

투명 전도막 개선을 통한 $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$ 박막태양전지 효율 향상에 관한 연구

김기림¹, 손경태², 김민영², 조성희³, 신준철³, 임동건^{2,3,a}

¹ 한국생산기술연구원

² 한국교통대학교 전자공학과

³ 한국교통대학교 정보기술융합학과

Improvement of Efficiency of $\text{Cu}(\text{In}_x, \text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$ Thin Film Solar Cell by Enhanced Transparent Conductive Oxide Films

Kilim Kim¹, Kyeongtae Son², Minyoung Kim², Junchul Shin³, Sunghee Jo³,
and Donggun Lim^{2,3,a}

¹ Korea Institute of Industrial Technology, Gawngju 500-480, Korea

² Department of Electronic Engineering, Korea National University of Transportation, Chungju 380-720, Korea

³ Department of IT Convergence, Korea National University of Transportation, Chungju 380-720, Korea

(Received February 12, 2014; Revised March 3, 2014; Accepted March 19, 2014)

Abstract: In this study, Sputtering method was used to grow Al-doped ZnO films on a CIGS absorber layer, in order to examine the effect of TCO on properties of CIGS solar cell devices. Structural, electrical and optical properties were investigated by varied thickness of Al-doped ZnO films. Also, relation to the application as a window layer in CIGS thin film solar cell were studied. It was found that the electrical and structural properties of ZnO:Al film improved with increasing its thickness. However, the optical properties degraded. J_{sc} of the fabricated CIGS based solar cells was significantly influenced by the variation of the ZnO:Al window layer thickness. Because ZnO:Al window layer is one of the R_s factors in CIGS solar cell. R_s has the biggest influence on efficiency characteristic. In order to obtain high efficiency of CIGS solar cell, ZnO:Al window layer should be fabricated with electrically and optically optimized.

Keywords: Solar cell, $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$, Transparent conductive oxide films, ZnO:Al layer

1. 서론

단결정 태양전지 시장이 성장함에 따라 Si계 원료·

소재 부족의 문제로 인하여 박막형 태양전지에 대한 관심이 높아지고 있다. 박막형 태양전지는 비정질 및 결정질 실리콘 박막형 태양전지, 화합물 반도체 태양전지 등으로 구분할 수 있다. 화합물 반도체인 CIGS ($\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$)는 직접 천이형 반도체로서 열적으로 매우 안정하고 특히 높은 광흡수계수 ($1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$)를 가지기 때문에 박막형 태양전지의 광흡수층 재료로 널리 사용되고 있다 [1]. 최근, Si계 태양전지를 대

a. Corresponding author; dglim@ut.ac.kr

Copyright ©2014 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.

체할 수 있는 ZnO/CdS/CIGS/Mo 구조의 CIGS 박막형 태양전지에 대한 다양한 연구 및 개발이 진행되고 있다 [2]. ZnO는 대표적인 투명전도성 산화물 (transparent conducting oxide, TCO) 중 하나로 넓은 밴드갭 (3.37 eV)과 우수한 전기적, 광학적 및 구조적 특성으로 인해 평판 패널 디스플레이, 태양전지, 광전소자 등의 광전자공학 분야에 널리 사용되고 있다 [3,4]. ITO (indium tin oxide)에 비해 가격이 저렴한 ZnO는 ITO 대체물질 중 하나로서 전기전도도 및 광투과율을 향상시키기 위한 다양한 연구들이 진행되고 있다 [5]. 특히, ZnO:Al (Al-doped ZnO) 박막은 전기전도성과 가시광선 영역에서의 광투과율이 높으며, ITO 박막과 비교하여 저온 성장이 가능하고 생산 단가가 크게 낮다 [6]. 이와 같은 장점들로 인해 ZnO:Al 박막은 태양전지의 투명전극으로 적용되고 있으며, 투명 전도막은 태양전지의 직렬저항 성분을 많이 차지하고 있으며, 효과적인 광흡수를 위해 우수한 투과율 가져야 한다. 본 연구에서는 ZnO:Al 투명전극의 전기적 광학적 특성을 비교한 후, 동일한 CIGS 광흡수층과 CdS buffer layer 구조 위에 적용하여 Cu(In_xGa_{1-x})Se₂ 박막태양전지 효율에 미치는 영향에 대하여 연구하였다.

