

Ga함량에 따른 Cu_{(In_xGal-x)Se₂} 태양전지의 특성분석

김석기, 권세한, 이두열, 이정철, 강기환, 윤경훈, 안병태, 송진수

Characterization of Cu_{(In_xGal-x)Se₂} Solar Cells with Ga Content

Seok Ki Kim, Se Han Kwon, Doo Yeol Lee, Jeong Churl Lee,

Ki Whan Kang, Kyung Hoon Yoon, Byung Tae Ahn, Jinsoo Song

Photovoltaic research team Korea Institute of Energy Research,

Department of Materials Science and Engineering KAIST

ABSTRACT

Cu_{(In_xGal-x)Se₂} thin films were prepared and characterized with various Ga contents. As the Ga content increased, the grain size of CIGS film became smaller. The 2θ values in XRD patterns were shifted to larger values and the overlapped peaks were splitted. The energy bandgap increased from 1.04 to 1.67 eV and the resistivity decreased. The solar cell fabricated with ZnO/CdS/Cu_{(In_{0.7}Gal_{0.3})Se₂/Mo structure yielded an efficiency of 14.48% with an active area of 0.18 cm². The efficiency decreased with further increase of Ga content.}

1. 서 론

CuInSe₂박막은 광흡수계수가 높고($1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$), 직접천이형 반도체로써, 에너지밴드갭이 1.04eV로 넓다. 또한, 열적으로 매우 안정하기 때문에 열경화현상을 거의 보이지 않고 있다. 그러므로 CdS등과의 이종접합 태양전지 구조에서 광흡수층 재료로 널리 연구되어지고 있다. 현재 국내외에서 다결정 CuInSe₂박막을 광흡수층 재료로 사용한 ZnO/CdS/CuInSe₂/Mo 박막형 태양전지는 Si제 태양전지의 대체 물질로 집중적인 연구개발이 이루어지고 있다[1,2]. 현재 미국의 NREL팀에서 면적 0.4cm²와 3,892cm²의 태양전지에서 변환효율 17.7%와 10.3%를 달성한 바 있다.

최근에는 이와같은 미세구조상의 문제를 해결할 수 있는 three-stage process방법이 주로 보고되고 있다[3]. 이는 In과 Se을 먼저 증착하여 평탄한 In-selenide를 증착한 후 Cu와 Se을 증착하여 결정립이 큰 CuInSe₂박막을 형성한 후 그 위

에 In과 Se을 증착하여 평탄하며 결정립이 큰 CuInSe₂박막을 형성할 있는 방법이다. 그러나, 제조시 많은 know-how가 필요하다.

본 연구에서는 Ga첨가에 의한 CIGS박막의 특성에 미치는 영향을 연구하였다. CdS을 buffer layer로 사용하여 태양전지를 제조하였으며, Ga의 함량에 따른 변환효율의 변화를 관찰하였다.

2. 실험방법

CIGS박막을 증착하기 위하여 co-evaporator을 사용하였다. 기판온도는 halogen lamp를 이용하여 가열하였으며, 박막의 uniformity를 증가시키기 위하여 15 rpm의 속도로 회전하였다. 사용되어진 source는 Cerac사의 제품으로 Cu, In, Ga, Se 모두 99.99%의 순도를 가지는 3mm shot형태이다. 각 source는 effusion cell을 사용하여 가열하였다. 각 source는 gold coated quartz crystal을 이용한 Sycon STM-100 thickness monitor를 사용하여 중발률을 확인하였으며, 증착시간을 변화시켜가면서 박막의 조성비를 변화시켰다. 증착용기의 base pressure는 $5 \times 10^{-7} \text{ torr}$ 이였으며, 증착 중에는 $5 \times 10^{-6} \text{ torr}$ 이었다.

CIGS박막은 three-stage process방법을 이용하여 증착하였다. 먼저, First stage에서는 In, Ga과 Se을 기판온도 350°C에서 Ga/(In+Ga)비를 변화시켜 증착하여 InGa-selenide를 형성시켰다. 이후 second stage에서 Cu와 Se을 기판온도 550°C에서 증착하여 CIGS박막을 형성시켰다. 형성된 CIGS박막위에 third stage에서 In, Ga과 Se을 다시 동시에 증착시켜 표면에 형성되기 쉬운 이차상인 Cu₂Se을 제거시키며 ordered vacancy compound(OVC)인 CuIn₃Se₅을 형성시켰다. 이때 증착시 기판온도는 second stage와 동일하게 가

열하였다. Third stage 증착후 약 410°C까지 온도를 저하시키는 동안 Se을 공급하여 표면에 부족하기 쉬운 Se을 공급하였다.

