

Ga 함유량에 따른 $Cu(In_{1-x}Ga_x)Se_2$ 박막 태양전지에 관한 연구

송진섭¹⁾, 윤재호²⁾, 안세진³⁾, 윤경훈⁴⁾

A study on the CIGS thin film solar cells by Ga content

Jin Seob Song, Jae Ho Yun, Se Jin Ahn, Kyung Hoon Yoon

Key words : CIGS 박막 태양전지, Wide band gap

Abstract : $Cu(In_{1-x}Ga_x)Se_2$ (CIGS)는 매우 큰 광흡수계수를 가지고 있으므로 박막형 태양전지의 광흡수층 재료로서 많은 연구가 진행되고 있다. 박막이 태양전지의 광흡수층으로 이용되기 위해서는 큰 결정크기와 평탄한 표면, 적당한 전기적 특성을 가져야 한다. 이러한 특성들은 CIGS 박막의 조성에 큰 영향을 받고 있는 것으로 보고되고 있다. 본 연구에서는 동시증발법을 이용하여 $Cu/(In+Ga)$ 비를 0.9로 고정한 후 Ga 조성($Ga/(In+Ga)$)의 비 : 0.32, 0.49, 0.69, 0.8, 1)을 변화시켜 Wide band gap CIGS 박막태양전지를 만들었다. 기판은 soda line glass를 사용하였고 뒷면 전극으로는 Mo를 스퍼터링법으로 증착하였다. 또한 버퍼층으로는 기존에 쓰이고 있는 CdS를 CBD(Chemical Bath Deposition)법으로 증착시켰으며, 윈도우층으로는 i-ZnO/n-ZnO를 스퍼터링법으로 증착하였다. 그리고 앞면전극으로는 Al을 E-beam으로 증착하였다. 분석은 XRD, SEM, QE로 분석하였다. 위 실험에서 얻은 결과로는 $Ga/(In+Ga)$ 비가 증가할수록 $Cu(In,Ga)Se_2$ 박막은 회절 peak들이 큰 회절각으로 이동하였고, 이것은 Ga 원자와 In 원자의 원자반경의 차이에서 기인된 것으로 사료된다. 또한 Ga 조성이 증가할수록 단파장 쪽으로 이동하는 것을 볼 수 있으며, V_{oc} 가 증가하다가 에너지 밴드갭이 1.62 eV 이상에서는 V_{oc} 가 감소하는 것을 볼 수 있는데 이것은 Ga 조성이 증가할수록 에너지 밴드갭이 커지면서 defect level 이 존재하기 때문인 것으로 사료된다. $Ga/(In+Ga)$ 비가 1일 때의 변환효율은 8.5 % 이고, V_{oc} : 0.74 (V), J_{sc} : 17.2 (mA/cm^2), F.F : 66.6 (%) 이다.

1. 서론

CIS계 화합물 태양전지는 태양광을 흡수하기에 가장 이상적인 약 1.04 eV의 에너지 금지대 폭을 가지며, 빛의 광흡수계수($1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$)가 매우 높기 때문에 CIGS를 광흡수층으로 사용할 경우 19% 이상의 고효율을 나타내고 있다.¹⁾ 따라서 연구초기에는 실리콘 박막 태양전지에 비해 탠덤구조 태양전지에 대한 요구가 크지 않았다. 하지만 결정질 실리콘 및 기존의 화석연료에 의한 발전 방식을 뛰어넘어 상용화 되기 위해서는 20% 이상의 고효율 태양전지 개발이 필요하기 때문에 세계적인 선진 연구기관들을 중심으로 탠덤구조 태양전지에 대한 연구가 진행되고 있다. CIGS 박막의 제조방법으로는 co-evaporation, tow-stage process, molecular beam epitaxy deposition, MOCVD등의 방법들이 있으며, 이에 대한 많은 연구가 진행되고 있다. 그러나 이들 방법중 실용화

가 가능한 태양전지 제조법으로는 co-evaporation 과 two-stage process뿐이며, 특히 co-evaporation법은 현재 가장 높은 효율을 보고하고 있다. 본 연구에서는 동시증발법을 이용하여 Ga 함유량을 변화시켜 탠덤구조용 top cell에 쓰일 CIGS 박막태양전지를 만들었다. 기판은 soda lime glass를 사용하였고 뒷면 전극으로는 Mo를 스퍼터링법으로 증착하였다. 또한 버퍼층으로는

