

# (Ga,Al) : ZnO 투명전극층의 두께에 따른 CIGS 박막 태양전지의 성능 변화 연구

차정화 · 전찬욱\*

영남대학교 화학공학과, 경상시, 38541

## Influence of (Ga,Al) : ZnO Window Layer Thickness on the Performance of CIGS Thin Film Solar Cells

Jung-Hwa Cha · Chan-Wook Jeon\*

Department of Chemical engineering, Yeungnam University, Gyeongsan, 38541, Korea

**ABSTRACT:** In this paper, (Ga,Al):ZnO layers were deposited by sputtering to evaluate the device performance according to the thickness of the layer. As the thickness increased, low transmittance was observed, but the electrical resistance was improved. On the other hand, the highest efficiency was recorded at 400 nm device than a 500 nm of it. Therefore, since the critical thickness exists, it is necessary to set an adequate TCO layer thickness in consideration of the characteristics of the underlying film and the device.

**Key words:** (Ga,Al):ZnO, Transparent conductive oxide(TCO), Window layer, CIGS thin film solar cell, DC magnetron sputtering

### Nomenclature

$V_{OC}$  : open-circuit voltage, mV

$J_{SC}$  : short-circuit current, mA/cm<sup>2</sup>

### Subscript

TCO : transparent conductive oxide

GAZO : gallium and aluminium co-doped zinc-oxide

### 1. 서론

투명 전도성 산화물(Transparent conductive oxide, TCO)은 박막 태양전지, 평판 디스플레이(Flat-panel display, FPD), 발광 다이오드(Light-emitting diode, LED) 등의 광전자 소자 분야에 널리 적용되고 있다<sup>1,2,3</sup>. 이 중에서 태양전지를 위한 투명 전극은 태양광을 흡수층으로 전달하기 위하여 반드시 필요한 층으로, 직렬 저항을 감소시키기 위한 낮은 비저항뿐만 아니라,

입사광에 대한 높은 투과율이 요구된다<sup>4,5,6</sup>. 대표적인 CIGS 박막 태양전지의 투명전극 물질로는 인듐 주석 산화물(Indium tin oxide, ITO)과 B, Al, Ga 등 3족 원소를 도핑한 산화 아연(Zinc oxide, ZnO) 등이 알려져 있고<sup>7,8,9</sup>, ITO의 대체 재료로서 도핑을 통해 광학적, 전기적 물성의 조절이 가능하여 많은 연구 그룹에서 사용하고 있다<sup>10,11,12</sup>.

ZnO는 3.3 eV의 넓은 밴드갭을 가지며 가시광 및 근적외선 범위에 대해 우수한 투과도를 보이고, 도핑을 통해 재료의 안정성 및 물성 제어에 이점을 가질 수 있다<sup>9,10,11</sup>. 이와 같은 물성 덕분에 CIGS 태양전지의 투명전극층과 n형 접합에 널리 사용되고 있으며, CIGS 박막 태양전지의 고효율화 구현을 위한 많은 연구들이 진행되고 있다<sup>13,14</sup>. 태양전지용 투명전극은 입사된 태양광을 맞이하는 첫 번째 층이자 흡수층과 pn접합을 형성하므로 두 가지 요구 물성인 광학적, 전기적 특성을 모두 만족하기 위해서는 적절한 두께로 증착될 필요가 있다.

따라서, 본 연구에서는 두께를 달리한 GAZO (Ga and Al co-doped ZnO) 박막의 전기적, 광학적 특성을 바탕으로 투명전극의 두께가 CIGS 태양전지의 성능에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다.

\*Corresponding author: cwjeon@ynu.ac.kr

Received February, 01, 2017; Revised February, 06, 2017;

