 beta CIGS상인 Cu(In,Ga)₃Se₅ 상이 second pahse 존재하였고, 표면 안쪽에 Cu₂₋₁Se 상이 second paphase로 존재하였다. 이는 저온에서 구리와 In-Ga의 상호확산이 잘 이루어지지 않아서이다. 450°C이하에서는 단결정 columnar 구조가 아닌 층계형 구조로 상호확산의 어려움으로 결정이 매우 작았다. 고온에서는 표면에 Na 농도가 높고 저온에서는 벌크에 Na 농도가 높았다. 350°C에서 증착된 시편에서는 구리 자리에 In이 채워지는 antisite deep-level defect인 In_{Cu}이 존재하였다. 따라서 온도가 낮아질수록 Na 도핑을 통한 긍정적인 효과가 줄어들다는 것을 알 수 있었다.

저온에서 불균한 원소들의 depth profile을 개선하기 위해 CIGS 증착시 second stage에 기존의 Cu 및 Se 에 추가로 In과 Ga 을 증발시켜 Ga 농도분포를 개선시켰다. In과 Ga의 추가 공급으로 모든 원소들의 분포도가 일정한 AES depth profile을 얻었다. 그리고 beta CIGS상인 Cu(In,Ga)₃Se₅가 second phase로 표면에 약간 존재함을 알 수 있었다.

CIGS 태양전지효율은 표면에 Cu(In,Ga)₃Se₅의 형성과 함께 Na 효과가 어우러져 시너지 효과를 나타내어 효율이 올라감을 확인하였다. 결과적으로 30 nm 두께의 Na₂S 하부층이 저온에서 CIGS 박막을 증착시키는데 도움이 됨을 확인할 수 있었고 추후 flexible CIGS 태양전지 연구에 도움이 될 것이라 생각된다.

Acknowledgments

This work was supported by the Engineering Research Center program (2012-0001167) and the Priority Research Center program (2011-0031407) funded by the Korea Ministry of Education.

References

1. M. Lammer, U. Klemm, and M. Powalla, "Sodium co-evaporation for low temperature Cu(In,Ga)Se₂ Deposition", *Thin Solid Films*, 387, 33-36 (2001).
2. S. Marsillac, S. Dorn, R. Rocheleau, and E. Miller, "Low-temperature deposition of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells on various substrates", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 82, 45-52 (2004).
3. M. Lammer, R. Kniese, and M. Powalla, "In-line deposited Cu(In,Ga)Se₂ solar cells: influence of deposition temperature and Na co-evaporation on carrier collection", *Thin Solid Films*, 451, 175-178 (2004).
4. R. Caballero, C.A. Kaufmann, T. Eisenbarth, M. Cancela, R. Hesse, T. Unold, A. Eicke, R. Klenk, and H.W. Schock, "The influence of Na on low temperature growth of CIGS thin film solar cells on polyimide substrates", *Thin Solid Films*, 517, 2187-2190 (2009).
5. J. Hedstrom, H. Ohlsen, M. Bodegard, A. Kylner, L. Stolt, D. Hariskos, M. Ruckh, and H.-W. Schock, *Proc. 23rd IEEE Photovolt. Spec. Conf.*, IEEE, Piscataway, N.J., 364 (1993).
6. K. Granath, M. Bodegard, and L. Stolt, *Solar Energy Mater. Solar Cells* 60, 279-293 (2000).
7. M. Lammer, U. Klemm, and M. Powalla, *Thin Solid Films* 387, 33 (2001).
8. M. A. Contreras, B. Egaas, P. Dippo, J. Webb, J. Granata, K. Ramanathan, S. Asher, A. Swartzlander, and R. Noufi, *Proc. 26th IEEE Photovolt. Spec. Conf.*, IEEE, Piscataway, N.J., 359 (1997).
9. T. Nakada, D. Iga, H. Ohbo, and A. Kunioka, *Jpn. J. Appl. Phys.* 36, 732 (1997).
10. B. M. Keyes, F. Hasoon, P. Dippo, A. Balcioglu, and F. Abulfotuh, *Proc. 26th IEEE Photovolt. Spec. Conf.*, IEEE, Piscataway, N.J., 479, 1997.
11. S.-H. Wei, S. B. Zhang, and A. Zunger, *J. Appl. Phys.* 85, 7214 (1999).
12. J. E. Granata, J. R. Sites, S. Asher, and J. Matson, *Proc. 26th IEEE Photovolt. Spec. Conf.*, IEEE, Piscataway, N. J., 387 (1997).
13. M. Bodegard, K. Granath, and L. Stolt, *Thin Solid Films* 361, 9 (2000).
14. A. Chirila, A. N. Tiwari, Potassium induced surface modification of Cu(In,Ga)Se₂ thin films for high-efficiency solar cells, *Nature Materials*, 12, 1107-1111 (2013).
15. Y. M. Shin, D. H. Shin, J.H. Kim, B. T. Ahn, Effect of Na doping using Na₂S on the structure and photovoltaic properties of CIGS solar cells, *Current Applied Physics*, 11, S59-S64 (2011).
16. Y. M. Shin, C. S. Lee, D. H. Shin, Y. M. Ko, E. A. Al-Amr, H. S. Kwon, B. Y. Ahn, Characterization of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells grown on Na-free glass with an NaF layer on a Mo film, *ECS J. Solid State Science & Tech.*, 2, P248-P252 (2013).
17. K. H. Kim, K. H. Yoon, J. H. Yun, B. T. Ahn, Effects of Se flux on the microstructure of Cu(In,Ga)Se₂ thin film deposited by a three-stage co-evaporation process, *Electrochem. Solid-State*

- Letters*, 9, A382-A385 (2006).
18. S. Ishizuka, A. Yamada, M. Islam, H. Shibata, P. Fons, T. Sakurai, K. Akimoto, and S. Niki, *J. Appl. Phys.* 106, (2009), 034908.
 19. S. H. Wei, S. B. Zhang, A. Zunger, Effects of Ga addition to CuInSe₂ on its electronic, structural, and defect properties, *Appl. Phys. Lett.*, 72, 3199-3201 (1998).
 20. S. H. Wei, S. B. Zhang, A. Zunger, Effects of Na on the electrical and structural properties of CuInSe₂, *J. Appl. Phys.*, 85, 7214-7218 (1999)
 21. B. T. Ahn, L. Larina, K. H. Kim, S. J. Ahn, Development of new buffer layers for Cu(In,Ga)Se₂ solar cells, *Pure Appl. Chem.* 80, 2091-2102 (2008).