-
- 1) 한국에너지기술연구원 태양광발전연구단
E-mail : gaga321@gamil.com
Tel : (042)860-3416 Fax : (042)860-3739
 - 2) 한국에너지기술연구원 태양광발전연구단
E-mail : yunjh92@kier.re.kr
Tel : (042)869-3199 Fax : (042)860-3739
 - 3) 한국에너지기술연구원 태양광발전연구단
E-mail : swisstel@kier.re.kr
Tel : (042)860-3541 Fax : (042)860-3739
 - 4) 한국에너지기술연구원 태양광발전연구단
E-mail : y-kh@kier.re.kr
Tel : (042)860-3191 Fax : (042)860-3739

기존에 쓰이고 있는 CdS를 CBD법으로 증착시켰으며, 윈도우층으로는 i-ZnO/n-ZnO를 스퍼터링법으로 증착하였다. 그리고 앞면전극으로는 Al을 E-beam 으로 증착하였다.

2. 실험 방법

CIGS 태양전지의 기본 구조를 그림 1에 나타내었다. CIGS박막에 사용된 재료는 99.999%의 고순도의 Cu, In, Ga, Se의 금속원소를 사용하였으며, 각각의 source는 effusion cell을 이용하여 증발시켰다. 기판으로는 5 X 5 cm²의 soda-lime glass 기판을 사용하였으며, 뒷면 전극으로는 D.C magnetron sputtering 방법으로 Mo를 증착시켰다. Mo는 유리기판과의 점착성과 낮은 비저항을 가지기 위해 사용하였다.

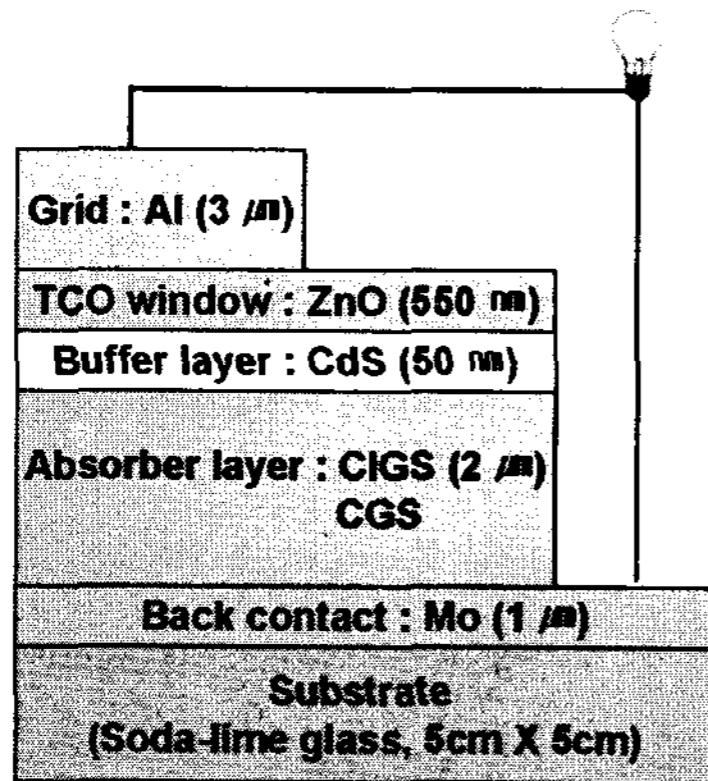


Fig. 1 Conventional structure of CIGS solar cells.

CIGS박막은 Cu, In, Ga, Se을 동시증발법을 이용하여 three-stage process법으로 제조하였다. CIGS 광흡수층 제조 과정을 그림 2에 나타내었다. 1 단계에서는 기판온도를 350 °C에서 In, Ga, Se 금속원소를 증발시켜 전구체를 형성하였고, 2 단계에서는 기판온도를 550 °C 이상으로 상승시켜 Cu와 Se를 증발시켜 Cu rich한 형태를 만들었으며, 3 단계에서는 다시 In, Ga, Se, 을 증발시켜 Cu poor한 형태를 만들었다. CIGS박막을 이용하여 Mo/CIGS/CdS/ZnO/Al 구조의 태양전지를 제조하였다. CdS는 CBD법으로 두께 50 nm를 가지는 버퍼층을 형성하였고, 윈도우층으로는 스퍼터링 방법으로 ZnO를 사용하였다. 또한 Al은 E-beam 장비를 사용하여 증착시켰다. 제조된 박막의 결정구조를 조사하기 위해 X-ray diffraction (XRD) 분석을 하였으며, 박막의 단면은 Scanning Electron microscopy (SEM)으로 분석하였다. 박막의 조성분석은 Energy Dispersive Spectroscopy (EDS)를 이용하였다.

