

**Cu(InGa)Se<sub>2</sub> 박막의 Cu/(In+Ga) 조성비에 따른 전기적 물성특성**

김석기, 이정철, 감기환, 윤경훈, 송진수, 박이준, 한상욱\*  
 한국에너지기술연구원, 충남대학교\*

**Physical Properties with Cu/(In+Ga) Ratios of Cu(InGa)Se<sub>2</sub> Films**

S.K.Kim, J.L.Lee, K.H.Kang, K.H.Yoon, J.Song, I.J.Park, \*S.O.Han  
 Korea Institute of Energy Research, \*ChungNam National University

**Abstract** - CuInSe<sub>2</sub> (CIS) and related compounds such as Cu(In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)Se<sub>2</sub>(CIGS) have been studied by their potential for use in photovoltaic devices. CIS thin film materials which have high absorption coefficient and wide bandgap, have attracted much attention as an alternative to crystalline and amorphous silicon solar cells currently in use. Cu-rich CIGS film have very low resistivity, due to coexistence of the semimetallic Cu<sub>2-x</sub>Se. In-rich CIGS films show high resistivity, since these films are compensated films without the Cu<sub>2-x</sub>Se phase. Optical properties of the CIGS films also change in accordance with the resistivity for the Cu/(In+Ga) ratio. The Cu-rich films have different spectra from In-rich films in near infrared wavelengths.

있고, 각 원소의 조성비는 각각의 effusion cell의 온도 변화를 통해서 제어하였다. 박막제조는 3단계 공정(three-stage process)으로 제조되었으며, 1단계는 기판온도를 350℃까지 상승시킨 후 In, Ga 및 Se을 증착하고, 기판온도를 550℃까지 상승시킨다. 그 후 2단계에서는 Cu와 Se을 증착하여 결정립이 커다란 Cu(InGa)Se<sub>2</sub> 박막을 제조한다. 이때 2단계의 증착시간의 제어를 통해 Cu/(In+Ga) 조성비를 제어하였으며, Ga/(In+Ga) 조성비는 0.25 내외로 유지시켰다. 또한 3단계에서는 다시 1단계와 마찬가지로 In, Ga과 Se을 재증발 시켰다.

**1. 서 론**

CuInSe<sub>2</sub>(CIS)계 화합물 태양전지는 현재까지 출현된 태양전지중 광 흡수계수가 가장 높고(~10<sup>5</sup> cm<sup>-1</sup>) 직접천이형 밴드갭을 갖으며, 열에 대한 안정성으로 열경화현상을 거의 보이지 않는 물질로 알려져 있다. 따라서 CdS 등과의 이중집합 태양전지 구조의 광흡수층 재료로 널리 연구되어 지고 있다[1]. 국내외적으로 지상전원으로서의 사용을 위해 CIS계 박막을 광흡수층 재료로 사용한 ZnO/CdS/CuInSe<sub>2</sub>/Mo/glass 구조의 새로운 박막형 태양전지가 집중적으로 연구 개발되고 있다[2]. CIS계 박막 태양전지에서 Cu/(In+Ga) 화학양론 조성비는 결정립의 크기와 결정성에 직접적인 영향을 미치기 때문에 고효율의 태양전지를 제조하는데 있어 매우 중요한 요소이다[3]. 따라서 CIS 박막에 Ga이 첨가된 Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>(CIGS) 박태양전지를 광흡수층으로 응용하기 위해서는 CIGS 박막의 물성변수의 최적화가 선결되어야만 한다. 따라서 본 논문에서는 1단계와 3단계의 증착시간은 일정하게 유지하고, 2단계의 증착시간의 변화를 통해 Cu/(In+Ga) 조성비의 조절함으로써 Cu/(In+Ga) 조성비에 따른 CIGS 박막 태양전지의 최적 조성비 도출과 이에 따른 전기 광학적 특성변화를 수행하였다.

