

Cu(InGa)Se₂ 박막 제조시 OVC층의 증발시간에 따른 광변환효율 분석

김석기, 이정철, 강기환, 윤경훈, 박이준, 송진수, 한상옥*
한국에너지기술연구원, 충남대학교*

Efficiency Analysis with Deposition Time of OVC layer in Cu(InGa)Se₂ 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 - Photovoltaics is considered as one of the most promising new energy technology, because its energy source is omni present, pollution-free and inexhaustive. It is agreed that these solar cells must be thin film type because thin film process is cost-effective in the fact that it uses much less raw materials and can be continuous. The defect chalcopyrite material CuIn₃Se₅ has been identified as playing an essential role in efficient photovoltaic action in CuInSe₂-based devices. It has been reported to be of n-type conductivity, forming a p-n junction with its p-type counterpart CuInSe₂. Because the most efficient cells consist of the Cu(In,Ga)Se₂ quaternary, knowledge of some physical properties of the Ga-containing defect chalcopyrite Cu(In,Ga)₃Se₅ may help us better understand the junction phenomena in such devices.

1. 서 론

CuInSe₂(CIS)계 화합물 태양전지는 현재까지 출현된 태양전지중 광 흡수계수가 가장 높고($\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$) 직접전이형 밴드갭을 갖고, 열에 대한 안정성으로 열경화현상을 거의 보이지 않는 물질로 알려져 있다. 따라서 CdS 등과의 이종접합 태양전지 구조의 광흡수층 재료로 널리 연구되어 지고 있다. 국내외적으로 지상전원으로서의 사용을 위해 CIS계 박막을 광흡수층 재료로 사용한 ZnO/CdS/CuInSe₂/Mo/glass 구조의 새로운 박막형 태양전지가 집중적으로 연구 개발되고 있다[1]. CIS계 박막 태양전지는 p-type의 CIS와 n-type의 CdS로 구성되며, 이를 이종접합(heterojunction) 태양전지라고 한다. Three-stage process에서 2단계까지 형성된 Cu-rich CIS 박막은 3단계에서 In 과 Se를 공급함으로 인해 표면에 In-rich인 CIGS 박막을 형성시키게 된다. 이때 3단계에서 형성된 In-selenide 박막은 n-type의 전기적특성을 보이게 되며, 구조적으로 p-CIS/n-OVC/n-CdS의 형태를 구성하게 된다. 표면에 In-selenide 박막이 형성된 CIS 박막은 Cu:In:Se의 조성비가 1:3:5, 2:4:7, 1:5:8의 조성비로 1:1:2의 chalcopyrite구조와 다른 defect chalcopyrite 구조를 가지게 되는데, 이를 ordered vacancy compound(OVC)라 칭한다[2]. Cu가 vacancy일 경우 acceptor로 작용하며, Se일 경우 donor로 작용하여 그 농도에 따라 CuIn₃Se₅의 전도성이 변하게 된다. 태양전지 제조시 p-CIS와 n-CdS의 이종접합(heterojunction)이 아니라, CIS와 CdS 사이의 sandwich 형태의 합물 동종접합(buried

homojunction)을 형성함으로써 p-n 접합의 계면결함을 최소화 할 수 있어 고효율 태양전지의 제조가 가능하다. 이와 같이 박막의 특성에 직접적인 영향을 미치는 것으로 보고되고 있다[3]. 따라서 본 논문에서는 3단계 CIS 박막에 Ga이 첨가된 Cu(In,Ga)Se₂ 박막 태양전지의 제조하였으며, 제조시 (In,Ga)-selenide의 증발시간을 조절하여 CIGS박막 표면의 조성을 제어하였다. OVC층의 증발시간에 따른 CIGS 박막의 Cu-poor 영역의 두께가 CIGS 태양전지 특성에 미치는 영향에 대하여 연구하였다.

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 사용되었고, 각 원소의 조성비는 각각의 effusion cell의 온도변화를 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)Se₂ 박막을 제조한다. 마지막 3단계에서는 기판온도 550℃로 유지하면서 1단계와 마찬가지로 In, Ga 및 Se을 재증발시켰으며, 증발시간 2-10분으로 변화시키면서 Cu(In,Ga)Se₂ 박막을 제조하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 3단계의 증착시간에 따른 CIGS 박막의 X-선 회절무늬 분석 결과를 보여주고 있다. 2 min인 경우에 이차상이 없는 일반적인 CIGS 박막의 XRD peak들을 보여주고 있다. 그러나, 증착시간이 증가함에 따라 OVC 특성 피크인 (110), (202), (114) 면이 관찰되었으며[4], 피크의 강도도 점점 더 증가하였다. 또한 증착시간의 증가는 CIGS 박막 표면의 Cu-poor층의 증가로 Cu-Se 이차상들이 감소하였으며, 동시에 OVC 상을 형성하는 것으로 사료된다. 그림 2는 3단계 증착시간에 따른 CIGS 박막의 광투과도를 나타내었다. 증발시간이 증가할수록 박막의 흡수선단의 위치에서 약간의 tailing이 심화되었다. CIGS 박막은 In 함량이 증가할수록 광금지대폭을 증가시켜, 흡수단이 단파장쪽으로 이동된 것으로 판단된다. 흡수선단의 edge에서의 tailing이 심화되는 이유는 3단계 증착시간 즉 OVC층과 화합물 조성비를 가지는 CIGS 박막과의 광투과도의 중첩 현상에 의한 것으로 사료된다[5].