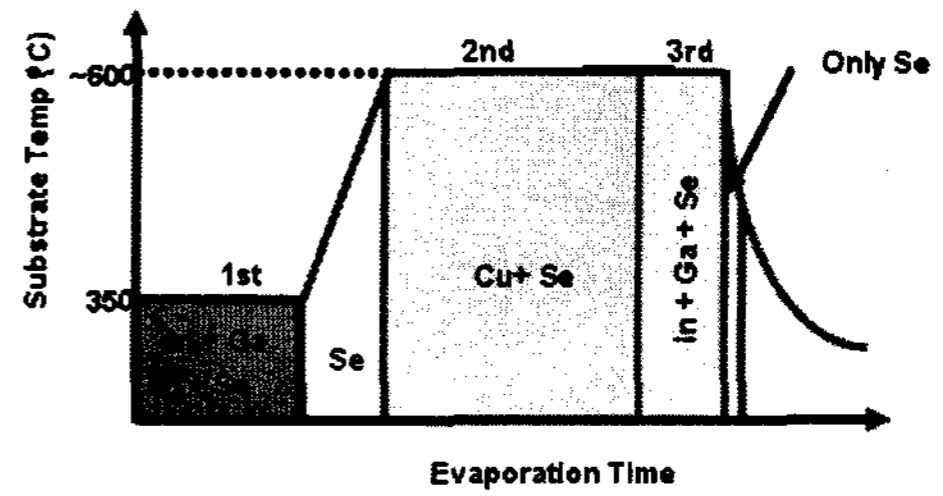


Fig. 2 Thermal-loop of three stage co-evaporation process.

3. 실험 결과 및 고찰

그림 3은 Cu/(In+Ga)비를 0.9로 고정하고, Ga 함유량(Ga/(In+Ga)비는 0.32, 0.49, 0.8, 1)에 따른 XRD 회절패턴을 나타내었다. 표 1에는 XRD 피크의 위치와 FWHM (Full width at Half Maximum) 값을 나타내었다. Ga/(In+Ga)비가 증가할수록 112 봉우리가 높은 회절 각으로 이동하였다. 이것은 Ga 원자와 In 원자의 원자반경의 차이에서 기인된 것으로 사료된다. 상대적으로 작은 Ga 원자의 첨가는 CIGS 박막의 unit cell size를 감소시킨다. 또한 Ga/(In+Ga)비가 증가할수록 112 봉우리의 FWHM의 값은 증가하며 이는 CIGS 박막의 결정립 크기의 감소를 의미한다. 그러나 Ga/(In+Ga)의 비가 1인 경우 FWHM은 다시 감소한다.²⁾

