

3-5족 적층형과 $\text{CuInGa}(\text{S},\text{Se})_2$ 및 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ 화합물반도체 박막태양전지

정연길[†] · 박동원 · 이재광 · 이재영*

광주과학기술원 차세대에너지연구소, *광주과학기술원 환경공학부
(2015년 8월 11일 접수, 2015년 8월 18일 심사, 2015년 8월 25일 채택)

III-V Tandem, $\text{CuInGa}(\text{S},\text{Se})_2$, and $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ Compound Semiconductor Thin Film Solar Cells

Yonkil Jeong[†], Dong-Won Park, Jae Kwang Lee, and Jaeyoung Lee*

Research Institute for Solar and Sustainable Energies (RISE), Gwangju Institute of Science and Technology (GIST), Gwangju 61005, Republic of Korea

*School of Environmental Science and Engineering, GIST, Gwangju 61005, Republic of Korea

(Received August 11, 2015; Revised August 18, 2015; Accepted August 25, 2015)

초 록

신 기후변화대응(Post 2020)을 위한 대체에너지의 역할과 더불어 태양전지의 중요성이 높아져 가고 있다. 태양전지의 종류는 크게 재료관점에서 보면 유기물과 무기물 계열로 구분할 수 있지만 대규모 발전역할에서는 현재까지 실리콘과 같이 양산성과 안정성 기반의 무기물 태양전지가 주된 역할을 하고 있다. 특히 최근 몇 년간 화합물반도체 태양전지에 대한 연구는 급속도로 가속화되면서 3-5족 적층형 태양전지, chalcopyrite 계열 $\text{CuInGa}(\text{S},\text{Se})_2$ (CIGSSe) 태양전지와 kesterite 계열 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ (CZTSSe) 태양전지 연구가 대표적으로 주류를 이루어 왔다. 따라서 화합물반도체 태양전지에서 주류를 이루고 있는 3-5족 적층형, CIGSSe 및 CZTSSe 태양전지들의 연구개발동향 및 기술적인 주요내용들에 대해 소개하고자 한다.

Abstract

Solar cells with other alternative energies are being importantly recognized related with post-2020 climate change regime formation. In a point of view of materials, solar cells are classified to organic and inorganic solar cells which can provide a plant-scale electricity. In particular, recent studies about compound semiconductor solar cells, such as III-V tandem solar cells, chalcopyrite-series CIGSSe solar cells, and kesterite-series CZTSSe solar cells were rapidly accelerated. In this report, we introduce a research trend and technical issues for the compound semiconductor solar cells.

Keywords: compound semiconductor solar cells, III-V tandem solar cells, concentrating photovoltaics, CIGSSe solar cells, CZTSSe solar cells

1. 서 론

3-5족 적층형 태양전지의 경우는 알려진 바와 같이 기준 AM1.5G 1-sun 입력과위(0.1 W/cm²) 조건하에서 30%를 초과하는 고효율 태양전지로서 분자선 에피택시(Molecular Beam Epitaxy), 금속유기기상증착(Metal Organic Vapor Phase Epitaxy) 등의 방법을 사용해 제조되며 적층되는 박막의 수만해도 3중접합 태양전지의 경우 14개층 이상을 가지며, 기판을 제외하고 대략 5~6 mm의 전체 박막두께를 가지는 고도의 단결정 적층기술이 필요한 하이엔드 기술이다[1-14]. 따라서 기

술장벽이 매우 높으며 해외 선진국과는 짧게는 몇 년에서 길게는 10년 이상의 기술격차가 있는 것으로 평가되고 있다. 3-5족 적층형 태양전지는 인공위성의 자체전원을 위한 특수목적으로 사용되고 있으며, 지상용 대규모 발전을 위해서는 렌즈를 사용한 집광형 태양전지(Concentrating photovoltaics : CPV)로 응용이 되고 있고, 수백 배 집광비에서 46%라는 초고효율을 현재 기록하고 있다[15]. 지상용 목적의 3-5족 집광형 태양전지는 평판 태양전지 패널과 달리 일반적으로 태양전지 셀(Cell), 바이패스 다이오드, 방열기판이 결합되어 있는 형태의 서브리시버 모듈(Sub-receiver module), 태양광을 집광할 수 있는 렌즈, 태양광을 추적할 수 있는 트래킹 시스템(Tracker)으로 구성되어 있기 때문에 발전에 있어서는 고비용 구조를 가지며 음지가 많이 발생할 수 있는 도시형 입지에서는 균일한 발전을 하는데 불리하지만, 일사량이 많은 초원지대에서는 가장 유리한 발전으로 받아들여지고 있으며 LCOE (Levelized cost of electricity = Total life cycle cost/Total lifetime energy production) 관점에서 대규모 발전의 경우

[†] Corresponding Author: Research Institute for Solar and Sustainable Energies (RISE), Gwangju Institute of Science and Technology (GIST), Gwangju 61005, Republic of Korea
Tel: +82-62-715-3533 e-mail: yjeong@gist.ac.kr

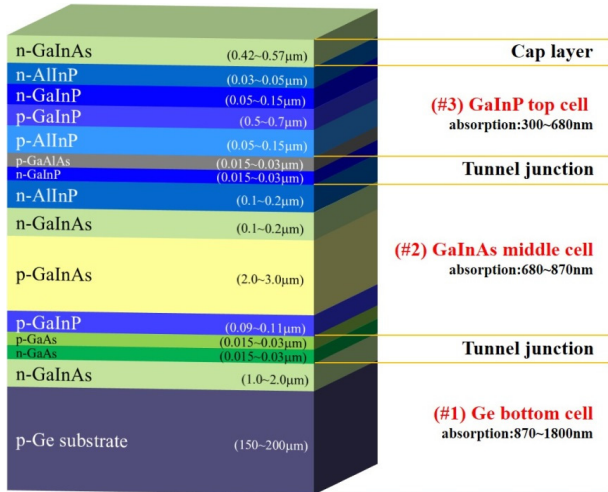


Figure 1. Schematic of Ge-based III-V triple-junction solar cell structure and absorption range of each cell.

