

Sulfurization 온도와 Cu/(In+Ga) 비가 Cu(In,Ga)Se₂ 박막 내 S 함량에 미치는 영향

고영민 · 김지혜 · 신영민 · R. B. V. Chalapathy · 안병태*

한국과학기술원 신소재공학과, 대전시 유성구 대학로 291, 305-338

Effects of sulfurization temperature and Cu/(In+Ga) ratio on Sulfur content in Cu(In,Ga)Se₂ thin films

Young Min Ko · Ji Hye Kim · Young Min Shin · R. B. V. Chalapathy · Byung Tae Ahn*

Department of Materials Science and Engineering, KAIST, Daehak-ro 291, Yuseong-goo, Daejeon 305-338, Korea

ABSTRACT: It is known that sulfide at the Cu(In,Ga)Se₂ (CIGSe₂) surface plays a positive role in CIGSe₂ solar cells. We investigated the substitution of S with Se on the CIGSe₂ surface in S atmosphere. We observed that the sulfur content in the CIGSe₂ films changed according to sulfurization temperature and Cu/(In+Ga) ratio. The sulfur content in the CIGSe₂ films increased with increasing the annealing temperature and Cu/(In+Ga) ratio. Also Cu migration toward the surface increased at higher temperature. Since high Cu concentration at the CIGSe₂ surface is detrimental role, it is necessary to reduce the S annealing temperature as low as 200°C. The cell performance was improved at 200°C sulfurization.

Key words: Sulfur content, Sulfurization temperature, Cu ratio, CIGSe₂

Nomenclature

CIGSe₂ : Cu(In,Ga)Se₂

AES : Auger electron spectroscopy

V_{oc} : open-circuit voltage

J_{sc} : short-circuit current

FF : fill factor

EQE : external quantum efficiency

1. 서론

태양전지는 친환경적이라는 이유로 꾸준히 연구되어 왔으며 최근 전력 사용량의 급증으로 인한 전력 에너지 공급 부족으로 인해 태양전지 개발 연구에 대한 관심이 점진적으로 증가하고 있다. 고효율과 가격 절감을 목표로 활발하게 연구되고 있는 태양전지 흡수층 재료는 Cu(In,Ga)Se₂ (CIGSe₂)로 현재 0.5cm² 면적에서 ZSW가 효율 21.7%를 달성했다¹⁾.

CIGSe₂ 태양전지의 효율 향상을 위해 CIGSe₂ 흡수층 증착 후 sulfurization하여 표면에 S를 추가함으로써 밴드갭을 증가시키는 방법이 사용되고 있다. 이는 대면적화를 위한 흡수층 증착방법 중 하나인 sputtering을 이용한 흡수층을 사용하여 태양전지를 제조하는 경우, 개방 전압이 감소하는 문제를 해결하기 위해 고안되었지만 지금은 흡수층 증착방법의 종류와 관계없이 이용되고 있다.

표면 sulfurization은 CIGSe₂ 표면 밴드갭을 증가시켜 CIGSe₂/CdS 계면의 재결합 장벽을 높여 계면에서 발생하는 재결합을 줄이며, deep trap state를 S로 passivation하여 재결합으로 인한 전류손실을 감소시킨다는 장점이 있다²⁾. H₂S를 사용하여 sulfurization하는 것이 가장 대중적이고 상업화된 방법이지만 이 기체의 독성 때문에 In₂S₃나 S 분말을 사용하기도 한다^{3,4)}. 또한 sulfurization에서 S 원자의 확산 거동은 CIGSe₂ 기판의 온도에 따른 표면 grain 구조에 따라 달라진다⁵⁾.

본 연구에서는 S 분말을 사용하여 CIGSe₂ 박막을 서로 다른 온도에서 sulfurization하고, 각 온도에서 CIGSe₂ 박막의 Cu 비가 다를 때 sulfurization을 거친 CIGSe₂ 박막의 S 함량이 어떻게 달라지는지 분석하였다.