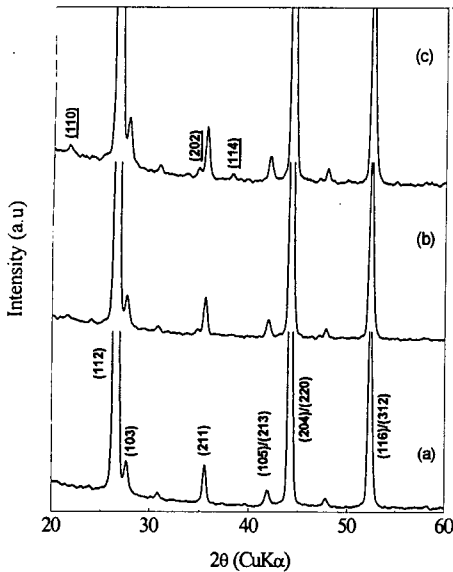


그림 1. 3단계 증착시간에 따른 X-선 회절패턴
(a) 2min, (b) 4min, (c) 8min

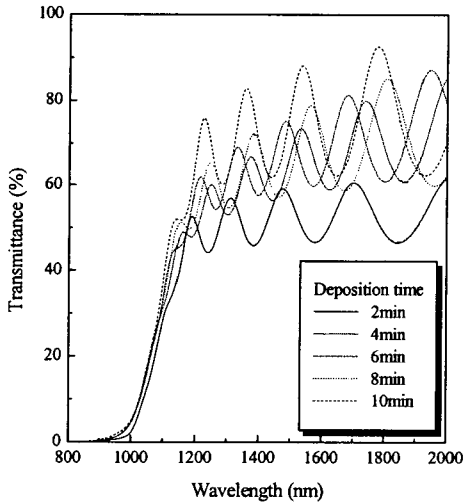


그림 2. 3단계의 증착시간에 따른 광투과도

그림 3은 증착시간에 따른 CIGS 태양전지의 특성치를 보여주고 있다. 증착시간이 4분인 경우 단락전류밀도는 최대치를 보이며, 개방전압은 6분에서 최대치를 보였다. 증착시간이 2분인 경우 개방전압, 단락전류밀도 및 충전율의 감소로 광 변환효율의 급격한 감소가 발생하였다.

그림 4는 3단계 증착시간에 따른 CIGS 태양전지의 spectral response를 보여주고 있다. 증착시간이 2분인 경우의 CIGS 태양전지의 spectral response는 700~1000 nm 영역에서 낮은 값을 나타내었으나, 증착시간이 4분과 6분인 경우의 spectral response는 향상된 값을 보였다. 장파장에서의 cut-off 파장은 광흡수층의 광금지대 폭에 의해 결정되며, 광금지대폭은 박막 조성이 기공기를 갖는 경우 접합계면의 최소 Ga 함량에

의해 결정된다. 따라서 증착시간이 4분과 6분인 경우의 cut-off 파장은 2분보다 약간 장파장쪽으로 이동하였으며, 이는 최소 Ga 함량의 감소에 의한 광금지대폭의 감소에 의한 것으로 사료된다. 증착시간이 8분에 이르르면, CIGS 박막표면의 높은 Ga 함량으로 인해 800~1000 nm 근처의 파장범위에서 분광응답특성은 감소하였다. 3단계의 증착시간을 조절하여 CIGS 표면의 Ga/(In+Ga)비를 적절한 수준으로 조절할 경우, 동종접합 태양전지를 제조할 수 있었으며 이로 인한 응답특성의 개선된 결과를 얻을 수 있었다. 또한 박막내 조성 분포에서 최소의 Ga 조성은 장파장에서의 분광응답특성의 큰 영향을 주는 것을 확인할 수 있었다.