Accepted February, 23, 2017

## 2. 실험방법

TCO층의 두께와 태양전지 성능 간의 영향을 파악하기 위하여 CdS/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>/Mo/glass 구조 위에 두께를 달리한 GAZO 투명전극 박막을 적용한 소자를 제작하였다. 동시증발법으로 만들어진 25 mm × 25 mm 크기의 CIGS 흡수층 위에 용액성장법으로 CdS 박막을 증착하였다. Ga와 Al이 동시 도핑된 GAZO (Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 20 wt%) 3 inch 타겟과 DC 마그네트론 스퍼터링 시스템으로 soda lime glass (JMC glass)와 흡수층 샘플 위에 GAZO 박막의 두께를 100, 200, 300, 400, 500 nm로 증착하였다. 챔버 내부의 초기 진공도는 10<sup>-7</sup> Torr을 유지하였으며, 타겟 표면의 오염원을 제거하기 위하여 증착 이전에 10분 간 pre-sputtering을 진행하였다. 순도 99.999%의 Ar 가스를 20 sccm (Standard cubic centimeter per minute)으로 공급하였고, 작업압력은 1×10<sup>-3</sup> Torr, DC power는 200 W에서 별도의 기판 가열 없이 박막을 증착하였다. 타겟과 기판 사이의 거리는 6 cm으로 고정하였고, 9 rpm의 속도로 회전시켜 증착하는 동안 박막의 균질성을 확보하고자 하였다.

두께가 달리 증착된 단위 박막의 광 투과율과 밴드갭 분석을 위하여 자외선-가시광-근적외선 분광기 (UV-Vis-NIR spectroscopy, Agilent, Carry5000)를 사용하여 측정하였다. 박막의 전기적 특성을 확인하기 위하여 홀 효과 측정 장치 (Hall effect measurements, Ecopia, HMS-5000)를 이용하였다. 또한, TCO층을 적용한 CIGS 박막 태양전지의 소자 성능을 확인하기 위하여 전류-전압 특성 (Current-Voltage, I-V), 양자효율 (Quantum Efficiency, QE)을 평가하였고, Micro I-V 측정을 통해 저항 변화와 소자 특성을 분석하고자 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 두께에 따른 GAZO 박막의 광학적 특성

Fig. 1은 테스트 글라스 위에 증착된 투명전극 샘플의 사진이며, 육안으로 비교할 수 있을 정도로 두께 차이에 따른 투과율 차이가 두드러지게 나타났다.

Fig. 2의 (a)는 증착 두께에 따른 GAZO 박막의 투과율 그래프이고, (b)는 광학적 밴드갭을 나타낸 것이다. Fig. 2(a)의 400~800 nm 구간에서 두께가 두꺼워짐에 따라 간섭 패턴 (interference fringe)이 증가하는 경향이 관찰되었으며, 350 nm 부근에서 흡수단이 관찰되었다.

통상적으로 550 nm 부근은 광량이 가장 세기 때문에 소자의 광 생성 전류에 크게 기여하는 파장대로 알려져 있다. 이 파장대에서는 두께에 따른 투과율 차이가 크게 드러나지 않으나, 300~500 nm의 단파장 영역과 900 nm 이상의 장파장 영역에서 두께 증가에 따른 투과율의 감소가 뚜렷하게 관찰된다. 즉, 투명

전극의 두께가 두꺼워짐에 따라 나타나는 간섭 패턴과 투과율 차이에 의해 태양광의 일부가 제한될 가능성이 있고, 이는 소자의 단락전류에 영향을 미칠 수 있다.

또한, Fig. 2(b)와 같이 모든 GAZO 박막이 3.4 eV 이상의 광학적 밴드갭을 가지며 두께가 가장 얇은 100 nm에서 3.6 eV로 가장 넓은 광학적 밴드갭을 갖는 것으로 확인되었다. 기존에 보고된 문헌에 따르면 박막의 두께가 두꺼워질수록 Quantum size

