

전기도금법에 의해 제작된 CIS 광흡수층의 Na첨가량에 따른 특성

Properties of CIS Absorber Layer by Electrodeposition with Na Addition

장명제^{ab*}, 이규환^{ab}, 김명현^c

^{a*}재료연구소 표면기술연구본부(E-mail:propojang@kims.re.kr), ^b한국기술연합대학원대학교 신소재공학과,

^c충북대학교 신소재공학과

초 록 : CuInSe₂(CIS)층에 Na의 첨가는 태양전지 셀의 효율을 향상시키는데 도움을 주는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 Na이 없는 코닝 유리 기판에 Mo/Mo-Na 이중 박막을 후면 전극으로 이용하여 CIS층의 Na소스로 작용하도록 하였다. CIS/Mo/Mo-Na 다층 박막을 제조한 후, AES분석을 통해 Na은 Mo/Na층과 CIS층의 계면과 CIS층의 표면에 주로 분포하는 것을 알 수 있었다. XRD분석을 통해서 Na함량이 증가할수록 Mo박막의 우선성장면 (110)면의 피크는 감소하였고, CIS의 우선성장면인 (112)면은 점차 증가하여 Mo-Na층이 200 nm일 때, 최댓값을 가지고 이후로는 감소하는 경향을 보인다. CIS의 결정은 기판에 수직인 방향으로 텐드라이트 성장을 한다. Mo-Na층이 200 nm까지는 밀도가 높은 결정이 성장되지만, 그 이상으로 Na농도가 증가하면 결정 입자의 크기는 다소 성장하지만 밀도가 현저하게 감소한다. 이 결과들로 보아 CIS층의 Na농도조절은 Mo/Mo-Na 이중층의 두께조절을 통해 가능하며, Na이 CIS층에 초과되어 첨가되면 특성이 저하된다.

1. 서론

박막형 태양전지 중에서 CuInSe₂(CIS)태양전지는 I-III-VI족 반도체 화합물로 이루어진 황동광(chalcopyrite) 구조로서 박막 태양전지 중에서 가장 유망한 흡수체이다. CIS를 형성시키는 방법 중 전해도금법은 수용액 속에 도금을 원하는 물질을 모두 용해시킨 후 전기화학적 도금을 통해 박막을 형성(one-step electro-deposition)시키고, 열처리단계를 거쳐 제작하는 방법이다. 이러한 전해도금법은 진공증착 법에 비해 비진공, 상온에서 제작이 가능하고 대면적화가 용이하다는 장점이 있으나, 박막의 밀도가 낮으며 표면특성이 좋지 않아 다소 효율이 떨어지는 문제점이 있다.

이러한 문제점을 개선시키기 위해 CIS광흡수층에 소량의 불순물들을 첨가하는 방법이 제시되었고, 이들 중, 특히 Na이 주목을 받고 있다. 소다라이프판을 사용한 태양전지에서는 기판에 함유된 Na이 확산되어 태양전지 광흡수층으로 첨가되는데, 이 경우에는 제조공정 조건에 따라 첨가되는 Na량이 일정하지 않고 첨가량 조절도 불가능하다. 본 연구에서는 CIS광흡수층에 함유되는 Na농도를 제어하며, Na함량에 따른 전해도금 CIS광흡수층의 특성변화를 조사하기 위해, 기판으로부터 Na의 확산이 없는 Na-free Corning glass를 사용하여, 이 위에 Mo / Mo-Na이중층 후면전극을 형성시킨 후, 이 후면전극의 Na이 CIS광흡수 층에 확산되어 첨가되도록 하였다.