최저 발전단가로 예측이 된 적도 있다[16]. 연구실 규모에서 월등히 높은 효율기록에도 불구하고 3-5족 집광형 태양전지가 대중적인 발전 아이템으로 인식되기 어려운 이유는 시뮬레이터 기반의 연구실 성능과 지속적인 아웃도어 테스트 환경에서의 태양전지 실효성능과의 사이에 아직까지 괴리가 있기 때문에 시스템 전체의 경제성과 실효성능에 있어서 더욱 더 연구개선이 필요하다. 본문에서는 집광형 시스템 전체를 세세하게 다루기보다 핵심이 되는 태양전지 셀의 구조, 특징 및 성능 등에 대해 살펴보고자 한다.

CIGSse 태양전지는 동시증발법(Co-evaporation), 스퍼터링(Sputtering), 용액기반 프로세스, 전기증착(Electrodeposition) 등의 방법을 사용해 제조되며 기판을 제외하고 대략 2~3 mm의 전체 박막두께를 가지는 건식 및 습식 방법을 혼용한 완전히 다른 종류의 이종재료들의 조합기술이다 [17-23]. CIGSe 태양전지의 경우는 연구실 규모에서 동시증발법을 사용해 효율 20%를 초과하는 성능과 스퍼터링 방법을 사용해 대면적 양산형 모듈에서 16% 수준의 성능이 확인되면서 실리콘 태양전지와 가격 경쟁력 및 플렉시블 기능성을 갖춘 태양전지에 대한 기대감과 함께 시장진입단계로 발전되었다. 그러나 최근의 글로벌 태양전지 시장동향에서 대규모 실리콘 태양전지 발전과의 모호한 가격경쟁력 및 성능 차별성으로 인한 CIGSe 태양전지 시장성 확보는 변수가 많아 지고 있으며 BIPV (Building-integrated photovoltaics)와 같은 기능성과 내구성을 겸비한 고효율 태양전지 제조의 기술장벽이 필요하다. 실리콘 태양전지로 접근하기 어려운 경량의 플렉시블 CIGSe 태양전지는 스마트폰의 보조배터리 역할과 유사한 solar charger로도 응용이 되고 있기 때문에 대규모 발전에서 벗어난 소형발전 아이템으로도 전도유망할 수 있다. CZTSSe 태양전지는 구조, 제조방법 등이 CIGSse 태양전지와 거의 같지만 박막을 구성하는 아연(Zn), 주석(Sn) 원소가 CIGSse의 인듐(In), 갈륨(Ga) 원소를 대체하는 형태로 결정명칭이 chalcopyrite에서 kesterite로 변경이 된다. 지구상에 풍부한 원소로 대체할 수 있다는 장점에 CIGSse보다 저가로 태양전지를 제조할 수 있는 이점이 있지만 현재까지 최고 효율은 연구실 규모에서 11% 수준이 기록되어 있다 [24-39]. CIGSse 및 CZTSSe와 같은 박막형 태양전지가 최근 글로벌 태양전지 시장 및 기술동향으로부터 뒤쳐지지 않기 위해서는 산업친화적인 대면적, 고효율, 초저가, 플렉시블의 키워드가 차세대 태양전지 경쟁에서 다시 한번 절실히 각인될 필요성이 있다. 본문에서는 박

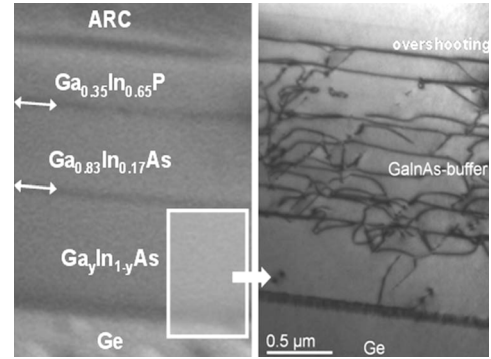


Figure 2. TEM image (left) of the epitaxial structure with Ge substrate, GaInAs buffer, GaInAs middle cell, GaInP top cell and antireflection coating (ARC). The tunnel diodes are marked with arrows. (220) bright field TEM cross section (right) with zoom into the step-graded GaInAs buffer structure. The InGaAs overshooting layer enhances relaxation to about 90% confirmed by x-ray diffraction. Dislocation densities in the active solar cell layers are below 10^6 cm^{-2} [40].

막을 구성하는 각 층의 구성 및 특징들에 대해 살펴보고자 한다.

2. 본 론

2.1. 3-5족 적층형 태양전지

3-5족 적층형 태양전지는 적층되는 박막뿐만 아니라 기판의 선택 및 처리가 매우 중요한 기술이며 가장 널리 쓰이는 기판은 갈륨비소(GaAs) 웨이퍼로서 갈륨비소에 결정격자상수가 일치된 격자정합(Lattice-matched)과, 결정결합이 적은 GaInAs, GaAlAs, GaInP와 같은 3원소 박막 혹은 GaInAlAs, GaInAlP와 같은 4원소 박막제조기술이 핵심이다. 3-5족 단결정 박막제조에서 격자정합은 중요한 이슈이지만 효율향상을 위한 격자부정합 메타모픽(Lattice-mismatched metamorphic) 기술도 연구개발 중심에 있다. 태양광 스펙트럼을 광범위하게 받을 수 있는 구조로는 Figure 1과 같이 갈륨비소와 유사한 격자상수를 가지는 게르마늄(Ge) 기판을 사용한 3중접합 태양전지를 구성할 수 있다.