*Corresponding author: btahn@kaist.ac.kr

Received February 23, 2015; Revised February 27, 2015;

Accepted March 3, 2015

2. 실험 방법

본 실험에서는 soda-lime glass(SLG)/Mo 기판을 사용하였고 Mo의 증착 방법과 조건은 이전 문헌에 명시되어 있다⁶⁾. CIGSe₂ 박막 제조를 위해 각각의 Cu, In, Ga, Se source를 가열하여 증착하는 co-evaporator를 사용하였으며 low 10⁻⁶ torr 이하의 진공도에서 3-stage process를 이용하였다. 1st stage에서는 기판 온도 350~400°C에서 In, Ga과 Se이 증착되었고, 2nd stage에서는 570~600°C에서 Cu와 Se이 증착되었으며, 마지막 3rd stage에서는 In, Ga 그리고 Se이 2nd stage와 동일한 온도에서 증착되었다. 3rd stage가 종료된 후 기판온도가 약 400°C로 떨어질 때까지 Se 분위기를 유지하였다. 위 3-stage process 중 2nd stage의 공정 시간으로 Cu/(In+Ga) 비를 조절하였다.

Fig. 1은 sulfurization 공정 모식도이다. S 분말을 source로 사용하여 3-stage process를 거친 CIGSe₂ 박막의 sulfurization을 진행하였다. 5 mg의 S 분말과 CIGSe₂ 기판을 graphite 보트에 넣은 후 뚜껑을 덮어 석영관 안에 넣었다. 먼저 low 10⁻² torr의 진공도를 조성한 후, 질소를 흘려주어 공정압력을 760 torr로 조성하였다. Sulfurization 온도의 경우 온도와 무관하게 10분 동안 승온하였고, 목표 온도에서 10분간 유지한 후 자연 냉각시켰다 (Fig. 2). Sulfurization 을 거친 CIGSe₂ 박막의 태양 전지 제조 공정은 이전 문헌에 명시되어 있다⁶⁾.

CIGSe₂ 박막은 energy-dispersive x-ray spectroscopy (EDS), Raman spectroscopy, Auger electron spectroscopy (AES)와 저온 Photoluminescence (PL)로 분석하였다. 태양전지 특성은 AM 1.5 spectrum 100 mW/cm² 세기에서 측정하였다.

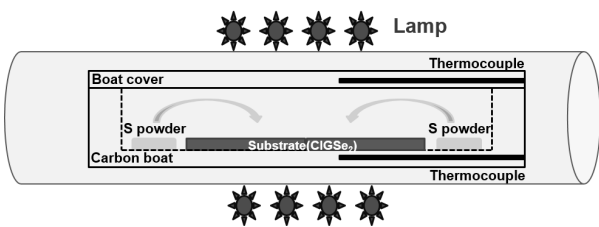


Fig. 1. Schematic diagram for sulfurization process

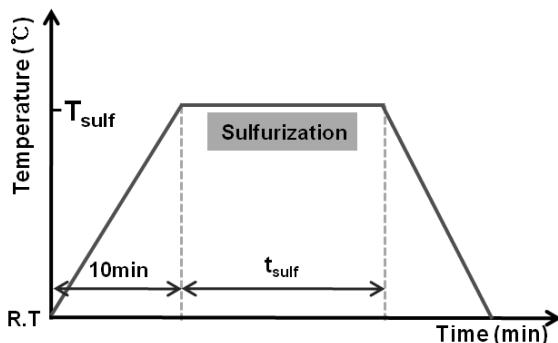


Fig. 2. Temperature profile for sulfurization process

3. 결과 및 토론

Fig. 3에 여러 온도에서 sulfurization을 거친 CIGSe₂ 박막의 S 원소 함량 변화를 나타내었다. EDS 분석을 통해 sulfurization 온도가 증가함에 따라 S의 함량이 증가하는 것을 확인하였다. 이렇게 온도에 따라 박막이 포함하고 있는 S 원소의 양이 많아지는 것은 온도가 증가하면 S의 증기압이 크게 증가하여 S 원자와 CIGSe₂ 박막의 반응기회를 증가시키기 때문이다.