CIGS 태양전지제조 순서는 다음과 같다. 기판 세척후 Mo박막을 DC magentron sputtering방법으로 약 $1\mu\text{m}$ 증착하였다. 그리고 CIGS박막을 three-stage process방법으로 증착하였다. 증착시 두께는 약 $2\mu\text{m}$ 로 고정하였다. Buffer layer는 CdS를 사용하였다. 그 위에 전면전극으로 ZnO을 sputtering방법으로 증착하였다. 이때 i-ZnO와 n-ZnO박막을 순서적으로 증착하였다. 증착후 칼을 이용하여 patterning한 후 Ag paste로 상단에 dot형태로 도표하여 태양전지 특성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 Cu/(In+Ga)비를 0.9로 보정되고 Ga/(In+Ga)의 비를 변화시키면서 증착한 $\text{Cu}(\text{In}_{x}\text{Ga}_{1-x})\text{S}_2$ 박막의 단면 및 표면사진을 보여주고 있다. Ga의 비가 적은 경우 CIGS박막은 큰 결정립을 가짐을 알 수 있다. 그러나, Ga의 양이 증가함에 따라 결정립의 크기는 작아짐을 알 수 있다. 이는 CGS에서 본 결과와 같이 Ga이 결정립이 커지는 것을 방지하는 경향을 보이고 있음을 알 수 있다.

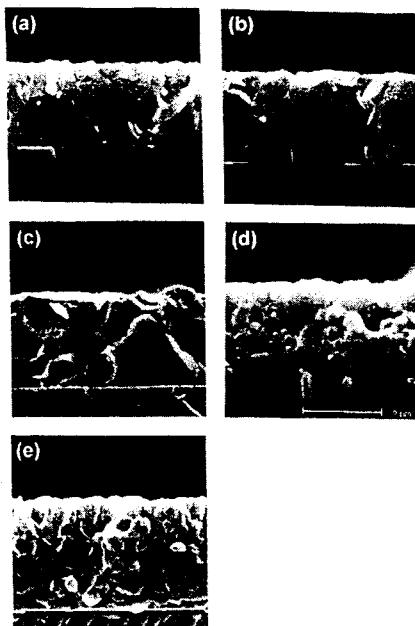


Fig. 1. SEM morphologies of CIGS films at various $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$ ratio, (a) 0, (b) 0.19, (c) 0.3, (d) 0.68, and (e) 1.

그림 2는 Ga함량에 따른 CIGS박막의 XRD회절패턴을 보여주고 있다. Ga이 첨가되지 않은 경우 CIS는 112의 우선배향성을 보임을 알 수 있다. 그러나, Ga이 30%인 경우 우선배향성은 220으로 변화함을 알 수 있다[4]. 그러나, Ga이 60% 이상첨가됨에 따라 우선배향성은 다시 112로 변함을 알 수 있다. 소량의 Ga이 첨가되는 경우, Ga원자가 In원자보다 크기가 작고 결정립의 크기를 작게 하는 경향이 있기 때문에 단위격자상수가 변화하면서 가장 안정한 면이 변하여 일어난 것으로 사료된다. 그러나, Ga이 많은 경우 In이 치환되는 형상으로 CGS도 CIS와 같은 구조를 가지므로 가장 안정한 면인 112로 성장하는 것으로 사료된다. 또한, 40~75° 까지를 측정한 결과 Ga이 30%정도에서부터 peak split현상이 일어나기 시작하여 점차 peak split현상이 뚜렷해지는 것을 알 수 있다. 이는 Ga의 특성에 의한 것으로 사료된다.

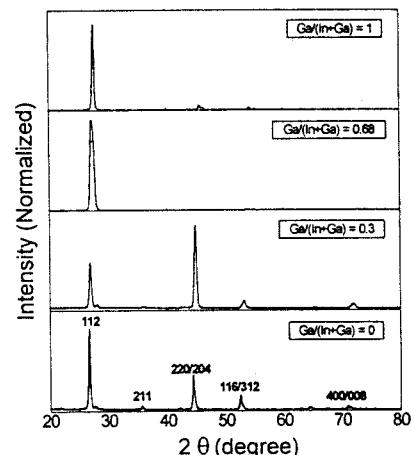


Fig. 2. XRD patterns of CIGS films at various $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$ ratio.

그림 3은 Ga의 함량에 따른 CIGS박막의 전기비저항값을 보여주고 있다. Ga이 30%까지는 거의 일정한 값을 보이나, 더욱 증가함에 따라 전기비저항값이 감소함을 알 수 있다. 또한, 전하농도도 Ga의 함량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 일반적인 CGS태양전지가 낮은 단락전류를 보이는 이유가 낮은 전하농도때문인 것으로 사료된다.