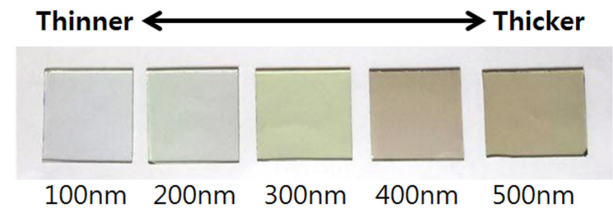


Fig. 1. A image with various thickness of GAZO thin film on the glass substrate

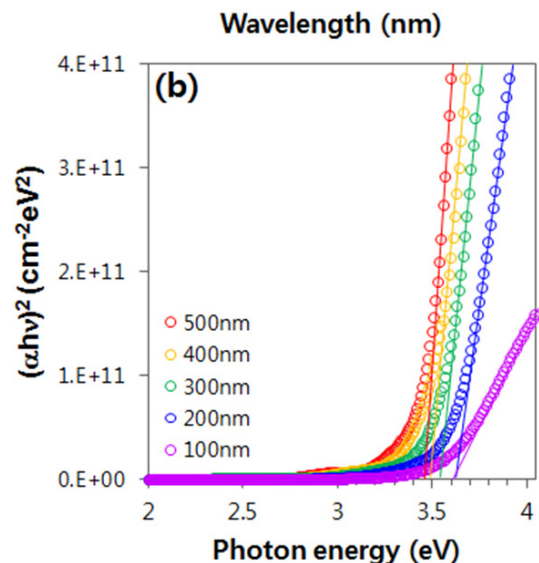
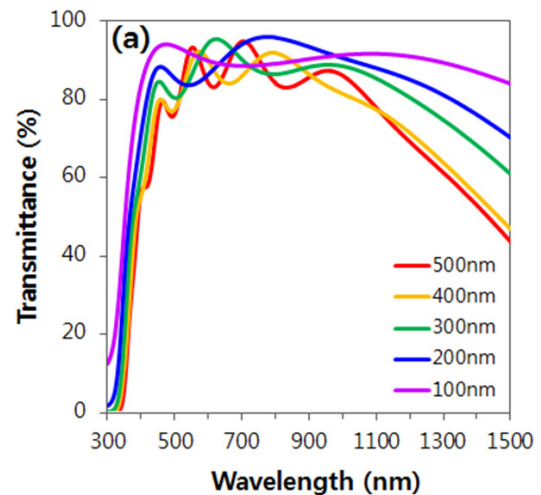


Fig. 2. The variation of (a) transmittance and (b) optical band gap energy for GAZO thin films with various thickness

effect에 의해 광학적 밴드갭 에너지가 감소한다고 알려진 결과와도 잘 일치하는 것을 알 수 있다<sup>15)</sup>.

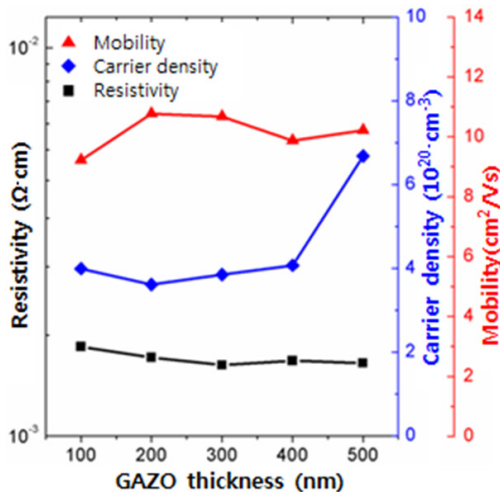
### 3.2 두께에 따른 GAZO 박막의 전기적 특성

Table 1은 GAZO 박막의 면 저항 측정 결과로, 두께가 증가함에 따라 면 저항이 감소하는 경향을 확인하였다. Fig. 3은 홀 효과 측정으로 확인한 GAZO 박막의 전기적 특성(캐리어 밀도, 이동도, 비저항)을 나타낸 것이다. 가장 얇은 100 nm 박막의 경우, 캐리어 농도는  $3.99 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 으로 다른 박막과 유사하나, 이동도가  $9.2 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 로 소폭 낮게 확인되었고, 두께 대비 면 저항이  $165.8 \text{ }\Omega/\text{sq}$ 로 매우 높게 확인되었다. 반면, 300, 400, 500 nm 박막의 경우, 비교적 우수한 특성을 보였다. 특히, 500 nm에서 가장 뛰어난 전기적 특성을 보였으며(캐리어 밀도:  $6.68 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , 이동도:  $10.2 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ , 비저항:  $1.54 \times 10^{-3} \text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ ), 이는 두껍고 밀도 높은 박막이 형성되었기 때문에 낮은 면 저항을 비롯한 전기적 특성이 개선되어 나타난 결과로 볼 수 있다.

일반적으로 CIGS 박막 태양전지용 투명전극의 저항 한계치는  $75 \text{ }\Omega/\text{sq}$  정도라고 알려져 있으며, 본 연구에 사용된 그리드 전극 간의 거리가 2.5 mm임을 고려한다면 한계치와 그 이상의 면 저항을 갖는 투명전극의 전기적 물성 저하가 소자 성능에 충분히 영향을 미칠 수 있을 것이라 판단하였다.