Fig. 4는 S가 sulfurization 온도에 따라 박막 표면과 내부에 어떻게 분포하는지 CIGSe₂ 박막 내부의 원소 별 AES profile을 통해 확인하였다. S와 Se는 sulfurization 온도가 증가함에 따라 다른 양상을 보였다. S의 경우 sulfurization 온도가 높아질수록 CIGSe₂ 흡수층 내로 들어가는 S의 양이 많아지고 분포 깊이도 증가하였다. 그리고 S가 표면에 존재하는 양은 400°C에서 550°C로 가면서 증가하지만 다시 580°C에서는 감소하였다. 즉, S의 농도가 stoichiometry 가까이 도달하면 더 이상 증가하지 않고 내부로 확산되는 것을 알 수 있다. 박막 표면의 sulfurization에 따른 Se의 S로의 치환으로 인해 표면 Se의 농도가 감소하게 되는데, 온도가 증가하면 박막 표면 부근에서의 Se 감소량이 증가한다.

S와 Se 이외에 눈에 띄는 분포 변화를 보인 원소는 Cu이다. 상대적으로 낮은 온도인 400°C에서 Cu는 벌크 영역보다 표면 부근에서 농도가 3~5 at% 정도 낮았다. 550°C에서는 벌크와 표면 부근의 농도 차이가 다소 감소하여 1~3 at% 정도였으며, 580°C에서는 표면 부근에서의 Cu 농도가 벌크에서의 농도보다 커지는 것을 확인하였다(1~2 at%). 이는 sulfurization 온도가 증가하면서, 높은 이동성을 갖는 Cu가 박막 외부에 존재하는 S 사이의 정전기적 인력에 의해 표면 부근으로 확산되었기 때문으로 추측된다.

Fig. 5는 sulfurization 온도에 따라 증가한 S가 CIGSe₂ 박막에서 어떤 구조적인 변화를 보여주는 Raman spectra이다. 박막