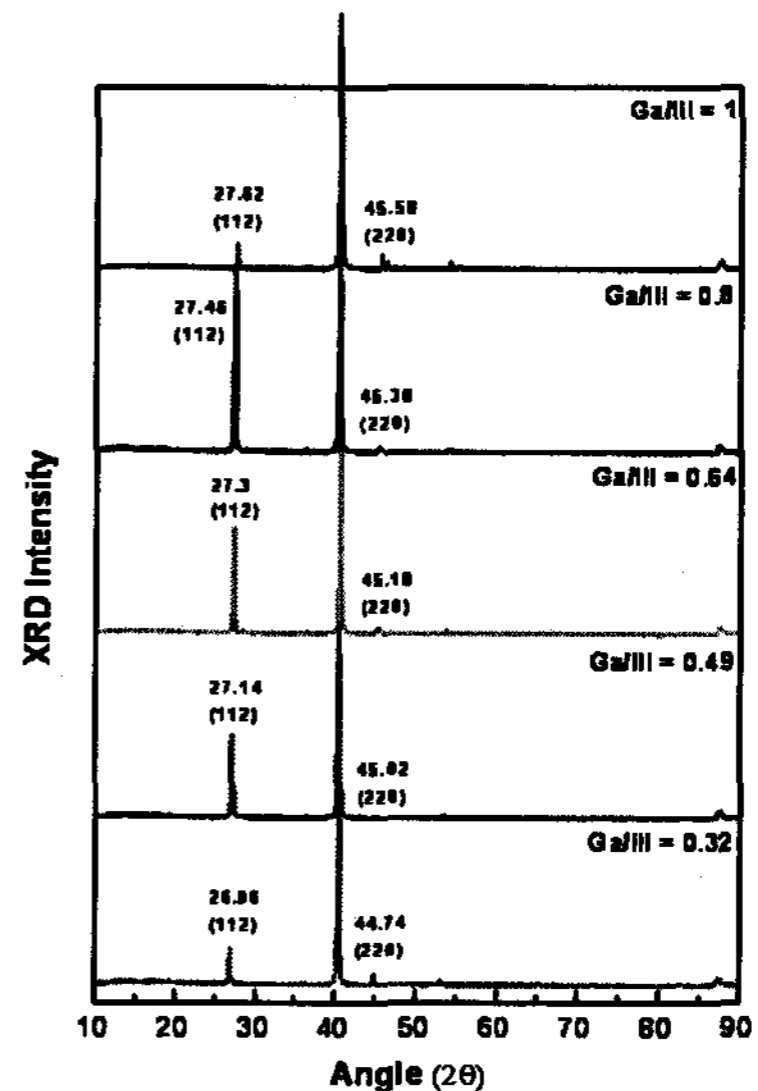


Fig. 3 XRD patterns of CIGS thin films by Ga content.

Table 1 XRD peaks position and FWHM values of CIGS thin film by Ga content

Ga - Composition	JCPDS		XRD data Peaks position		FWHM (deg)
	112	220	112	220	
1	27.791	45.778	27.62	45.48	0.15
0.8	CIGS		27.46	45.38	0.399
0.64	112 : 26.919		27.3	45.18	0.26
0.48	220/224 : 44.683		27.14	45.02	0.313
0.32	In : 0.7, Ga : 0.3		29.96	44.74	0.181

그림 4는 Ga 함유량에 따른 CIGS 박막의 단면을 나타내고 있다. Ga 함유량이 많을수록 CIGS 박막의 입자 크기가 작아지는 것을 알 수 있다.