**Table 1.** Sheet resistance of GAZO thin films grown with different thickness

GAZO thickness (nm)	Sheet resistance ( $\Omega/\text{sq}$ )
500	32.9
400	43.1
300	44.7
200	71.2
100	165.8

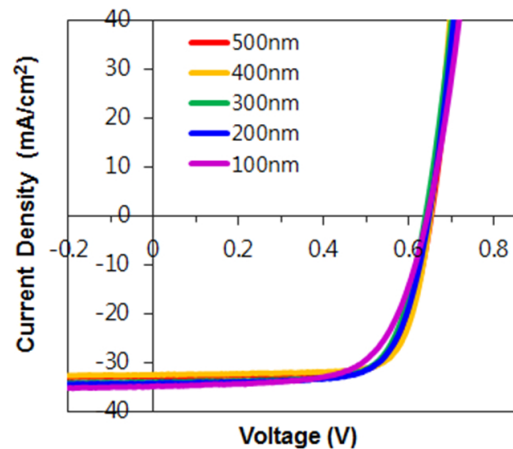


**Fig. 3.** Electrical properties (carrier density, mobility, resistivity) of GAZO thin films grown with different thickness

### 3.3 GAZO의 두께에 따른 CIGS 소자 성능 평가

Fig. 4는 투명전극의 두께를 달리한 CIGS 박막 태양전지의 I-V 측정 결과이며, Table 2에 추출된 성능 파라미터를 요약하였다.

투명전극의 두께가 증가함에 따라, 소자의 광전변환 효율이 일부 개선되었다. 그리고 단락전류는 감소하였으나, 개방전압과 FF가 증가하는 경향을 보였다. 최고 효율 소자는 400 nm의 투명전극을 적용한 것으로 16.18%의 효율을 기록하였고, 최저 효율은 14.74%로 100 nm를 적용한 소자였다. 100 nm 소자는 400 nm 소자보다 약 7% ( $\sim 2.3 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ) 정도 높은 단락전류를 보였으며, 이는 얇은 투명전극의 두께에 따라 투과율이 개선된 결과이다. 약 16% ( $\sim 10.6\%$ ) 가량 낮은 FF가 효율에 직접적인 영향을 끼쳤을 것으로 판단된다. 투명전극의 두께가 두꺼운 소자에서 FF가 높게 나타나는 경향은 낮은 Diode factor에 기인된 것으로 판단된다. 또한, 투명전극을 두껍게 증착할 경우, 초반에 증착된 GAZO는 i-ZnO와 유사한 역할을 수행하며, i-ZnO는 누설 전류 및 마지막 손상을 막아주어 FF 개선하는 것으로 알려져 있다<sup>16)</sup>. 실제로 500 nm에서 면 저항이 가장 낮음에도 불구하고  $R_s$ 가 높게 나타나는 것과 얇은 두께일수록  $R_s/R_{sh}$ 가 증가하는 경향으로 뒷받침할 수 있으며, Al:ZnO의 두께에 따른 태



**Fig. 4.** Current density-Voltage (I-V) characteristics of solar cells with different GAZO thickness

**Table 2.** I-V parameters of solar cells with different GAZO thickness

	500 nm	400 nm	300 nm	200 nm	100 nm
$V_{oc}$ (V)	<b>0.652</b>	0.650	0.638	0.647	0.643
$J_{sc}$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	32.92	32.57	34.01	34.27	<b>34.90</b>
FF (%)	74.63	<b>76.37</b>	72.59	71.78	65.69
Eff.(%)	16.01	<b>16.18</b>	15.76	15.91	14.74
$R_{sh}$ ( $\Omega/\text{cm}^2$ )	3260	2580	3695	2467	791
$R_s$ ( $\Omega/\text{cm}^2$ )	0.80	0.38	0.69	0.53	0.45
Diode factor	1.13	1.27	1.40	1.51	1.84

양전지의 성능을 비교한 보고와도 일치한다<sup>17)</sup>. 한편, 개방전압이 낮아지는 이유로는 전기적 물성 차이에 기인할 수 있다. 두꺼운 투명전극을 적용한 소자의 경우, GAZO의 캐리어 농도가 높기 때문에 CIGS/CdS 계면의 surface inversion이 비교적 높아 지므로 개방전압이 개선될 수 있다.