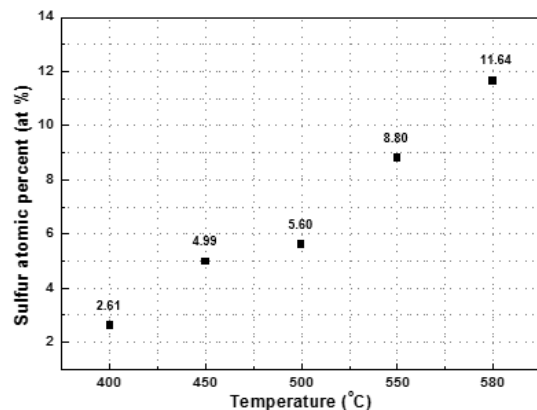


Fig. 3. Amount of sulfur in sulfurized CIGSe₂ at various temperature

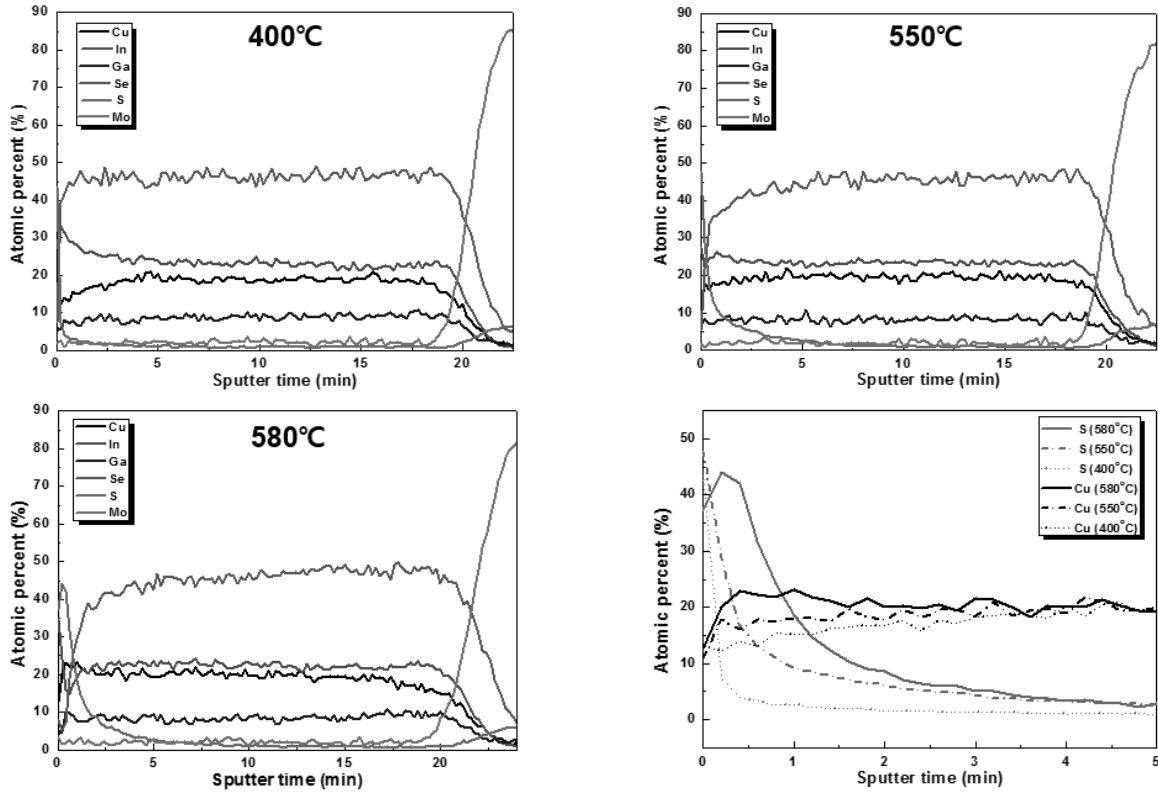


Fig. 4. AES depth profile of sulfurized CIGSe₂ at various temperature

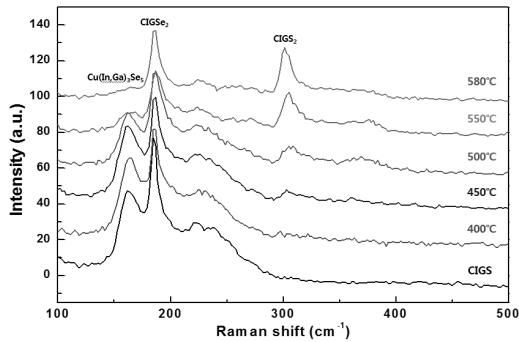


Fig. 5. Raman spectra of sulfurized CIGSe₂ at various temperature

내 S의 함량이 많아질수록(온도가 증가 할수록) CIGSe₂ peak의 크기가 감소하고 CIGS₂ peak의 크기는 증가하였다. 450°C 이상의 온도에서 CIGS₂ peak의 존재가 명확하게 확인되고, 온도가 증가할수록 그 세기는 증가하였다. 약 161 cm⁻¹의 Cu(In,Ga)₃Se₅ (OVC) peak은 sulfurization 공정에서 사용된 CIGSe₂ 박막이 Cu-poor 였기 때문에 생성된 것이다⁷⁾.

Fig. 6은 Cu 비에 따른 CIGSe₂ 박막의 S 원소 함량을 보여준다. 이 때 Cu 비는 sulfurization을 거치기 전 CIGSe₂ 박막의 원소의 at %로 계산되었다. Cu 비가 0.67에서 0.87로 증가할 때 S의 양은 큰 변화가 없는 반면(8.8 그리고 8.5 at%), 0.97로 증가할 경우 S의 양이 44.18 at%로 크게 증가하였다.

Fig. 7은 sulfurization을 거친 CIGSe₂ 박막의 구조 변화를 보

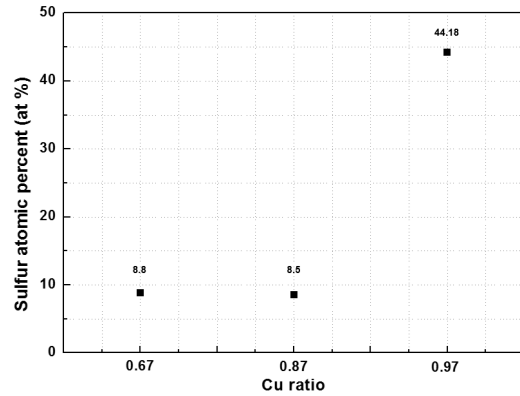


Fig. 6. Sulfur content in 550°C-sulfurized CIGSe₂ films having different Cu ratio