게르마늄 기판을 사용한 3중접합 태양전지는 흡수범위를 결정짓는 물질에너지에 따라 게르마늄 하부 셀(Ge bottom cell), 갈륨인듐알루미늄 중간 셀(GaInAs middle cell), 갈륨인듐포스파이드 상부 셀(GaInP top cell)로 구분되며, 게르마늄 하부 셀의 게르마늄 기판이 p-type 역할을 함으로써 전체구조가 floating되어 있는 형태이다. 기본적으로 각 셀의 구성도 중요하지만 적층형으로서 각 셀의 전류정합(Current-matching)을 위한 터널접합(Tunnel junction) 기술도 매우 중요하며 고집광에 안정적인 heavy 도핑기술이 필요하다. 무반사(Antireflection) 코팅은 $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$ 의 일반적인 조합을 사용하거나 $\text{MgF}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ 혹은 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 조합을 응용하기도 한다. 결정성장 관점에서 게르마늄 기판과 적층되는 박막의 격자상수 불일치는 Figure 2의 전위(Dislocation) 전자현미경(TEM) 이미지와 같은 격자결함을 발생시키고 성능저하의 원인이 되며 에너지레벨 튜닝에 장애가 되지만 점진적 변화 버퍼층(graded-buffer layer)과 같은 메타모픽 기법 등을 사용해 결함을 줄이는 방법이 사용되고 있다[40]. 렌즈를 사용한 집광형 태양전지는 집광시 발생하는 열에 의한 성능저하를 줄이기 위해 금속전극 패턴의 열분산(heat dissipation) 혹은 열흡수원(heat sink)의 디자인이 매우 중요하며 연구실 성능과 지속적인 아웃도어 테스트 환

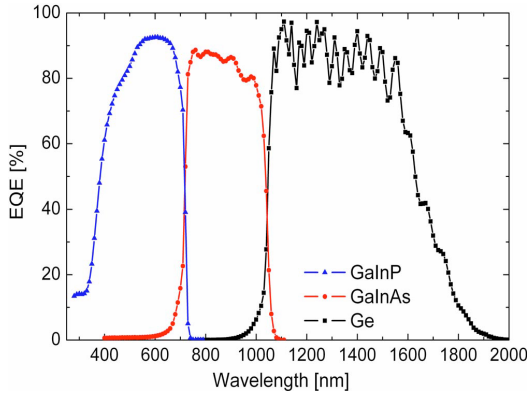


Figure 3. Absolute EQE of a metamorphic GaInP/GaInAs/Ge triple-junction solar cell[40].

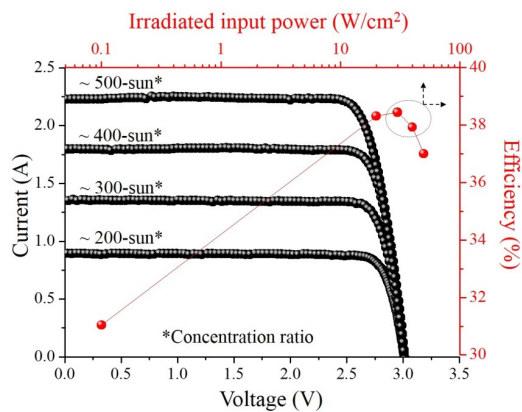


Figure 4. Current-voltage curves and efficiencies measured under highly irradiated continuous input powers of Ge-based III-V triple-junction solar cell with an active area of 0.3025 cm².

경에서의 태양전지 실효성능과의 괴리를 감소시키기 위한 필수 개발 요소이다.

집광형 태양전지는 각 셀의 파장에 따른 외부양자효율(External quantum efficiency: EQE)(Figure 3)을 구할 수 있으며 소자의 단락전류밀도(J_{sc})는 top cell 에 의해 제어된다. 단락전류밀도를 기준으로 집광량에 따른 전류의 선형증가도(Linearity)를 확인함으로써 집광비(Concentration ratio) 및 입력파워를 추측해서 계산할 수 있으나 레퍼런스가 되는 태양전지의 신뢰성이 필요하다. 입력파워의 측정은 heat transducer를 사용한 변환출력을 사용할 수도 있다.

Figure 4는 게르마늄 기판을 사용한 3중접합 태양전지의 입력파위에 따른 continuous-type 시뮬레이터 기반의 출력특성 및 효율변화를 측정 한 그래프로서 1-sun 조건(0.1 W/cm²)에서의 성능은 평균적으로 단락전류밀도(J_{sc})~14.5 mA/cm², 개방전압(V_{oc})~2.5 V, 충실도(FF)~84%, 효율(Eff.)~30% 수준이고 빛의 집광비에 따라 출력커브의 단락전류밀도는 선형적으로 변화하는 걸 볼 수 있다. 집광형 태양전지는 태양전지 소자의 품질 및 특성, 낮은 열저항 패키지를 가지는 서브리시버 모듈제작에 따라 더 높은 입력파위에도 Figure 4에 기록된 것보다 향상된 효율변화 특성을 가질 수 있다.