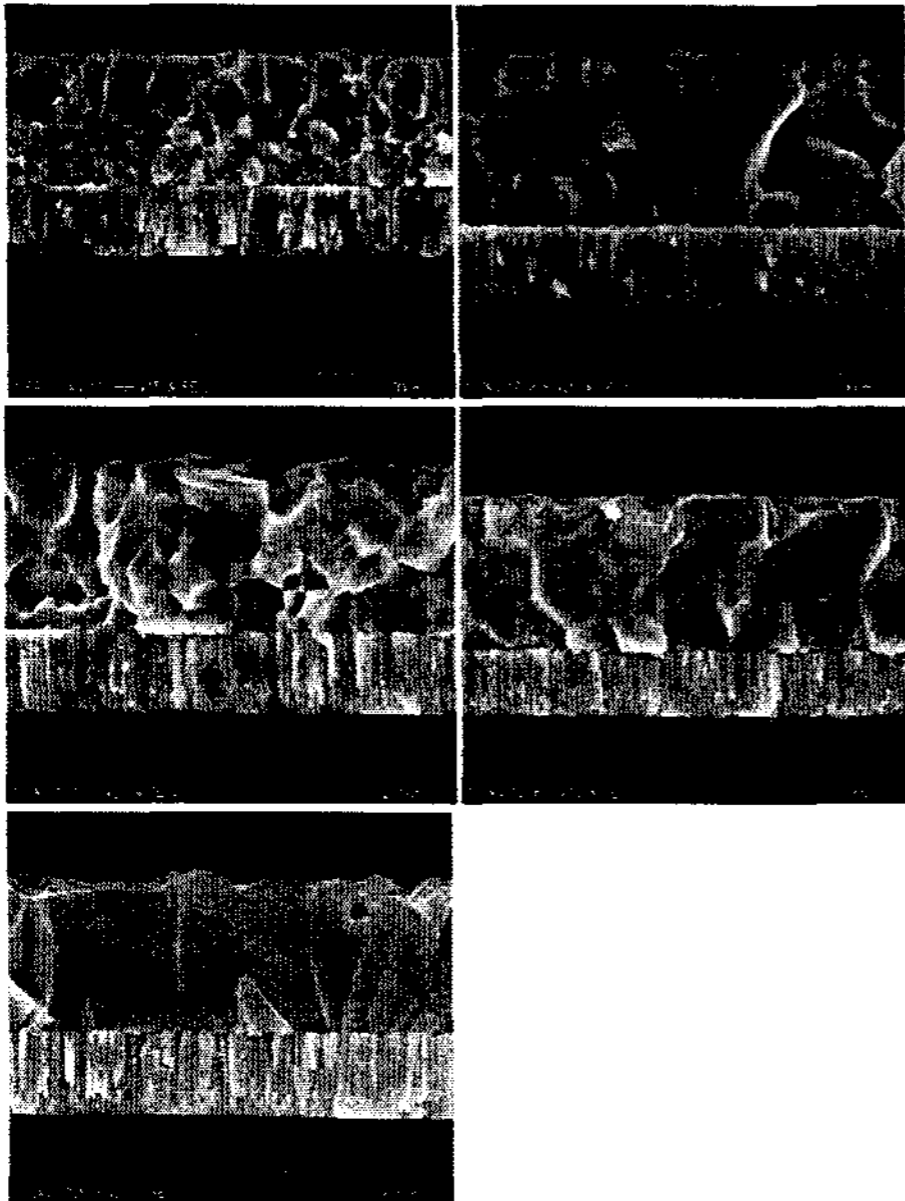


Fig. 4 SEM morphology of CIGS films by Ga content.

그림 5는 Ga 함유량에 따른 CIGS 태양전지의 전류 전압곡선을 나타내고 있다. Ga/(In+Ga)비가 증가하면서 Voc가 증가하다가 Ga/(In+Ga) 비가 1 일 때는 Voc가 감소하는 것을 볼 수 있는데 이것은 Ga/(In+Ga) 비가 증가할수록 에너지 밴드갭이 증가하면서 defect level이 존재하기 때문인 것으로 사료된다. 또한 Ga/(In+Ga) 비가 증가 할수록 Jsc가 감소하는 것을 볼 수 있는데 이것은 Ga 함유량이 증가하면 에너지 밴드갭이 증가하므로 에너지 밴드갭 형태가 spike 형태에서 cliff 형태로 바뀌면서 장벽이 높아지므로 광전자들의 이동을 억제하기 때문이라고 사료된다. Ga/(In+Ga)비가 0.32 일 때 개방전압은 0.68 V, 단락전류밀도는

31.4 mA/cm², 충실도는 71.3%, 변환효율은 15.11% 이고 Ga/(In+Ga)비가 0.49일 때 개방전압은 0.7V, 단락전류밀도는 26.76mA/cm², 충실도는 59.4 %, 변환효율은 11.12%, Ga/(In+Ga)비가 0.64일 때의 개방전압은 0.72 V, 단락전류밀도는 24mA/cm², 충실도는 65.1%, 변환효율은 11.16%, Ga/(In+Ga)비가 0.8 일 때의 개방전압은 0.76 V, 단락전류밀도는 22.9mA/cm², 충실도는 69.7%, 변환효율은 12.02% 이고, Ga/(In+Ga)비가 1일때의 개방전압은 0.74V, 단락전류밀도는 17.2 mA/cm², 충실도는 66.6% 변환효율은 8.5%로 각각 얻었다.