**2. 실험방법**

박막 제조시 사용된 원재료는 구리(Cu), 인듐(In), 갈륨(Ga), 셀레늄(Se)으로 99.999%의 순도를 갖는 Cerac사 제품으로 3mm shot 형태이다. 각 원소의 증발은 급격한 온도상승이나 온도하강에 견디며 outgasing이 적은 PBN crucible과 탄탈륨(Tantalum) 열선으로 구성된 effusion cell이 사용되

**3. 결과 및 고찰**

그림 1은 Cu/(In+Ga) 조성비의 변화에 따른 CIGS 박막의 표면 및 단면형상을 보여주고 있다. Cu-poor 조성인 0.72인 경우 박막 표면의 결정립은 미세하고 치밀한 미세구조를 보여주고는 있으며, 결정화가 덜된 모습을 관찰할 수 있다. 화학양론에 근접한 조성비인 0.95에서는 표면이 매우 단단하고 치밀하며, 커다란 결정립을 갖는 단면 형상이 관찰되었다. 그러나 화학양론적 조성비를 벗어난 Cu-rich 조성비인 1.33에서는 표면에 큰 void가 형성되었으며, 이는 525℃이상에서 약상으로 존재하는 semi-metallic Cu<sub>2-x</sub>Se의 함량증가에 의한 것으로 보여진다.

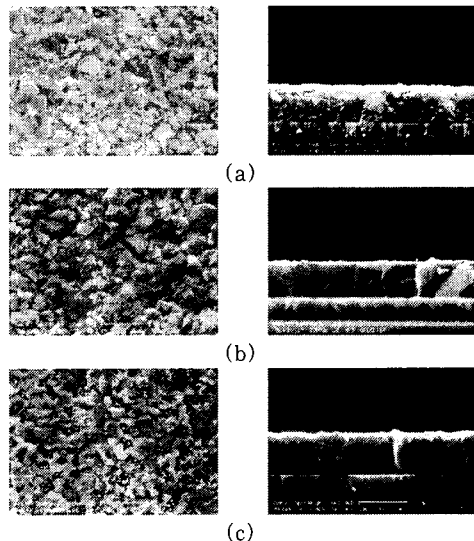


그림 1 Cu 함량에 따른 표면 및 단면미세구조  
 (a) 0.72, (b) 0.95, (c) 1.33

결국 Cu-rich의 CIGS 박막에 n형의 CdS 완충층(buffer layer)으로 접합시키는 경우 충분히 표면을 덮을 수 없어 누설전류를 증가시킬 것으로 판단된다. 또한 단면형상의 경우 Cu 함량증가로 매우 큰 결정립을 형성하였다.

그림 2는 Cu/(In+Ga) 조성비에 따른 광투과도를 보여주고 있다. In-rich인 경우 장파장 쪽에서 높은 광투과도를 가지며 Cu-rich로 진행됨에 따라 낮은 광투과도를 가진다. 이와 같이 Cu-rich 영역에서의 낮은 광투과도는 Cu가 입사광을 산란(scattering)시켰기 때문이다. In-rich로 진행함에 따라 흡수단 부근에서의 단파장 쪽으로 이동은 에너지밴드갭이 증가함을 의미한다.