2. 실험 방법

2.1 ZnO 박막제작

ZnO 박막은 Corning 1737 glass 위에 증착하였으며, solar cell 제작 시 CdS/CIGS/Mo/SLG 구조 위에 박막을 증착하였다. Corning glass는 초음파세척기에서 아세톤, 메틸 알콜, 초순수의 순서로 상온에서 10분씩 세척하였다. 상온에서 RF 마그네트론 스퍼터를 이용하여 증착하였으며, 이때 사용된 타겟은 5N 순도의 i-ZnO 타겟과 98 wt%의 ZnO에 2 wt%의 AlO₃가 첨가된 타겟을 사용하였다. 박막의 제조 조건은 표 1과 표 2에 나타내었다. ZnO:Al 박막을 증착시킨 후, surface profiler (Kosaka Laboratory. Ltd, ET-3000i)을 이용하여 박막의 두께를 측정하였으며, SEM (scanning electron microscopy)과 XRD (X-ray diffractometer)를 이용하여 구조적 특성을 평가하였다. 박막의 전기적 특성은 Ecopia, HMS-3000)을 이용하여 분석하였으며, Scinco사의 S-3100 UV/VIR spectrometer를 이용하여 광학적 특성을 분석하였다.

Table 1. Fabrication conditions of i-ZnO thin films.

Parameter	Conditions
Target	ZnO(99.999 wt%)
RF power	150 W
Base pressure	10 ⁻⁷ Torr
Working pressure	5 mTorr
Ar gas flow rate	40 sccm
Film thickness	50 nm
Substrate temperature	Room temperature

Table 2. Fabrication conditions of ZnO:Al thin films.

Parameter	Conditions
Target	ZnO:Al(98 wt% : 2 wt%)
RF power	100 W
Base pressure	10 ⁻⁷ Torr
Working pressure	5 mTorr
Ar gas flow rate	80 sccm
Film thickness	100 nm ~ 900 nm
Substrate temperature	Room temperature

2.2 CIGS 태양전지 제작

Mo 박막이 증착된 SLG 위에 co-evaporation을 이용한 3-stage 법으로 약 2 um 두께의 CIGS (Cu(In_xGa_{1-x})Se₂) 박막을 증착시켰다. 성장된 CIGS박막의 조성은 Cu/III (Cu/In + Ga)= 0.86, Ga/III (Ga/In + Ga)= 0.36을 유지하였으며, CIGS 박막의 밴드갭 에너지는 UV-visible spectroscopy를 통해 투과율을 측정 후 계산식 $(\alpha h\nu)^2 = A(E-E_g)$ 계산식을 사용하여 밴드갭 1.2 eV를 얻을 수 있었다. CdS 버퍼층은 CBD법을 이용하여 약 70 nm를 증착하였고, RF 마그네트론 스퍼터를 이용하여 고저항 i-ZnO층 50 nm와 n타입의 ZnO:Al 박막을 100 nm ~ 900 nm 증착하였다. Al 그리드 전극은 E-beam evaporation을 이용하여 약 1.5 um을 증착하였다. 본 실험에서는 반사 방지막은 적용하지 않았다.

3. 결과 및 고찰

3.1 ZnO:Al 박막의 구조적 특성

그림 1은 ZnO:Al 박막의 두께 변화에 따른 X회절

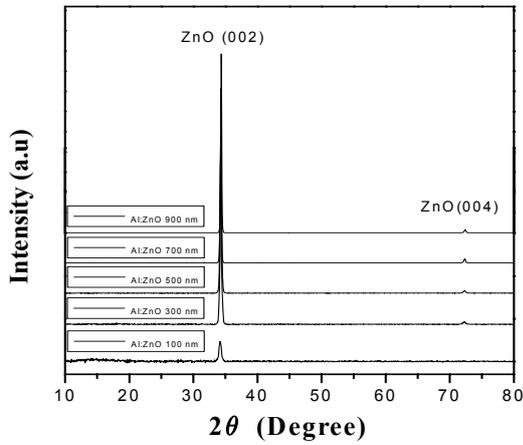


Fig. 1. XRD pattern of ZnO:Al with different thicknesses grown over corning glass substrates.