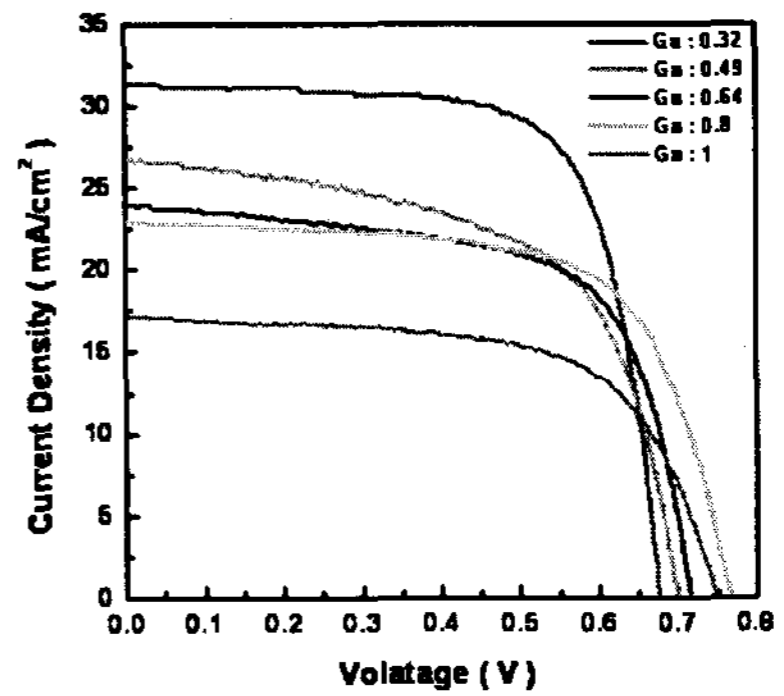


Fig. 5 Light J-V curves of CIGS solar cells by Ga content.

그림 6은 Ga 함유량에 따른 양자효율을 나타내었다. Ga/(In+Ga)비가 증가 할수록 단파장 쪽으로 이동하는 것을 볼 수 있다.

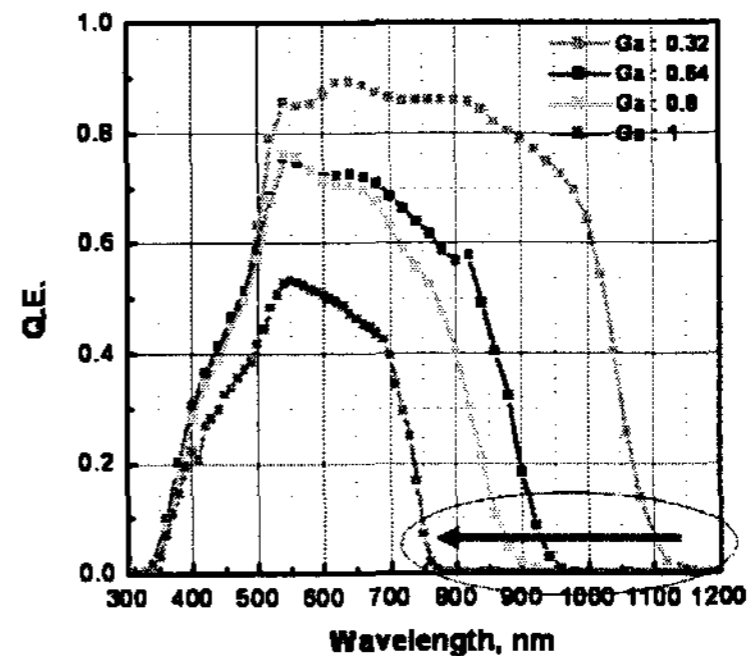


Fig. 6 Quantum efficiency of CIGS solar cells by Ga content.

Ga/(In+Ga)비가 0.32, 0.64, 0.8, 1 일 때의 CIGS 에너지 밴드갭은 각각 1.12 eV, 1.37 eV, 1.48 eV, 1.67 eV 이다.

4. 결 론

본 연구에서는 Cu, In, Ga, Se의 고순도 금속원소를 이용하여 동시증발법으로 $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ 박막을 제조하였다. $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$ 의 비는 0.9로 고정하고, $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$ 비를 0.32, 0.49, 0.69, 0.8, 1로 조절하였다. $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$ 비가 증가 할수록 112 봉우리는 큰 회절 각으로 이동하였으며, 결정크기는 작아졌다. Ga 비에 따른 CIGS 에너지 밴드갭은 각각 1.12 eV, 1.37 eV, 1.48 eV, 1.67 eV 이다. 또한 SLG/Mo/CIGS/CdS/i-ZnO/n-ZnO/Al를 증착시켜 CIGS 태양전지를 제조하였으며 $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$ 비가 1일 때의 개방전압은 0.74V, 단락전류밀도는 $17.2 \text{ mA}/\text{cm}^2$, 충실도는 66.6% 변환효율은 8.5% 을 얻었으며, 유효면적은 0.44 cm^2 이다.

후 기

본 연구는 ***** 일환으로 수행되었습니다.

References

- [1] J. E. Rannels, Technical Digest of the 11th Int. PV Sci. and Eng. Conf., Sapporo, Japan, (1999) 9.
- [2] T. Yamaguchi, J. Matsufusa, A. Yoshida, J. Appl. Phys. 72 (12), (1992) 5657.