2.2. CIGSse 태양전지

CIGSse 태양전지는 황(S), 셀레늄(Se) 함유의 정도에 따라 CIGS, CIGSe, CIGSSe로 표기방법을 달리할 수 있다. 여기서는 가장 성능이

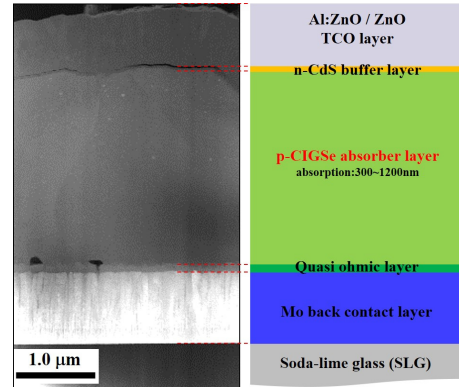


Figure 5. A TEM full structure image and schematic of conventional CIGSe solar cell structure fabricated using co-evaporation method.

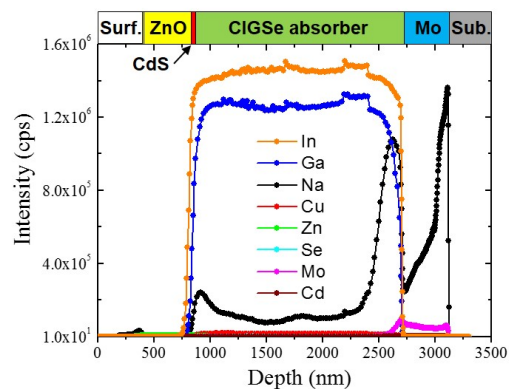


Figure 6. Secondary Ion Mass Spectrometer (SIMS) depth profile of a Na-incorporated CIGSe solar cell device fabricated using SLG substrate[41].

좋은 CIGSe에 대해 논의하고자 한다. CIGSe 태양전지(Figure 5)는 몰리브덴(Molybdenium : Mo) 금속이 증착된 유리기판(Soda-lime glass : SLG)을 일반적으로 사용해 제작되는 형태로 CIGSe 결정성장은 3-5족 태양전지의 단결정 에피택셜 성장과는 완전히 다른 다결정 성장 메커니즘을 가진다. 고효율 태양전지 제조방법인 동시증발법을 기반으로 보면 InGaSe의 전구체(Precursor)로부터 구리(Cu) 및 셀레늄(Se) 증착과 온도 조절을 통해 CIGSe 다결정 형성의 3-stage 프로세스를 거치게 되는데, 결과적으로 Mo 금속과 CIGSe 다결정 사이의 계면은 Figure 5의 TEM 이미지와 같이 부분적으로 bulky한 결정 void 를 가지며 500 °C 이상의 고온 열처리 과정에서 MoSe₂과 같은 heavy p-type의 준 오믹층(quasi-ohmic layer)이 자발적으로 형성되는 것으로 알려져 있다.

고효율을 위해서는 Figure 6과 같은 Na 프로파일을 가지는 CIGSe 제조를 위해 SLG 기판을 주로 사용하거나 혹은 플렉시블을 위해 금속포일(Metal foil)을 사용할 경우는 불순물 확산방지막과 함께 임의로 Na를 도핑하거나 해서 CIGSe grain boundary 크기의 다결정 등을 제어해서 효율을 향상 시키는 방법을 사용한다. CIGSe 흡수층은 Figure 7에서와 같이 물리적으로 (112)와 (220)의 우호적인 결정 방향성을 가지는 것으로 알려져 있으며 화학량론(Stoichiometry)적으로 Cu : (In+Ga) : Se = 1 : 1 : 2의 원소 조성비율을 가지는 chalcopyrite 결정 구조를 가진다. 그러나 정확한 1 : 1 : 2의 비율보다 약간의 Cu-poor [Cu/(In+Ga) < 1]와, 약간의 In-rich [In/Ga > 1]의 조성비율이 현재가

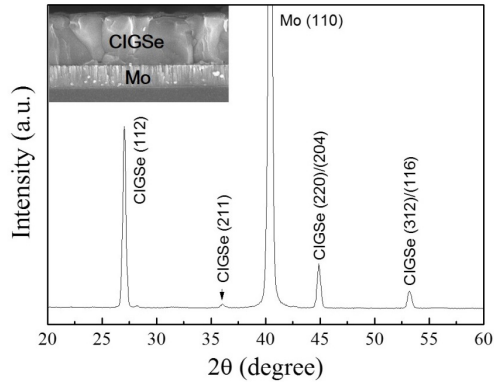


Figure 7. XRD peaks of the CIGSe polycrystalline. The inset displays a SEM image of CIGSe film on Mo/SLG.

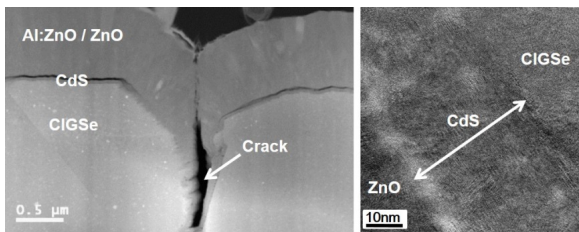


Figure 8. TEM images of a CIGSe crack structure and an interface between ZnO/CdS/CIGSe.

지 알려진 바로 가장 좋은 효율의 성능을 가지는 것으로 알려져 있다. 버퍼층의 제조는 건식 및 습식의 두 가지 방법을 사용할 수 있지만 현재까지 알려진 바로 습식방법의 CdS를 사용한 태양전지의 성능이 가장 좋은 것으로 알려져 있다. CIGSe 표면은 metal-terminated 혹은 S, Se-terminated된 매우 거친 피라미드 형태의 (112) 표면을 일반적으로 가지며 미세하지만 부분적으로 Figure 8에서와 같이 CIGSe 다결정 사이에는 크랙(Crack)이 존재한다.