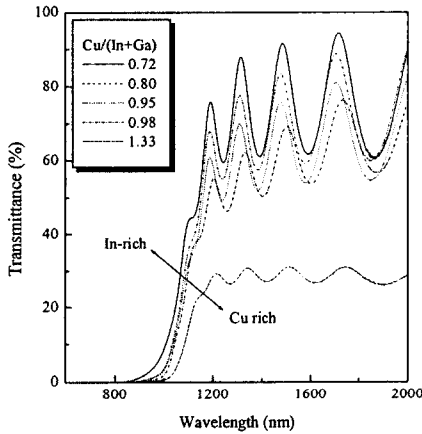


그림 2 Cu 함량에 따른 광투과도

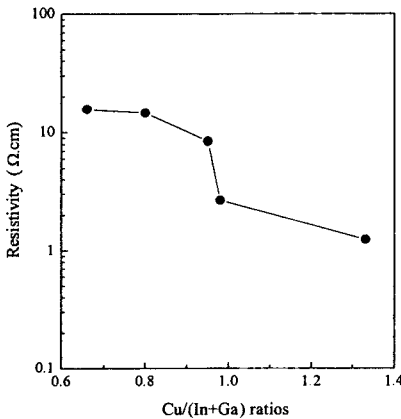


그림 3 Cu 함량에 따른 전기비저항

그림 3은 Cu/(In+Ga) 조성비에 따른 전기비저항의 변화를 보여주고 있다. Cu 함량이 증가함에 따라  $10^2 \Omega \cdot \text{cm}$  이하의 낮은 값을 보이고 있다. Cu-poor 영역에서 Cu-rich 영역으로 진행됨에 따라 급격한 전기비저항의 감소는 Cu-rich 영역에서 형성되는  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  등의 이차상에 의한 것으로 판단된다. 정공 농도는 In-rich 영역에서는  $\sim 10^{16} \text{cm}^{-3}$  이하로 거의 균일한 농도를 보였으나, Cu-rich 영역에서는  $10^{20} \text{cm}^{-3}$  정도의 농도가 얻어졌다. Cu/(In+Ga) 조성비가 0.95에서 가

장 낮은 이동도가 얻어졌다. 결국 화학양론 최적 조성비에서 계면결합이 적고 결정립의 상태가 가장 양호하기 때문에 사료된다. 태양전지의 광흡수층으로 사용되기 위한 전기비저항은 약  $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ , 정공 농도는 약  $5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 이며, 이때의 Cu/(In+Ga) 조성비 영역은 0.92~0.96으로 본 실험이 결과와 일치하였다[4].

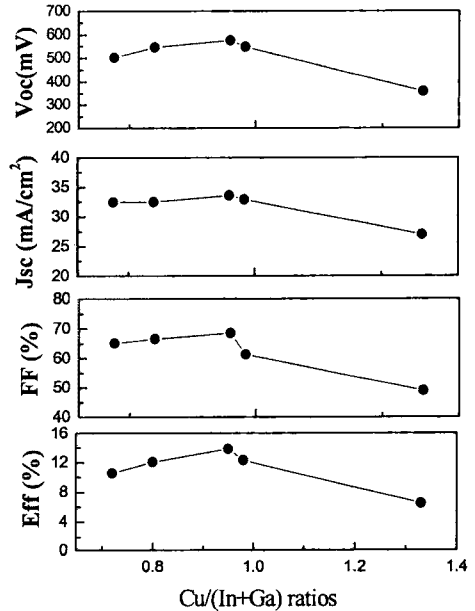


그림 4 Cu 함량에 따른 태양전지의 특성

그림 4는 Cu/(In+Ga) 조성비에 따른 CIGS 박막 태양전지의 특성을 나타내었다. Cu-rich로 진행됨에 따라 개방전압과 단락전류밀도가 증가하였으나,  $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga}) > 1$  이상의 영역에서는 개방전압, 단락전류밀도 및 충전율의 급격한 감소를 보였다. Cu 함량이 1.33 이상인 표면에 미세한  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  형상이 관찰되며, 표면미세구조를 거칠게 만든다.  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ 는 semi-metallic 특성을 가지며,  $10^{21} \text{cm}^{-3}$  이상의 높은 전하농도를 가지는 것으로 보고되고 있다. 따라서 p-CIGS와 100nm 두께의 n-CdS 박막을 접합시키는 경우 CIGS와 CdS 사이에 존재하는  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ 는 CDS에 의해 충분히 표면을 덮을 수 없게 되며, 누설전류의 통로로 작용하여 태양전지의 접합특성을 악화를 초래할 것으로 판단된다. 또한 태양전지의 개방전압은 광흡수층 물질의 정공농도에 큰 영향을 미치며, 정공농도의 변화에 따라 소수 캐리어인 전자농도나 박막의 전기비저항에 영향을 미치며, 정공농도가 매우 작은 경우는 전기비저항을 증가시켜 생성된 전자의 포집을 방해하여 태양전지의 성능을 저하시키게 된다. Cu 함량이 0.72인 경우 단락전류밀도와 충전율의 변화보다는 개방전압의 감소에 의해 변환효율이 감소하였다. 또한 Cu/(In+Ga) 조성비가 0.95에서 가장 낮은 역포화전류밀도의 최소값을 보였으며, 이는 계면에서의 결합농도의 감소로 전자의 재결합(recombination)이 감소했기 때문이다.