여준다. 0.67과 0.87의 Cu 비를 갖는 박막의 Raman spectrum에서는 CIGSe₂와 CIGS₂ peak이 함께 나타나고 Cu 비가 0.97인 경우 오직 CIGS₂ peak만 관찰되었다. 이는 박막 내에 존재하는 Se 대부분이 S로 치환되었다는 것을 의미한다. Sulfurization 중 CIGSe₂ 박막 표면에서 양전하를 띠는 Cu와 음전하를 띠는 S 사이에 정전기적 인력이 작용하게 되고 이러한 반응성은 박막의 Cu 비에 따라 달라지는데 Cu의 함량이 많을 때 이러한 반응 기회가 더욱 증가하면서 박막 표면으로 incorporate되는 S의 양이 증가한다고 생각된다.

Fig. 8의 450~580°C 영역에서 0.67, 0.87 그리고 0.97의 Cu

비에 대한 Raman spectrum을 살펴보면 Cu 비가 0.97인 경우는 나머지 경우와 다르게 이미 500°C에서부터 CIGS₂ peak만 나타나는 것을 알 수 있다. 또한 450°C에서 500°C로 온도가 증가했

을 때 CIGSe₂ peak만 존재했던 것과는 반대로 CIGS₂ peak은 전혀 나타나지 않고 CIGS₂ peak만 존재하였다. Sulfurization을 거친 CIGSe₂ 박막의 S 함량이 Cu 비 0.87~0.97 사이, 특히 450~500°C 사이에서 급격히 증가하는 것으로 보아 Cu와 S의 반응성은 Cu 비와 온도 두 변수에 의해 달라지며 두 변수의 특정 영역에서 크게 증가한다고 할 수 있다. Sulfurization을 거친 CIGSe₂ 박막으로 태양전지를 제조한 경우 그 효율은 고온에서 진행했을 때 더 낮아졌다. 이유는 Cu가 표면으로 확산되어 Cu/(In+Ga) 농도가 높았기 때문이다.

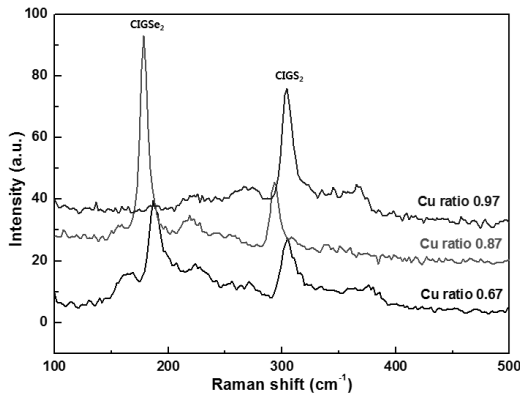


Fig. 7. Raman spectra of 550°C-sulfurized CIGSe₂ films having different Cu ratio

Fig. 9는 200°C로 온도를 크게 낮추어 sulfurization한 CIGSe₂ 태양전지의 J-V curve와 EQE curve이다. Table 1의 결과와 같이 효율이 13.2%에서 14.0%로 개선되었다. 그리고 Fig. 10의 dark J-V curve를 보면 역포화 전류가 2 order 작아졌음을 알 수 있다. 이는 Y. M. Shin *et al.*에서 sulfurization을 거친 후 표면에

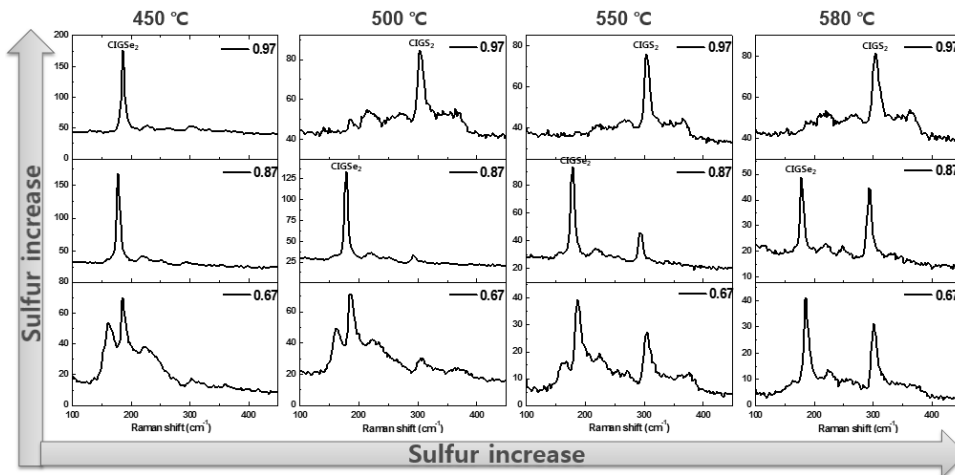


Fig. 8. Variation of Raman spectra of sulfurized CIGSe₂ films having three different Cu ratio by temperature increase