건식방법의 CdS 제조는 이러한 크랙을 포괄적으로 덮을 수 없기 때문에 p-n 접합 및 원인불명의 손실들을 초래할 가능성이 높은 반면에 습식방법은 깊숙이 침투할 수 있는 특성 때문에 상대적으로 포괄적인 증착방법이 될 수 있으며 화학적 프로세스에 의한 CIGSe 표면처리 및 페르미 레벨 피닝(Fermi level pinning) 현상 등을 방지할 수 있는 장점이 있다. CdS 버퍼는 일반적으로 chemical bath deposition (CBD) 방법을 사용하며 50~80 nm 사이의 두께로 주로 증착을 한다. 투명전극으로는 일반적으로 알루미늄이 도핑된 Al:ZnO 혹은 ITO를 주로 스퍼터링 방법을 사용해 증착을 하는데, 이에 앞서 intrinsic-ZnO를 먼저 얇게 50 nm 수준으로 증착을 한다. 이는 직렬저항 및 에너지 손실에 영향을 없는 범위 내에서 CdS/CIGSe 하부 박막으로 기생하는 전기적인 누수 가능성을 최소화하면서 플라즈마 피해를 줄이기 위한 것이다. Al:ZnO의 투명전극이 주로 사용되며 50 Ω/square 이하 면저항과 550 nm 파장에서 85% 이상 투과도를 가지는 박막을 제조할 경우 정상적인 태양전지 동작에 대체적으로 무리를 주지 않는다.

Figure 9은 무반사 코팅을 하지 않은 CIGSe 태양전지의 전류밀도-전압 특성곡선의 예로서 0.49 cm²의 면적에 $J_{sc} \sim 32.0$ mA/cm², $V_{oc} \sim 0.64$ V, FF~71.1%, Eff~14.6% 수준이며 삽입된 EQE 커브로부터 350~1100 nm까지의 흡수영역을 확인할 수 있으며 $[h\nu \times \ln(1 - EQE)]^2$ 대 $h\nu$ 의 관계로부터 1.13 eV의 에너지 밴드갭을 가지는 CIGSe 흡수층을 유도할 수 있다[42].

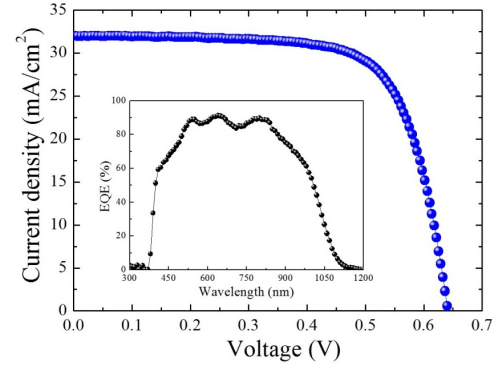


Figure 9. A current density-voltage (J - V) curve of the CIGSe solar cell fabricated using co-evaporation method. The inset displays the EQE curve of the CIGSe solar cell[41].

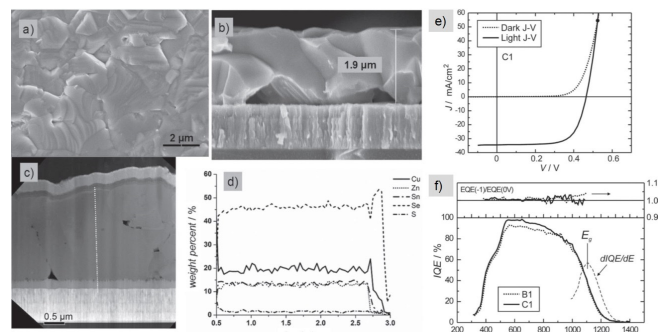


Figure 10. SEM images of the surface (a) and cross section (b) of a CZTSSe film on Mo-coated glass. TEM image of champion completed device (c) with corresponding EDX scan taken along the dotted line (d). J - V characteristics for the 11.1% champion cell (e) and Internal quantum efficiency (IQE) and the EQE bias ratio EQE(-1 V)/EQE(0 V) (top panel) of the champion cell (f)[43].

2.3. CZTSSe 태양전지

CZTSSe 태양전지는 CIGSSe 태양전지와 구조, 제조방법, stoichiometry 제어 등이 거의 동일하며 다결정 형성 및 특성 또한 유사하다. 그러나 Figure 10의 챔피언 셀(효율 11.1%)의 경우 제조방법이 진공프로세스를 사용하지 않는, 하이드라진(Hydrazine)을 사용한 용액 기반 프로세스를 사용해 CZTSSe를 합성, Mo-coated glass 위에 스핀코팅(Spin coating) 후, 황(S) 분위기에서 500 °C 이상의 고온 열처리를 통해 대략 1.13 eV의 에너지 밴드갭을 가지는 CZTSSe 다결정을 제조한다[43]. 반면에 하이드라진 기반의 제조방법은 친환경성 논란 때문에 제조방법의 개선이 필요한 상태에 있다.

하이드라진 기반의 용액공정 이외에도 나노결정(Nanocrystal) 제조, 동시증발법, 스퍼터링, 전기증착 등을 사용해 태양전지를 제작할 수 있으며 관련 성능은 참고문헌[44]에 정리된 것을 참고로 비교 가능하다.