Fig. 5의 EQE 측정 결과로부터, 다섯 개의 소자 모두 흡수층 최소 밴드갭이 1.16 eV으로 동일하며, 이는 QE 곡선의 장파장 흡수단(~1070 nm)으로부터 확인하였다. 또한, 400 nm 근처의 단파장과 750~1000 nm 범위의 장파장 영역에서 QE 차이를 확인할 수 있고, 이는 Fig. 4의 단락전류 이득과도 일치하는 결과이다. 또한, Fig. 2(a)의 투과율 그래프에서 확인된 결과와도 잘 일치하며, GAZO 투명전극 두께 증가에 따른 광 손실이 단락전류 감소의 원인으로 판단된다. 따라서 투명전극의 두께에 따른 단위 박막의 물성과 소자 성능 간의 관계를 면밀히 파악할 필요가 있다. Table 1에서와 같이, 100, 200, 300 nm 박막에서 전기적 특성의 저하가 나타났으므로 해당 두께의 투명전극을 적용한 소자들의 Micro I-V를 측정하여 비교하고자 하였다.

Fig. 6는 Micro I-V 측정 결과로 그리드 주변의 3x2 mm<sup>2</sup> 영역에 대하여 총 50 point를 측정하여 각 파라미터의 분포를 나타낸 것이다. 300 nm 소자의 경우, 측정 point 중, 그리드 영역을 제외한 전체 지점에서 모두 우수한 분포를 보였다. 특히, Fig. 6(a)의 개방전압과 Fig. 6(c)의 FF에서 고르고 높은 분포를 보였고, 100, 200 nm 소자와의 차이가 두드러지게 확인되었다. 이는 Fig. 6(d)의 효율에 직접적인 영향을 주었다고 볼 수 있다. 한편, 200 nm 소자의 경우, Fig. 4의 I-V 측정 결과에서 300 nm 소자보다 높은 효율을 보였으나, Micro I-V에서는 상반된 결과를 보였고, 이는 그리드 주변의 낮은 개방전압에 의해 나타났다고 볼 수 있다. 또한, 100 nm 소자에서도 단락전류를 제외한 소자 성능이 모두 낮게 나타났다. 미소 측정 지점들의 분포를 통해 투명전극

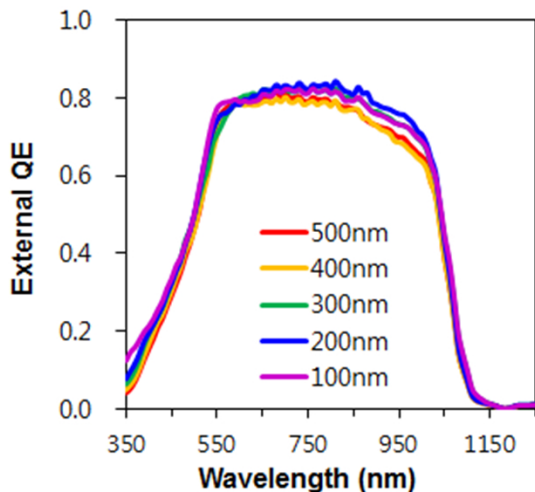


Fig. 5. External quantum efficiencies(EQE) of solar cells with different GAZO thickness

의 두께가 얇아질 경우, 높은 면 저항의 영향으로 Fig. 6(a)와 같이 그리드 주변을 시작으로 하여 전체지점에서 개방전압 감소가 확인되며 원인으로서는 비저항 대비 면 저항의 손실을 꼽을 수 있다. 실제로 Table 1의 면 저항 측정 결과, 300, 200, 100 nm 박막이 각각 44.7, 71.2, 165.8 Ω/sq으로 큰 차이를 보인 반면,