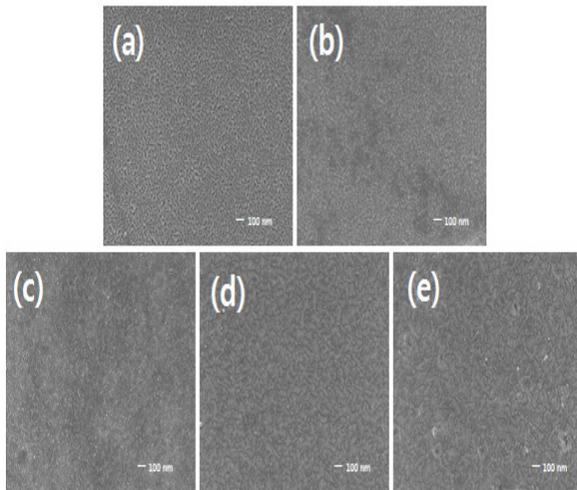


Fig. 2. SEM image of ZnO:Al films with different thicknesses grown over corning glass substrates. (a) 100 nm, (b) 300 nm, (c) 500 nm, (d) 700 nm, and (e) 900 nm.

패턴을 보여주고 있다. 모든 샘플들에서 (0 0 2) 피크의 우선 배향성을 보였으며 (0 0 2) 피크 외에도 아주 약한 강도의 (0 0 4) 피크 또한 측정되었다. (0 0 2) 피크의 우선 배향성을 보이는 것으로 보아 ZnO:Al 박막이 c-축 수직 육각배향의 다결정 구조로 형성되었음을 알 수 있다. 박막의 두께가 두꺼워질수록 (0 0 2) 피크의 강도도 세지고, 반가폭 또한 줄어드는 것을 알 수 있었다. 그림 2를 통해 박막의 두께가 두꺼워짐에 따라 결정립의 크기가 증가하는 것을 관찰할 수

있었으며 결정립의 크기가 커짐에 따라 얇은 박막에서 보이던 pin hole이 없어지는 것을 볼 수 있었다.

3.2 ZnO:Al 박막의 전기적 특성

그림 3은 두께 변화에 따른 ZnO:Al 박막의 면저항 값과 캐리어 농도 비저항값을 나타내고 있다. ZnO:Al 박막의 두께가 100 nm일 때 592.28 Ω/□의 면저항과 5.57×10^{-3} Ω-cm의 비저항을 나타내었고, 900 nm일 때 28 Ω/□의 면저항과 5.86×10^{-4} Ω-cm의 비저항을 나타내었다.

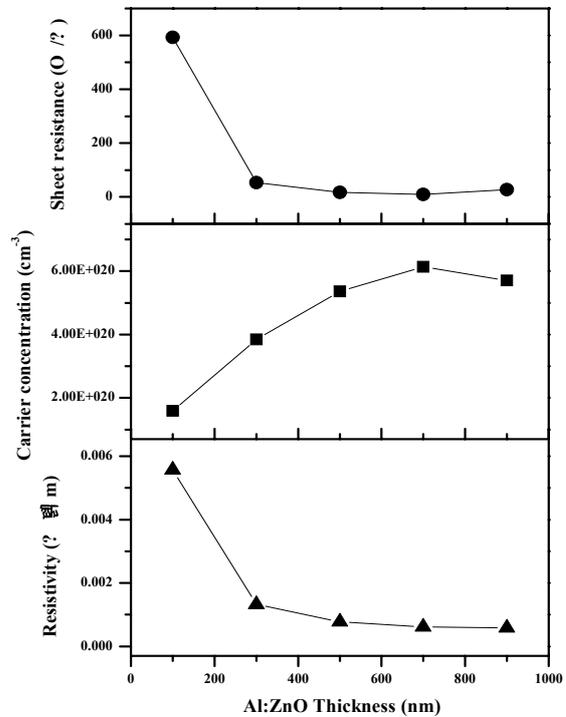


Fig. 3. Electrical properties of various ZnO:Al thin films as a function of film thickness.