그림 4는 Ga의 함량에 따른 광투과도곡선을 보여주고 있다. Ga이 증가함에 따라 단파장으로 이동함을 알 수 있다. 또한, 광투과도 곡선의 값이 점차 낮아지는 것을 알 수 있다. 광투과도 곡선을 이용하여 구한 에너지밴드갭은 Ga의 함량

에 따라 1.04에서 1.68 eV로 증가함을 알 수 있다. 그러므로 Ga을 첨가함으로써 광흡수층의 에너지밴드갭을 변화시킬 수 있었다.

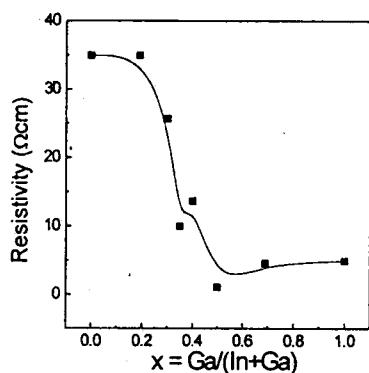


Fig. 3. Resistivity of CIGS films as a function of $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$ ratio.

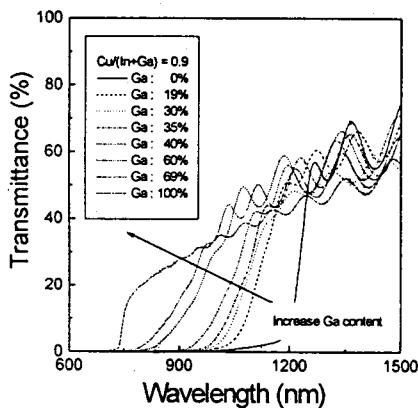


Fig. 4. Transmittance of CIGS films at various $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$ ratio.

그림 5는 Ga함량에 따른 CIGS박막내의 Se의 함량을 나타내고 있다. 그림에서와 같이 Ga함량이 증가함에 따라 Se의 함량이 50%이하로 감소하는 경향이 있음을 알 수 있다. 이는 그림 5-24에서와 같이 In과 Se은 반응성이 좋아 VI/III족의 증발률이 낮더라도 증착률이 좋으나, Ga은 상대적으로 낮은 값을 보여주고 있다[2]. 이 때문에 CIGS형성시 Se의 함량이 감소하며 이로인하여 CIGS박막의 전기적 특성에 악영향을 끼칠 것으로 사료된다.

태양전지의 제조를 위하여 first stage에서의 Ga의 함량을 변화시켰으며 second stage에서의 Cu-Se의 증착은 일정하게 고정하였다. 또한,

third stage에서의 Ga의 조성은 30%이상에서는 특성이 n-type에서 p-type으로 변화하기 때문에 CIGS박막내에서의 junction이 형성되지 못함으로 30%로 고정하고 증착하였다. 이로써 CIGS박막은 band grading을 가지는 박막으로 형성시켰다.

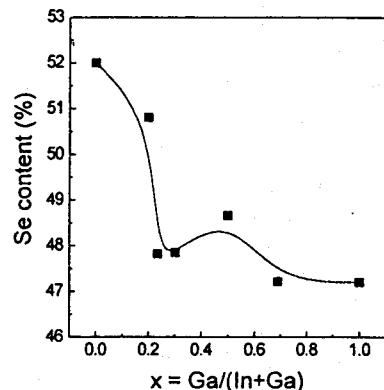


Fig. 5. Se contents of CIGS films as a function of $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$ ratio.

그림 6은 bulk쪽의 Ga의 양을 증가시키면서 제조한 CIGS태양전지의 태양전지의 특성값을 보여주고 있다. Ga의 양이 증가함에 따라 태양전지의 모든 상수값이 감소함을 알 수 있다. 이는 Ga이 첨가됨에 따라 Se의 함량이 적어져 bulk CIGS박막이 특성이 저하되기 때문으로 사료된다(그림 5). 특히, Ga의 함량이 증가되면 CIGS박막이 carrier농도가 저하되어 단락전류값이 감소하는 현상은 일반적인 현상이다. 그러나, Ga이 첨가되면 에너지밴드갭이 증가하여 개방전압이 증가하여야 하나[5], 본 실험에서는 오히려 감소하는 현상을 보여주고 있다. 이는 앞에서 제시한 바와 같이 Ga이 Se과의 반응성이 감소하기 때문으로 사료된다. 또한, Ga이 첨가됨에 따라 결정성이 저하됨으로써 충실도가 감소하는 것으로 사료된다.