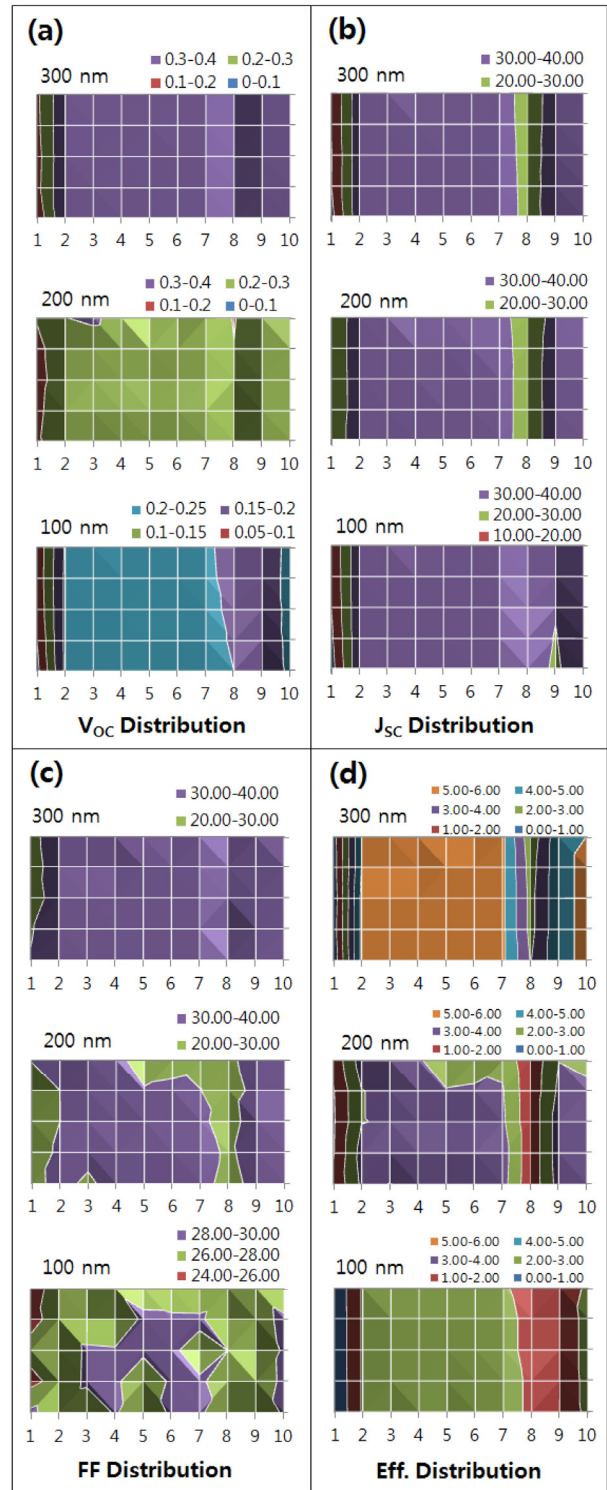


Fig. 6. Micro I-V distribution ((a) VOC, (b) JSC, (c) FF, and (d) Eff.) of solar cells with different GAZO thickness

$1.52 \times 10^{-3}$ ,  $1.59 \times 10^{-3}$ ,  $1.70 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 의 유사한 비저항을 보였으므로 이를 뒷받침할 수 있다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 GAZO 투명전극의 두께를 달리하여 단위 박막이 갖는 물성을 비교하였고, 이를 태양전지 소자에 적용하여 소자 성능에 미치는 영향에 대해 알아보고자 하였다. 투명전극의 두께가 감소함에 따라 광학적 특성이 개선되었으나, 전기적 특성이 저하되는 경향을 확인하였다. 300 nm보다 얇은 두께에서는 3.6 eV의 넓은 광학적 밴드갭 에너지를 가지며, 두께에 의해 형성되는 간섭 패턴이 적고, 전체 투과율이 높기 때문에 입사광 이용률이 우수하여 소자의 단락전류 개선에 기여하였다. 반면, 전기적 특성의 경우, 면 저항과 비저항이 모두 증가하였다. 특히, 100, 200 nm에서 뚜렷하게 나타나는 비저항 대비 면 저항의 증가는 소자의 개방전압을 감소시켜 성능 저하를 유발하는 요인으로 작용됨을 확인하였다.

따라서 태양전지를 위한 투명전극의 요구 물성인 광학적, 전기적 특성이 모두 고려되어야함을 알 수 있었고, 하지막을 고려하여 적절한 두께를 설정한다면 개방전압과 FF를 개선시켜 태양전지의 효율 향상에 기여할 수 있을 것이라 판단된다.

#### 후 기

본 연구는 2014년 교육부와 한국연구재단의 지역혁신창의 인력양성사업의 지원을 받아 수행된 연구입니다(NRF-2014 H1C1A1066809).