ZnO:Al의 두께가 증가함에 따라 면저항과 비저항이 감소하는 것을 볼 수 있었다. ZnO:Al의 두께가 100 nm에서 900 nm까지 증가함에 따라 캐리어 농도가 점차 증가하는 경향을 보였고, ZnO:Al의 두께가 700 nm일 때, 6.14×10^{20} cm⁻³의 가장 높은 캐리어 농도를 나타내었다. ZnO:Al의 두께가 두꺼워질수록 면저항과 비저항이 감소하는데 이는 박막의 두께가 두꺼워질수록 캐리어 농도가 증가하기 때문이라 할

수 있다. 이를 통해 박막의 두께가 두꺼워질수록 전기적 특성이 개선된다는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 박막이 두껍게 증착됨에 따라 grain size가 커지고, 이로 인해 grain boundary에서의 산란이 줄어들기 때문에 전기적 특성이 개선된다고 알려져 있다. 박막의 두께가 줄어드는 것은 빈약한 결정화와 연관이 있다. 박막의 결정이 엉성하게 이루어져 있으면 원자결합이 완벽하지 못하기 때문에 수많은 결함들이 생긴다. 이러한 결함들은 캐리어의 움직임을 가두고 이로 인해서 캐리어의 농도가 줄어들게 된다.

3.3 ZnO:Al 박막의 광학적 특성

그림 4는 300~1,100 nm 파장영역에서 ZnO:Al의 두께 변화에 따른 투과율을 나타내고 있다. 박막의 두께가 얇을수록 투과도는 향상됨을 보여준다. 박막의 두께가 100 nm일 때, optical edge가 단파장대로 이동한 것을 볼 수 있는데, 이는 ZnO:Al 박막의 구조적 특성을 통해 결정립의 크기는 감소되어 결정성 저하에 기인하지만 광투과율은 향상된다고 판단된다.

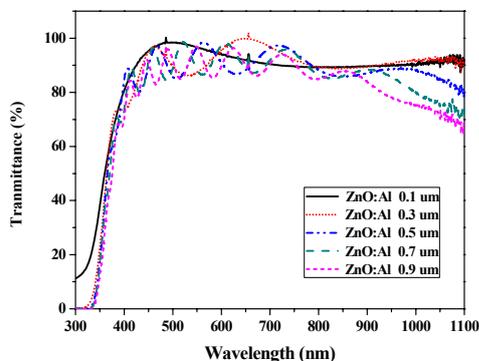


Fig. 4. Optical transmittance spectra of ZnO:Al thin films grown with different thickness.

그림 5는 400~1,100 nm 파장영역에서의 ZnO:Al의 두께 변화에 따른 평균 투과율은 나타낸다. 그래프에 따르면 박막의 두께가 두꺼워질수록 투과율의 저하되는 것을 알 수 있다. 400~1,100 nm의 파장영역은 1.2 eV의 에너지 밴드갭을 갖는 CIGS 광 흡수층이 빛을 흡수하여 광 변환을 하는 영역이므로 태양전지 성능을 결정짓는 영역이라 할 수 있다. 400~1,100 nm 파장영역에서 박막의 두께 감소와 투과도의 향상을 통해

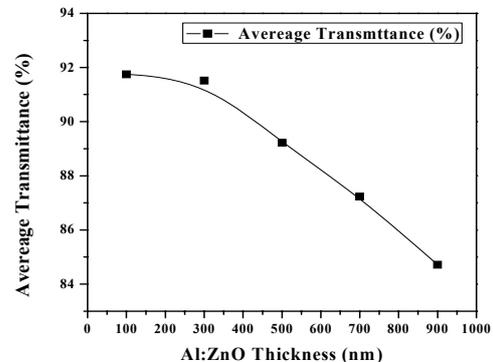


Fig. 5. Average optical transmittance of ZnO:Al thin films in the spectrum range 400~1,100 nm,

태양전지의 전체적인 전기적 특성을 발전시킬 수 있다.