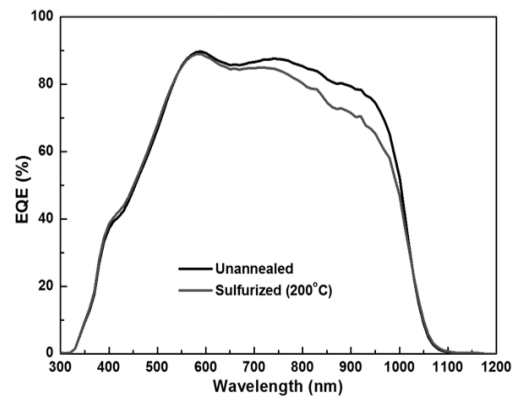
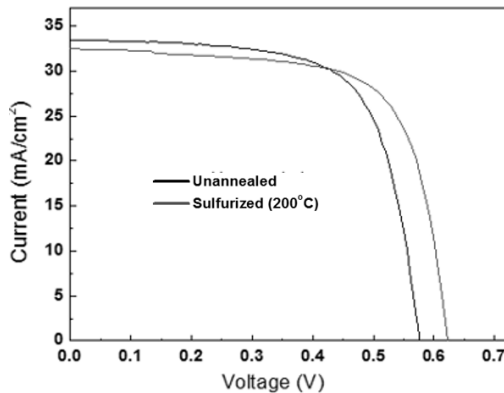


Fig. 9. Illuminated J-V curves and EQE curves of unannealed and 200°C-sulfurized CIGSe₂ solar cells

Table 1. Photovoltaic property of unannealed and 200°C-sulfurized CIGSe₂ solar cells

Annealing process	Eff. (%)	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	R _{sh} (Ω/cm ²)	R _s (Ω/cm ²)	J ₀ (mA/cm ²)
Unannealed	13.16	0.58	33.47	68.22	540.54	0.52	5.21×10 ⁻⁶
sulfurized (200°C)	14.03	0.62	32.48	69.34	495.05	0.27	8.39×10 ⁻⁸

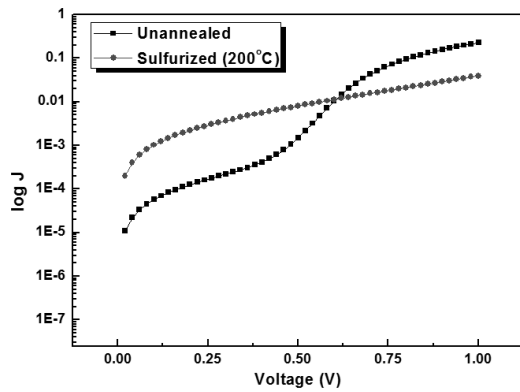


Fig. 10. Dark J-V curve of unannealed and 200°C- sulfurized CIGSe₂ solar cells

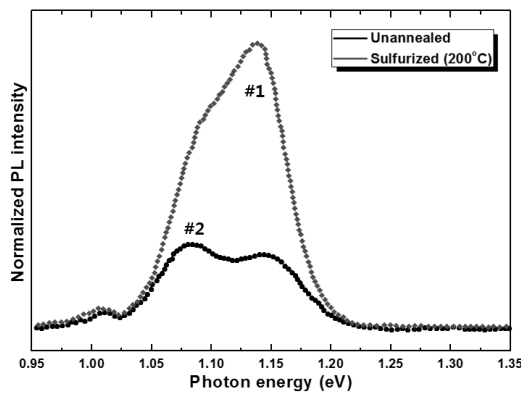


Fig. 11. PL curve of unannealed and 200°C-sulfurized CIGSe₂ solar cells

밴드갭이 더 큰 sulfide가 존재하기 때문이다⁸⁾.