그림 7은 series저항값(R_s)과 diode ideality factor(A)값을 나타내었다. Ga의 함량이 증가함에 따라 직렬저항 성분은 증가하고, shunt저항값은 감소함을 알 수 있다. Shunt저항의 감소는 fill factor의 감소로 효율의 감소가 일어나게 된다. 또한, Ga이 30%일 경우, 1.6정도의 A값을 가지나, 그 이상에서는 오차의 범위인 2이상으로 큰 편차를 보임을 알 수 있다.

그림 5-8은 active area에 따른 태양전지의 특성변화를 보여주고 있다. Active area가 증가함에 따라 직렬저항성분이 증가하고 shunt저항성분이 감소하여 충실도의 감소현상이 보이며, 이에 따

라 14.48%에서 12%로 급격한 효율의 감소현사이 일어났다. 이는 태양전지 제조시 단위태양전지제조의 면적을 정하는데 주 요인으로 사료된다.

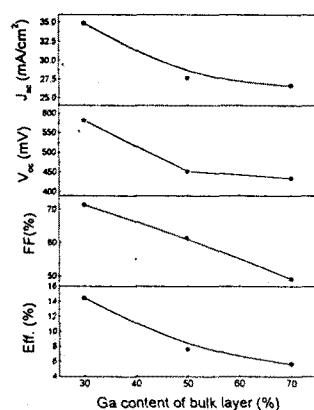


Fig. 6. Cell parameters of CdS/CIGS solar cells as a function of Ga content in the first stage.

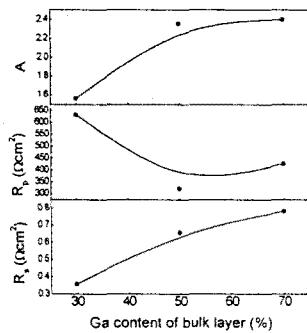


Fig. 7. Series resistance(R_s), shunt resistance (R_p), and diode ideality factor(A) of CIGS solar cells as a function of Ga content in the first stage.

본 연구에서 최적조건에서 제작된 CIGS태양전지의 효율은 다음과 같다. 직렬저항이 $0.36\Omega\text{cm}^2$, shunt저항이 $632\Omega\text{cm}^2$, 단락전류 $34.88\text{mA}/\text{cm}^2$, 개방전압 581.5mV , 충실도 71.38% , 변환효율 14.48% 을 나타내었다. 일반적으로 15%이상의 태양전지 제조를 위하여서는 0.1Ω 이하의 직렬저항 값이 필요함으로 개선이 필요하다고 생각한다.

4. 결론

본 논문에서는 CIGS박막을 co-evaporation 방법을 이용하여 증착하였으며, 태양전지를 제조하였다. Ga을 첨가함에 따라 에너지밴드갭이 변

화함을 확인하였으며, 전하농도는 감소하였으며, 결정립의 크기가 감소하며, Ga의 양에 따라 결정배향성이 변화함을 확인하였다. 또한, Ga이 첨가됨에 따라 Se의 함량이 감소하여 태양전지의 변환효율이 감소하였다. 이는 Se의 함량이 감소함에 따라 minority carrier lifetime이 감소하여 생기는 현상으로 사료된다. Ga양에 따른 태양전지의 특성을 관찰하여 30%에서 가장 좋은 효율을 보임을 알 수 있었다. 최고의 변환효율로 14.48%의 변환효율을 얻을 수 있었다.

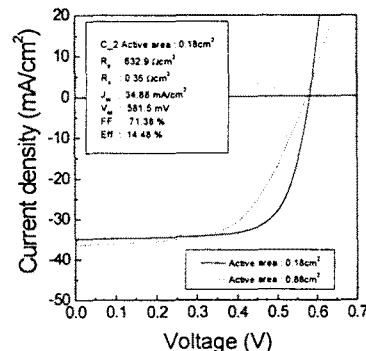


Fig. 8. Comparison of CIGS solar cell with active area.

참고문헌

- [1]. M. Konagai, Y. Otake, T. Okamoto, MRS symposium proceedings volume 426, San francisco, USA, 1996, 153.
- [2]. 박막태양전지 제조기술 실용화 연구, 동경공과대학 1996년 3월 보고서.
- [3]. M. Ruckh, D. Schmid, M. Kaiser, R. Schaffler, T. Walter, and H. W. Schock, 1st WCPEC, Hawaii, USA, 1994, 156.
- [4]. J. R. Tuttle, D. S. Albin, A. Tennant, A. M. Gabor, M. Contreras, and R. Noufi, Solar energy materials and solar cells, 35 (1994) 193-201.
- [5]. D. Schmid, M. Ruckh, H. W. Schock, Solar energy materials and solar cells, 41/42 (1996) 281-294