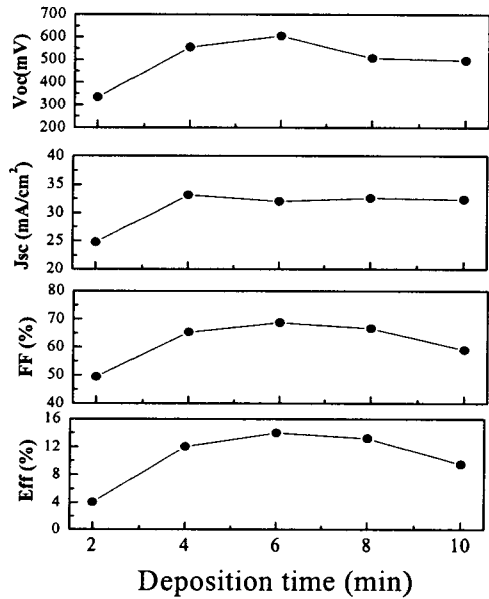


그림 3. 3단계 증착시간에 따른 태양전지의 광전특성

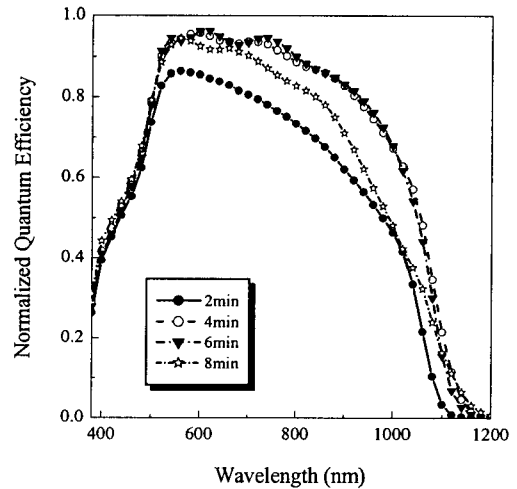


그림 4. 3단계 증착시간에 따른 분광응답특성

그림 5은 3단계 증착시간에 따른 CIGS 태양전지의 직렬 및 shunt 저항을 보여주고 있다. 직렬저항은 6분의 증발시간에서 가장 낮은 값을 보였으며, 증착시간이 8분에 이르면 $1 \Omega \cdot \text{cm}$ 이상으로 증가하였다. 태양전지의 직렬저항 증가는 충실도의 감소가 주된 원인으로 판단된다.

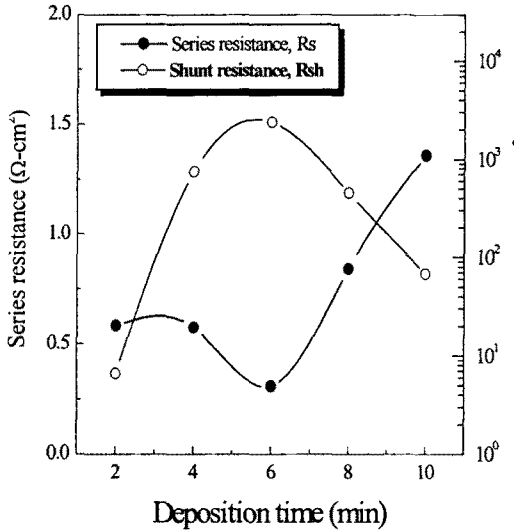


그림 5. 3단계 증착시간에 따른 직렬 및 병렬저항 특성

4. 결 론

본 연구는 3단계 증착시간에 따른 n-CdS/p-Cu(In,Ga)Se₂ 박막의 계면특성 향상에 목적을 두고 있다. 3단계의 증발시간의 증가에 따른 Cu-poor층의 두께 증가로 조성비가 Cu-rich에서 In-rich로 변화로 광투과도가 증가하였다. 3단계의 증착시간이 짧은 경우 Cu-poor 층의 감소로 p-type이 형성되었으며, 증착시간이 6분인 경우 n-type의 형성과 효율 향상 결과를 얻었다. 이러한 결과는 CdS/CIGS 박막의 계면특성이 가장 양호하기 때문이다. 따라서 3단계의 증착시간의 제어를 통한 계면특성의 안정화 공정은 반드시 필요하며, 고효율을 갖는 박막 태양전지를 제조하는데 있어 매우 중요한 변수로 판단된다.

[참 고 문 헌]

- [1] J. R. Tuttle, M. A. Contreras, J. S. Ward, A. M. Garber, "The Performance of Cu(InGa)Se₂ 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 CuInSe₂ Films on CdS for Photovoltaic Applications", 11th European PVSEC., pp. 783-786, 1992. 10.
- [3] J. Hedstrom and H. Ohlsen, "ZnO/CdS/Cu(InGa)Se₂ Thin Film Solar Cells with Improved Performance", IEEE 23rd PVSC., pp. 363-371, 1993. 5.
- [4] S. B. Zhang, S. H. Wei, A. Zunger, and H. Katayama, " Defects Physics of the

- CuInSe₂ Chalcopyrite Semiconductor, Phys. Rev. B 57, pp. 9642, 1998.
- [5] S. H. Kwon, B. T. Ahn, S. K. Kim, K. H. Yoon, and J. Song, " Growth of CuIn₃Se₅ layer on CuInSe₂ films and its effect on the photovoltaic properties of In₂Se₃/CuInSe₂ solar cells", Thin Solid Films, Vol. 323, pp. 265-269, 1998.