3.4 ZnO:Al 박막의 CIGS 태양전지 적용

그림 6은 ZnO:Al 박막의 두께 변화에 따른 CIGS 박막 태양전지의 성능을 나타내고 있다. ZnO:Al 박막의 두께가 100 nm에서 500 nm로 변함에 따라 CIGS 박막 태양전지의 단락 전류값은 27.36 mA/cm^2 에서 29.521 mA/cm^2 까지 변함을 알 수 있다. 이는 ZnO:Al 박막의 두께가 두꺼워짐에 따라 박막의 비저항값이 작아지고, 직렬저항을 낮추어 단락전류를 증가시킨다고 볼 수 있다. ZnO:Al 박막의 두께가 700 nm와 900 nm에서는 이론적인 결과와 달리 단락 전류값이 떨어지는 것을 확인할 수 있다. ZnO 박막의 광투과율 스펙트럼에서 볼 수 있듯이, 박막의 두께가 증가할수록 900 nm 장파장영역 이상에서 급격한 광투과율 감소를 하지만 전기적 특성은 개선되지만 광학적 특성이 나빠짐에 따라 두께 700 nm가 900 nm의 두께보다 더 낮은 단락전류 값을 얻어졌다고 판단된다. 또한 투명전극 성분으로 인한 단락전류 저하보다 CdS/CIGS 계면 형성에서의 결함으로 인해 캐리어 재결합과 ZnO/CdS/CIGS에 의한 표면 반사과정으로 캐리어 손실에서 기인이 되어 단락전류가 감소되었다고 생각된다. Fill factor는 단락전류와 같이 직렬저항의 제한을 많이 받는 요소이다. ZnO:Al 박막의 두께가 두꺼워질수록 직렬저항의 성분은 작아지기 때문에, 100 nm에서 500 nm으로 ZnO:Al 박막의 두께가 증가

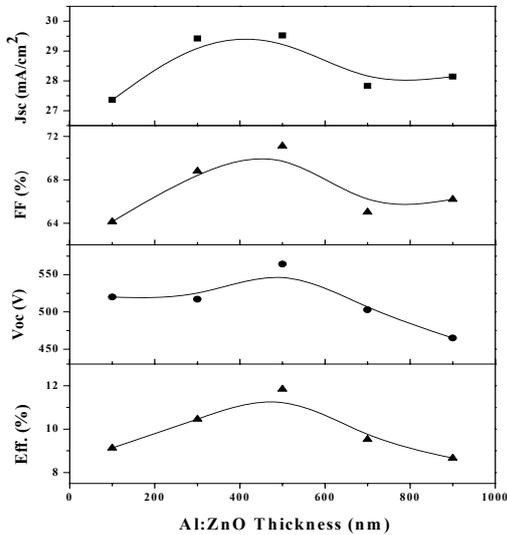


Fig. 6. $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ solar cell performances as a function of ZnO:Al window layer thickness.

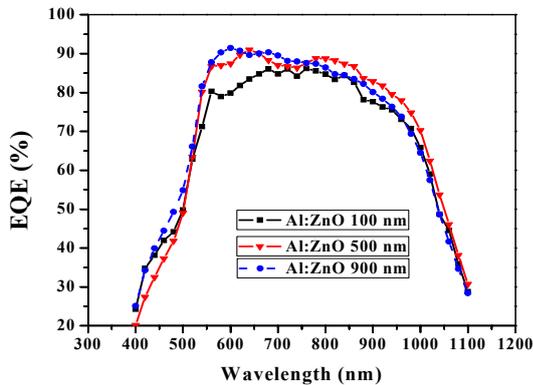


Fig. 7. External QE curve of fabricated CIGS solar cell.