CZTSSe 태양전지는 동시증발법을 제외하고 대부분 전구체(Precursor) 제조 후 황(S) 혹은 셀레늄(Se) 분위기에서 500 °C 이상의 고온 열처리를 통해 제작하는 산업친화적인 2-step 공정을 주로 사용하는데 이는 CIGSSe도 거의 유사한 방식으로 제조된다. 고온 열처리 과정 중에 Zn, Sn과 같은 금속의 휘발성 문제는 2-step 공정에서 자주 발생하는 문제로서 균일한 화학량론 제어가 필요하며 전구체의 제조방법에서 다양하게 연구가 되고 있다. 특징적인 부분은 챔피언 셀 CZTSSe의 에너지 밴드갭과 CIGSe의 에너지 밴드갭이 1.13 eV로 유사한 경우 단락전류밀도 및 충실도는 비슷하지만 개방전압의 차이가 대략

Table 1. Selection of CZTSSe Solar Cell Devices[44]

	Institute	Material	Method	T (°C)	η (%)	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)
Vacuum	Stanford University	CZTSSe	Co-sputtering	580	9.3			
	IMEC	CZTSe	DC sputtering	460	9.2	416	37.6	58.7
	NREL	CATSe	Co-evaporation	500	9.15	377	37.4	64.9
	IBM	CZTS	Evaporation	570	8.4	661	19.5	65.8
	Angst. Solar Center	CATS	Co-sputtering	560	7.9	667	19.6	60.0
	Luxembourg University	CZTSe	Co-evaporation	500	7.5	356	35.4	60.0
	Nagaoka Nat. Col	CZTS	Co-sputtering	580	6.8	610	17.9	62.0
	Delaware University	CZTSe	Co-evaporation	500	6.4	330	31.0	63.1
	IREC	CZTSe	DC sputtering	525	6.0	364	28.6	57.5
Non-vacuum	IBM	CZTSSe	Spin-coating solution+particle	540	11.1	460	34.5	69.8
	Purdue University	CZTGeSSe	Knife-coating: CZTGeS NPs	500	8.4	464	28.1	62.0
	WA University	CZTSSe	Spin-coation: solution		8.3	440	31.1	60.0
	UCLA	CZTSSe	Spin-coation: souldtion	500	8.1	409	32.25	61.0
	ZSW	CZTSSe	Knife-coation: solution	540	7.5	404	29.5	62.8
	IBM	CZTS	ED	550-590	7.5	567	22.0	58.1
	IBM	CZTSe	ED	585	7.0	369	32.4	58.8
	Empa	CZTSSe	Spin-coation: solution	550	6.2	340	32.3	56.3

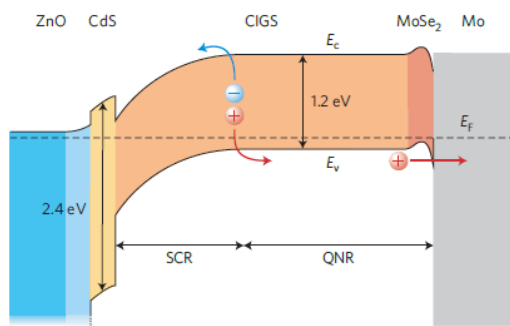


Figure 11. Schematic band diagram of a CIGSe solar cell under zero-bias voltage condition. The Mo back contact is covered with a CIGSe absorber layer which optimally has an average bandgap energy of about 1.12 eV. The p-n junction is formed with a n-type CdS buffer layer that has a bandgap energy of around 2.4 eV. The front contact consists of a bilayer of intrinsic and aluminium-doped ZnO layers that have a wide bandgap over 3 eV. Indicated as well are the conduction band energy E_c , valence band energy E_v , Fermi level E_f , space charge region (SCR), and quasi-neutral region (QNR)[18].

0.2 V 이상 차이가 난다. 이는 CdS/CZTSSe의 p-n 접합이 CdS/CIGSe의 p-n 접합(Figure 11)과 비교해 최적화가 필요할 수 있다는 것을 내포한다. 따라서 개방전압 향상을 위해 ZnS, Zn(O,S)와 같은 다양한 버퍼층을 사용한 전위장벽(Potential barrier) 튜닝 및 CZTSSe 흡수층과 Mo 사이의 MoSe₂와 같은 quasi-ohmic layer에 대한 연구도 진행이 되고 있다.

3. 맺음말

화합물반도체 태양전지는 대표적으로 3-5족 적층형 태양전지, CIGSSe와 CZTSSe 태양전지가 주로 연구되어 왔고 효율측면에서 보면 standard

1-sun 조건에서 차례로 3-5족 3중접합 태양전지 30%, CIGSe 태양전지 20%, CZTSSe 태양전지 10%의 성능으로 10%씩 효율차이가 나는 것을 대략 확인할 수 있다. 근본적으로는 제조방법에 따른 결정성의 차이겠지만 3-5족 태양전지는 연구기간만 해도 40년이 넘는 연구역사를 가지고 있고 현재는 집광형에서 46%의 초고효율을 기록하고 있다. CIGSSe 태양전지도 오랜기간의 연구역사를 가지고 있지만 집중조명을 받으면서 성장한 기간은 불과 10년 안팎에 지나지 않으며 CZTSSe 태양전지도 마찬가지로 최근 몇 년간 집중조명을 받아 왔다. 그러나 기후변화대응에 따라 CIGSSe 및 CZTSSe 태양전지의 경우는 경쟁력 있는 초저가의 상용 양산화 혹은 고효율의 플렉시블과 같은 기능성을 갖춘 태양전지가 시급하다고 할 수 있겠다. 효율 50%를 바라보고 있는 3-5족 태양전지는 선진기술을 단기간에 추격할 수 있는 선택과 집중이 우선이 되어야 할 것으로 판단된다.