#### References

1. C. W. Hsu, T. C. Cheng, C. H. Yang, Y. L. Shen, J. S. Wu, "Effect of oxygen addition on physical properties of ZnO thin film grown by radio frequency reactive magnetron sputtering", *J. Alloys Compd.* Vol. 509, pp. 1774-1776, 2011.
2. A. Klein, C. Körber, A. Wachau, F. Säuberlich, Y. Gassenbauer, S. P. Harvey, D. E. Proffit, T. O. Mason, "Transparent conducting oxides for photovoltaics: manipulation of Fermi level, work function and energy band alignment", *Materials*, Vol. 3 No. 11, pp. 4892-4914, 2010.
3. C. G. Granqvist, "Transparent conductors as solar energy materials: A panoramic review." *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, Vol. 91, No. 17, pp. 1529-1598, 2007.
4. S.J. Pearton, D. P. Norton, K. Ip, Y. W. Heo, T. Steiner, "Recent progress in processing and properties of ZnO", *Prog. Mater. Sci.* Vol. 50, pp. 293-340, 2005.
5. P. Reinhard, A. Chirila, P. Blösch, F. Pianezzi, S. Nishiwaki, S. Buecheler, A.N. Tiwari, "Review of Progress Toward 20% Efficiency Flexible CIGS Solar Cells and Manufacturing Issues of Solar Modules", *IEEE J. Photovoltaics*, Vol. 3, No. 1, pp. 572-580, 2013.
6. S. Rani, P. Suri, P. K. Shishodia, R. M. Mehra, "Synthesis of nanocrystalline ZnO powder via sol-gel route for dye-sensitized solar cells", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, Vol. 92, pp. 1639-1645, 2008.
7. A. Kumar, C. Zhou, "The Race To Replace Tin-Doped Indium Oxide: Which Material Will Win?", *ACS Nano*, Vol. 4, No. 1, pp. 11-14, 2010.
8. M. C. Jun, S. U. Park, J. H. Koh, "Comparative studies of Al-doped ZnO and Ga-doped ZnO transparent conducting oxide thin films", *Nanoscale Res. Lett.* Vol. 7, pp. 639-644, 2012.
9. N. F. Cooray, K. Kushiya, A. Fujimaki, I Sugiyama, T. Miura, D. Okumura, M. Sato, M. Ooshita, O. Yamase, "Large area ZnO films optimized for graded band-gap Cu (In,Ga)Se<sub>2</sub>-based thin-film mini-modules", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, Vol. 49, pp. 291-297, 1997.
10. Y. Hagiwara, T. Nakada, A. Kunioka, "Improved J<sub>SC</sub> in CIGS thin film solar cells using a transparent conducting ZnO:B window layer", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, Vol. 67, pp. 267-271, 2001.
11. J. A. van Delft, D. Garcia-Alonso, W. M. M. Kessels, "Atomic layer deposition for photovoltaics: applications and prospects for solar cell manufacturing", *Semicond. Sci. Technol.* Vol. 27 pp. 074002-074002-13, 2012.
12. K. Kushiya, M. Tachiyuki, Y. Nagoya, A. Fujimaki, B. Sang, D. Okumura, M. Satoh, O. Yamase, "Progress in large-area Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-based thin film modules with a Zn(O,S,OH)<sub>x</sub> buffer layer", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, Vol. 67, pp. 11-20, 2001.
13. F. Wang, M. Z. Wu, Y. Y. Wang, Y. M. Yu, X. M. Wu, L. J. Zhuge, "Influence of thickness and annealing temperature on the electrical, optical and structural properties of AZO thin films", *Vacuum*, Vol. 89, pp. 127-131, 2013.
14. T. Nakada, M. Mizutani, "18% Efficiency Cd-Free Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> Thin-Film Solar Cells Fabricated Using Chemical Bath Deposition (CBD)-ZnS Buffer Layers", *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 41, pp. L165-L167, 2002.
15. S. A. Vanalakar, S. S. Mail, M. P. Suranasshi, P. S. Patil, "Quantum size effect in chemosynthesized nanostructured CdS thin films", *Digest J. Nanomater. Biostruct.*, Vol. 5, pp. 805-810, 2010.
16. S. Ishizuka, K. Sakurai, A. Yamada, K. Matsubara, P. Fons, K. Iwata, T. Kojima, "Fabrication of wide-gap Cu(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub> thin film solar cells: a study on the correlation of cell performance with highly resistive i-ZnO layer thickness", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, Vol. 87, No. 1, pp. 541-548, 2005.
17. M. M. Islam, S. Ishizuka, A. Yamada, K. Matsubara, S. Niki, T. Sakurai, K. Akimoto, "Thickness study of Al:ZnO film for application as a window layer in Cu (In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub> thin film solar cell", *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 257, No. 9, pp. 4026-4030, 2011.