그림 5는 Cu/(In+Ga) 조성비 따른 CIGS 박막 태양전지의 분광응답특성을 나타낸 것이다. Cu-poor인 0.95에서는 전파장영역에 걸쳐 가장 높은 분광응답특성을 보였다. Cu-rich 영역으로 갈수록 특성의 감소를 볼 수 있다. 이는 박막 표면에서의  $\text{Cu}_2\text{Se}$ 의 이차상 형성으

로 접합특성이 감소되었기 때문이다. 따라서 고효율 태양전지를 얻기 위해서는 Cu/(In+Ga) 최적 조성비를 갖는 영역이 존재하는 것으로 판단된다.

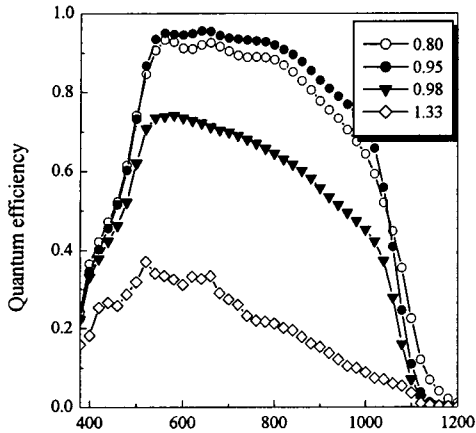


그림 5 Cu함량에 따른 분광응답특성

#### 4. 결 론

본 연구에서는 동시증발법을 이용한 three-stage process 법으로 제조된 Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> 박막을 제조하였으며, 박막제조시 2단계의 증착시간 즉 Cu/(In+Ga) 화학양론 조성비의 제어 실험을 통해 다음과 같은 결과를 얻었다. Cu 함량은 CIGS 박막의 결정성 향상과 결정립의 크기 변화에 직접적인 관련성을 가지며, 과잉의 Cu 함량은 결정성은 향상시키나, 표면에 Cu-Se와 같은 이차상을 형성할 수 있다. 따라서 화학양론 조성비를 갖는 CIGS 박막의 제조는 매우 중요하며, Cu/(In+Ga) 조성비가 1이하인 영역에서는 광전특성이 증가하였으나, 화학양론비에서 벗어난 1.33에서는 개방전압과 단락전류밀도의 감소하였으며, 이는 CIGS 박막 표면에 형성된 Cu-Se의 이차상으로 인해 n-CdS 박막과의 계면특성이 악화되어 광변환효율이 낮게 나타난 것으로 판단된다. 이와 같이 고효율 CIGS 박막 태양전지의 제조를 위해서는 최적의 화학양론비를 갖는 CIGS 박막의 제조는 매우 중요한 요소로 여겨진다.

#### [참 고 문 헌]

- [1] J. R. Tuttle, M. A. Contrears, J. S. Ward, A. M. Garber, "The Performance of Cu(InGa)Se<sub>2</sub> Based Solar Cells in Conventional and Concentration Applications", Proc. 1996 Spring MRS Meeting, pp. 143-147, 1996. 4.
- [2] T. Negami, M. Nishitani, T. Wada, T. Hirao, "Preparation of CuInSe<sub>2</sub> Films on CdS for Photovoltaic Applications", 11th European PVSEC., pp. 783-786, 1992. 10.
- [3] J. Hedstrom and H. Ohlsen, "ZnO/CdS/Cu(InGa)Se<sub>2</sub> Thin Film Solar Cells with Improved Performance", IEEE 23rd PVSC., pp. 363-371, 1993. 5.
- [4] M. Casteleyn et al, "Growth Studies of CuInSe<sub>2</sub> Using Cu-Se Flux", Proc. 24th IEEE PVSC, pp.230-233, 1994.