감 사

This work was supported by the Core Technology Development Program for Next-generation Solar Cells of Research Institute for Solar and Sustainable Energies (RISE), GIST.

References

1. R. M. Swanson, The Promise of Concentrators, *Prog. Photovoltaics*, **8**, 93-111 (2000).
2. A. Luque and V. Andrejev, *Concentrator Photovoltaics*, Springer, Berlin (2007).
3. G. Zubi, J. Bernal-Agustin, and G. V. Fracastoro, High concentration photovoltaic systems applying III-V cells, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **13**, 2645-2652 (2009).
4. B. Mitchell, G. Peharz, G. Siefer, M. Peters, T. Gandy, J. C. Goldschmidt, J. Benick, S. W. Glunz, A. W. Bett, and F. Dimroth,

- Four-junction spectral beam-splitting photovoltaic receiver with high optical efficiency, *Prog. Photovoltaics*, **19**, 61-72 (2011).
5. J. Russell, G. Jones, and J. Hall, A New UVR/IRR Coverglass for Triple Junction Cells, *Proceedings of 4th IEEE Photovoltaic Energy Conversion Conf.*, May 7-12, Waikoloa, USA (2006).
 6. B.-C. Chung, G. F. Virshup, S. Hikido, and N. R. Kaminar, 27.6% efficiency (1 sun, air mass 1.5) monolithic $\text{Al}_{0.37}\text{Ga}_{0.63}\text{As}/\text{GaAs}$ two junction cascade solar cell with prismatic cover glass, *Appl. Phys. Lett.*, **55**, 1741-1743 (1989).
 7. O. Korech, J. M. Gordon, E. A. Katz, D. Feuermann, and N. Eisenberg, Dielectric microconcentrators for efficiency enhancement in concentrator solar cells, *Opt. Lett.*, **32**, 2789-2791 (2007).
 8. A. Boca, K. M. Edmondson, and R. R. King, Prismatic covers for boosting the efficiency of high-concentration PV systems, *Proceedings of 34th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, June 7-12, Philadelphia, USA (2009).
 9. A. Cornfeld and T. Varghese, Solar cell with textured coverglass, *US Patent 0017285 A1* (2011).
 10. E. S. Fairbanks, Concentrating coverglass for photovoltaic cells, *US Patent 5,959,787* (1999).
 11. C.-H. Sun, P. Jiang, and B. Jiang, Broadband moth-eye antireflection coatings on silicon, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 061112 (2008).
 12. N. Yamada, O. N. Kim, T. Tokimitsu, Y. Nakai, and H. Masuda, Optimization of anti-reflection moth-eye structures for use in crystalline silicon solar cells, *Prog. Photovoltaics*, **19**, 134-140 (2010).
 13. C. E. Valdivia, S. Chow, S. Fafard, O. Theriault, M. Yandt, J. F. Wheeldon, A. J. SpringThorpe, B. Rioux, D. McMeekin, D. Masson, B. Riel, V. Aimez, R. Ares, J. Cook, T. J. Hall, F. Shepherd, and K. Hinzer, Measurement of high efficiency 1 cm^2 $\text{AlGaInP}/\text{InGaAs}/\text{Ge}$ solar cells with embedded InAs quantum dots at up to 1000 suns continuous concentration, *Proceedings of 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, June 20-25, Honolulu, USA (2010).
 14. G. S. Kinsey, P. Herbert, K. E. Barbour, D. D. Krut, H. L. Cotal, and R. A. Sherif, Concentrator multijunction solar cell characteristics under variable intensity and temperature, *Prog. Photovoltaics*, **16**, 503-508 (2008).
 15. www.nrel.gov/ncpv
 16. W. Nishikawa, S. Home, and J. Melia, LCOE for concentrating photovoltaics (CPV), *Proceedings of International Conference on Solar Concentrators for the Generation of Electricity*, November 16-19, Palm Desert, USA (2008).
 17. A. Chiril, P. Reinhard, F. Pianezzi, P. Bloesch, A. R. Uhl, C. Fella, L. Kranz, D. Keller, C. Gretener, H. Hagendorfer, D. Jaeger, R. Erni, S. Nishiwaki, S. Buecheler, and A. N. Tiwari, Potassium-induced surface modification of $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ thin films for high-efficiency solar cells, *Nat. Mater.*, **12**, 1107-1111 (2013).
 18. A. Chirila, S. Buecheler, F. Pianezzi, P. Bloesch, C. Gretener, A. R. Uhl, C. Fella, L. Kranz, J. Perrenoud, S. Seyrling, R. Verma, S. Nishiwaki, Y. E. Romanyuk, G. Bilger, and A. N. Tiwari, Highly efficient $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ solar cells grown on flexible polymer films, *Nat. Mater.*, **10**, 857-861 (2011).
 19. P. Jackson, D. Hariskos, E. Lotter, S. Paetel, R. Wuerz, R. Menner, W. Wischmann, and M. Powalla, New world record efficiency for $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ thin-film solar cells beyond 20%, *Prog. Photovoltaics*, **19**, 894-897 (2011).
 20. A. A. Rockett, Current status and opportunities in chalcopyrite solar cells, *Curr. Opin. Solid State Mat. Sci.*, **14**, 143-148 (2010).
 21. I. Repins, M. A. Contreras, B. Egaas, C. DeHart, J. Scharf, C. L. Perkins, B. To, and R. Noufi, $19 \cdot 9\%$ -efficient $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{CuInGaSe}_2$ solar cell with $81 \cdot 2\%$ fill factor, *Prog. Photovoltaics*, **16**, 235-239 (2008).
 22. K. Matunaga, T. Komaru, Y. Nakayama, T. Kume, and Y. Suzuki, Mass-production technology for CIGS modules, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **93**, 1134-1138 (2009).
 23. K. Kushiya, Key near-term R&D issues for continuous improvement in CIS-based thin-film PV modules, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **93**, 1037-1041 (2009).
 24. H. Katagiri, K. Jimbo, S. Yamada, T. Kamimura, W. S. Maw, T. Fukano, T. Ito, and T. Motohiro, Enhanced Conversion Efficiencies of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -Based Thin Film Solar Cells by Using Preferential Etching Technique, *Appl. Phys. Express*, **1**, 041201 (2008).
 25. H. Katagiri, K. Jimbo, W. S. Maw, K. Oishi, M. Yamazaki, H. Araki, and A. Takeuchi, Development of CZTS-based thin film solar cells, *Thin Solid Films*, **517**, 2455-2460 (2009).
 26. A. Ennaoui, M. Lux-Steiner, A. Weber, D. Abou-Ras, I. Kotschau, H.-W. Schock, R. Schurr, A. Holzinger, S. Jost, R. Hoek, T. Vob, J. Schulze, and A. Kirbs, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film solar cells from electroplated precursors: Novel low-cost perspective, *Thin Solid Films*, **517**, 2511-2514 (2009).
 27. K. Wang, O. Gunawan, T. Todorov, B. Shin, S. J. Chey, N. A. Bojarczuk, D. Mitzi, and S. Guha, Thermally evaporated $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells, *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 143508 (2010).
 28. K. Ramasamy, M. A. Malik, and P. O'Brien, Routes to copper zinc tin sulfide $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ a potential material for solar cells, *Chem. Commun.*, **48**, 5703-5714 (2012).
 29. I. Repins, C. Beall, N. Vora, C. DeHart, D. Kuciauskas, P. Dippo, B. To, J. Mann, W.-C. Hsu, A. Goodrich, and R. Noufi, Co-evaporated $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films and devices, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **101**, 154-159 (2012).
 30. J. J. Scragg, *Copper Zinc Tin Sulfide Thin Films for Photovoltaic-Synthesis and Characterization by Electrochemical Methods*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany (2007).
 31. K. Ito, *Copper Zinc Tin Sulfide-Based Thin Film Solar Cells*, John Wiley & Sons, Chichester, UK (2015).
 32. M. Jiang, Y. Li, R. Dhakal, P. Thapaliya, M. Mastro, J. D. Caldwell, F. Kub, and X. Yan, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ polycrystalline thin films with large densely packed grains prepared by sol-gel method, *J. Photonics Energy*, **1**, 019501 (2011).
 33. H. Deligianni, S. Ahmed, and L. T. Romankiw, The Next Frontier: Electrodeposition for Solar Cell Fabrication, *Interface*, **20**, 47-53 (2011).
 34. S. Ahmed, K. B. Reuter, O. Gunawan, L. Guo, L. T. Romankiw, and H. Deligianni, A High Efficiency Electrodeposited $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Solar Cell, *Adv. Energy Mater.*, **2**, 253-259 (2012).
 35. L. Guo, Y. Zhu, O. Gunawan, T. Gokmen, V. Deline, S. Ahmed, L. T. Romankiw, and H. Deligianni, Electrodeposited $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film solar cell with 7% power conversion efficiency, *Prog. Photovoltaics*, **22**, 58-68 (2014).
 36. X. Lu, Z. Zhuang, Q. Peng, and Y. Li, Wurtzite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nanocrystals: A novel quaternary semiconductor, *Chem. Commun.*, **47**, 3141-3143 (2011).
 37. S. M. Camara, L. Wang, and X. Zhang, Easy hydrothermal preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) nanoparticles for solar cell application, *Nanotechnology*, **24**, 495401 (2013).