Fig. 11은 열처리 전후 CIGSe₂ 박막의 PL peak의 세기를 보여 준다. 200°C에서 sulfurization한 후 shallow level emission peak의 세기가 크게 증가하였다. 이는 박막 내에 존재하는 non radiative defect complex가 감소했기 때문이다. 따라서 효과적인 sulfurization은 200°C와 같이 저온에서 해야 함을 알 수 있었다.

4. 결론

본 논문에서는 온도와 Cu/(In+Ga) 비가 각각 CIGSe₂ 박막의 sulfurization에 미치는 영향에 대한 연구가 수행되었다. Sulfurization 온도가 증가할수록 CIGSe₂ 박막 내 S의 양이 증가하는 것을 확인하였다. 이는 sulfurization 온도 상승에 의한 S의 증기압 증가에 따른 S와 CIGSe₂ 박막 표면과의 반응 기회 증가에 의한 것으로 생각된다. 또한 CIGSe₂ 박막 내 Cu/(In+Ga) 비의 증가에 의해서도 sulfurization 후 박막 내 S의 양이 증가하는 것을 관찰하였다. 이는 이동성이 좋고 양전하를 띠는 Cu와 음전하

를 띠는 S 사이의 정전기적 인력에 의한 박막 표면에서의 반응 기회 증가에 의한 것으로 추측된다. 이렇게 고온에서 열처리하고 Cu 비가 높을 때 효율은 더 낮아졌다. 그러므로 태양전지의 성능 향상을 위해서는 200°C와 같은 낮은 온도에서의 열처리가 필요하다.

Acknowledgments

This work was supported by the Center for Inorganic Photovoltaic Materials (No. 2012-0001167).

References

1. M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta and E. D. Dunlop, "Solar cell efficiency table", *Prog. Photovoltaics*, Vol. 23, No. 1, pp. 1-9 (2015).
2. U. Rau, M. Schmitt, D. Hillburger, F. Engelhardt, O. Seifert, W. Riedl, J. Rimmasch, J. Parisi and F. Karg, "Influence of Na and S incorporation on the electronic transport properties of Cu(In,Ga)Se₂ solar cell", *Proc. 25th IEEE Photovoltaic Specialist Conf*, Washington, IEEE, pp. 1005-1008 (1996).
3. K. Kushiya, "Key near-term R&D issues for continuous improvement in CIS-based thin-film PV modules", *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells.*, Vol. 93, No. 6-7, pp. 1037-1041 (2009).
4. D. Ohashi, T. Nakada and A. Kunioka, "Improved CIGS thin-film solar cells by surface sulfurization using In₂S₃ and sulfur vapor", *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells.*, Vol. 67, No. 1-4, pp. 261-265, 2001.
5. T. Nakada, H. Ohbo, T. Watanabe, H. Nakazawa, M. Matsui and A. Kunioka, "Improved Cu(In,Ga)(S,Se)₂ thin film solar cells by surface sulfurization", *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells.*, Vol. 49, No. 1-4, pp. 285-290 (1997).
6. H. N. R. Shin, Y. M. Shin, J. H. Kim, J. H. Yun, B. K. Park and B. T. Ahn, "Low-temperature Deposition of Cu(In,Ga)Se₂ Absorber using Na₂S Underlayer", *Current Photovoltaic Research*, Vol. 2, No. 1, pp. 28-35 (2014).
7. X. Fontane, V. Izquierdo-Rosa, L. Calvo-Barrio, J. Alvarez-Garcia, A. Perez-Rodriguez, J. R. Morante and W. Witte, "In-depth resolved Raman scattering analysis of secondary phases in Cu-poor CuInSe₂ based thin films", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 95, pp. 121907 (2009).
8. Y. M. Shin, C. S. Lee, D. H. Shin, H. S. Kwon, B. G. Park and B. T. Ahn, "Surface modification of CIGS film by annealing and its effect on the band structure and photovoltaic properties of CIGS solar cells", *Curr. Appl. Phys.*, Vol. 15, pp. 18-24 (2015).