할수록 직렬성분 저항이 작아지고 단락전류 성분이 커져 fill factor 또한 커지는 것이라 볼 수 있다. ZnO:Al 박막의 두께가 500 nm에서 71.116%의 가장 높은 값을 얻을 수 있었다. 위에서 언급한 바와 같이 ZnO:Al 박막의 두께는 CIGS 박막 태양전지의 직렬저항 성분과 밀접한 연관이 있다. 따라서 ZnO:Al 박막의 두께의 변화에 따라서 단락전류 성분 값의 변화가 생기기 때문에 이는 효율에도 영향을 미친다. 단락전류 성분이 가장 큰 ZnO:Al 박막의 두께가 500 nm일 때, 12.375%의 효율 값을 얻을 수 있었다.

그림 7은 ZnO:Al 박막의 두께 변화에 따른 CIGS

박막태양전지의 양자효율을 나타내고 있다. 단락전류가 가장 낮은 ZnO:Al 박막의 두께가 100 nm일 때 양자효율 또한 가장 낮은 값을 나타냈다. ZnO:Al 박막의 두께 변화에 따른 모든 샘플들에서 400 nm 파장영역에서 양자효율이 떨어지는 현상을 발견할 수 있는데, 이는 CdS 버퍼층 ($E_g = 2.4 \text{ eV}$)에 의한 광흡수로 인한 단락전류의 손실 때문이다. ZnO:Al 박막에 구조적 특성을 통해 알 수 있듯이, 박막의 두께가 증가할수록 결정립 크기 증가로 결정입계에서의 산란이 감소되어 박막의 결정성이 향상되었기 때문에 550 nm 파장 영역에서 두께 900 nm의 양자효율이 가장 높은 것으로 보인다. 또한 ZnO:Al 박막의 광투과율 스펙트럼을 통해 박막의 두께가 증가할수록, 장파장 900 nm 영역에서 광투과율이 급격히 감소되므로 양자 효율 또한 장파장 900 nm영역에서 감소되는 것으로 보여준다. 이를 통해 ZnO:Al 박막의 두께가 투명 전도막의 특성을 제한하는 중요한 요인이라는 것을 알 수 있고, 효율과도 밀접한 관계가 있다고 볼 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 CIGS 태양전지의 셀 성능 평가에서 투명전도막이 미치는 영향에 대하여 연구하기 위하여 투명전도막의 두께를 가변하여 CIGS 태양전지에 적용하여 보았다. ZnO:Al 투명전도막의 두께가 두꺼워질수록 결정립의 크기가 커지며 (0 0 2) 우선 배향성을 나타내는 것을 알 수 있었다. 또한 박막의 두께가 두꺼워질수록 투과율은 저하되지만 비저항은 향상되는 것으로 보아 박막의 두께 가변에 따른 광학적 특성과 전기적 특성이 상충관계에 있다는 것을 알 수 있었다. CIGS 박막태양전지에서 투명전도막은 직렬저항의 성분을 나타내기에 전기적 특성을 최대화하는 동시에 광학적 특성 또한 저하되지 않도록 최적화하는 것이 CIGS 박막태양전지의 효율 향상을 위한 방법이라 할 수 있다.

감사의 글

본 연구는 2014년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원 (KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제이며, 한국연구재단의 지역혁신인력양성사업에 의해 수행된 과제입니다.

REFERENCES

- [1] J. H. Kim, *Ceramist*, **13**, 12 (2010).
- [2] S. K. Kim, J. C. Lee, K. H. Yoon, J. S. Song, S. H. Kwon, and B. T. Ahn, *Kor. Sol. Energ. Soc. Spring Conference*, **98**, 507 (1998).
- [3] S. Fernandez, A. Martinez-Steele, J. J. Gandia, and F. B. Naranio, *Thin Solid Films*, **517**, 3152 (2009).
- [4] T. Yanagisawa, T. Kojima, and T. Koyanagi, *Microelectron. Reliab.*, **44**, 229 (2004).
- [5] S. Fay, J. Steihauser, S. Nicolay, and C. Ballif, *Thin Solid Films*, **518**, 2961 (2010).
- [6] O. Nakagawara, Y. Kishimoto, H. Seto, Y. Koshido, Y. Yoshino, and T. Makino, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 091904 (2006).