38. K. Ankur, *Synthesis And Characterization of Copper Zinc Tin Sulfide Nanoparticles and Thin Films*, PhD Dissertation, University of Minnesota, Minnesota, USA (2012).
39. X. Lin, J. Kavalakkatt, K. Kornhuber, S. Levchenko, M. Ch. Lux-Steiner, and A. Ennaoui, Structural and optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film absorbers from ZnS and Cu_3SnS_4 nanoparticle precursors, *Thin Solid Films*, **535**, 10-13 (2013).
40. W. Guter, J. S. Schone, S. P. Philipps, M. Steiner, G. Siefer, A. Wekkeli, E. Welsler, E. Olivia, A. W. Bett, and F. Dimroth, Current-matched triple-junction solar cell reaching 41.1% conversion efficiency under concentrated sunlight, *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 223504 (2009).
41. Y. Jeong, C.-W. Kim, D.-W. Park, S. C. Jung, J. Lee, and H.-S. Shim, Field modulation in Na-incorporated $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGS) polycrystalline films influenced by alloy-hardening and pair-annihilation probabilities, *Nanoscale Res. Lett.*, **6**, 581 (2011).
42. S. S. Hegedus and W. N. Shafarman, Thin-film solar cells: Device measurements and analysis, *Prog. Photovoltaics*, **12**, 155-176 (2004).
43. T. K. Todorov, J. Tang, S. Bag, O. Gunawan, T. Gokmen, Y. Zhu, and D. B. Mitzi, Beyond 11% Efficiency: Characteristics of State-of-the-Art $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ Solar Cells, *Adv. Energy Mater.*, **3**, 34-38 (2013).
44. C. M. Fella, Y. E. Romanyuk, and A. N. Tiwari, Technological status of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ thin film solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **119**, 276-277 (2013).