2. 본론

본 연구에서는 DC magnetron sputtering장비와 potentiostat / galvanostat장비를 이용하여 각각 Mo/Mo-Na과 CIS층을 제작하였다. 도금 시간을 조절하여 Mo-Na층을 100 nm단위로 0 ~ 500 nm로 조절하여 총 두께 1 μm로 후면전극을 제작하였다. CIS층의 도금용 솔루션은 D.I. water 200 ml에 99.99 %의 CuCl₂, InCl₃ 및 H₂SeO₃ 분말을 각각 2.5, 9, 7 mM의 몰 비로 첨가했으며, 교반 중 HCl를 첨가하여 pH를 약 1.8로 조절하였다. 도금 전압은 -0.6 V로 고정하였다.

Fig. 1은 Mo-Na층의 두께가 200 nm인 CIS / Mo / Mo-Na시편을 500 ° C에서 30 분 동안 열처리 후 AES depth profile분석한 결과이다. CIS / Mo계면에서는 많은 결함이 존재하고 있고 이 결함부위에 Na이 고용됨으로서 CIS / Mo계면에서 Na농도가 최대치에 도달된 후 CIS층 내부로 확산되어 간 것으로 사료된다.

Mo / Mo-Na이중층 후면전극에서 Mo-Na층 두께 변화에 따른 CIS박막의 결정성의 변화를 조사하기 위해 XRD분석을 실행하였고, 결과는 Fig. 2와 같다. Mo박막의 우선성장면 (110)면의 피크는 Mo-Na층 두께 증가에 따라 감소하고 있다. CIS박막의 우선성장면 (112)면의 피크는 Mo-Na층이 없는 1000 nm Mo 후면전극에서 가장 낮았고, Mo-Na층이 200 nm일 때 최대 피크를 가지며 이후로는 낮아지는 경향을 보인다.

Fig. 3은 CIS박막의 수직단면의 SEM사진으로, 기판에 수직방향으로 성장된 Mo / Mo-Na후면전극층에는 비교적 미세한 주상정 및 등축정이 혼재하고 있다. Mo-Na의 두께가 0 nm(a)에서 100 nm(b) 및 200 nm(c)로 증가함에 따라 주상정 기둥의 두께가 두꺼워지고, 기둥사이의 틈이 증가하고 있다. 그러나 Mo-Na의 두께가 300 nm(d) 및 400 nm(e)로 증가하면, 기둥의 두께는 증가하지 않고, 기둥의 높이가 불균일해지며 기둥사이의 틈은 더욱 커지게 된다. Mo-Na두께가 500 nm(f)에서는 이러한 추세가 극심해져 기둥의 높이가 매우 불균일해지고, 기둥의 사이의 틈도 극도로 커지게 된다. 따라서 Mo-Na층의 두께가 약 200 nm 일 때, 가장 우수한 CIS 광흡수 층을 얻을 수 있었다.

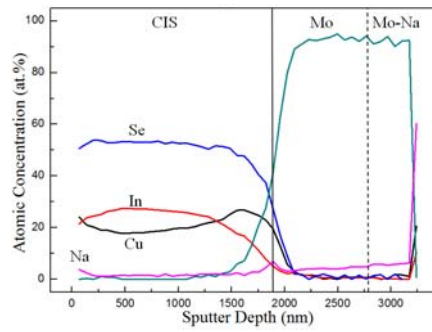


Fig. 1. AES depth profile of CIS thin film, heat-treated at 500 °C for 30 min. Mo-Na layer thickness of 200 nm.

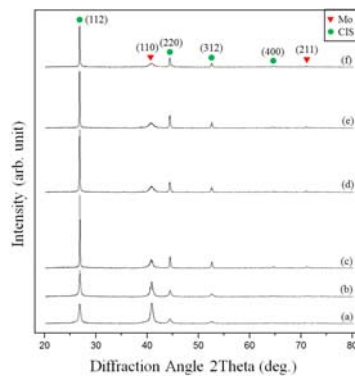


Fig. 2. XRD patterns of CIS absorber with Mo-Na layer thickness of (a) 0 nm, (b) 100 nm, (c) 200 nm, (d) 300 nm, (e) 400 nm, and (f) 500 nm.

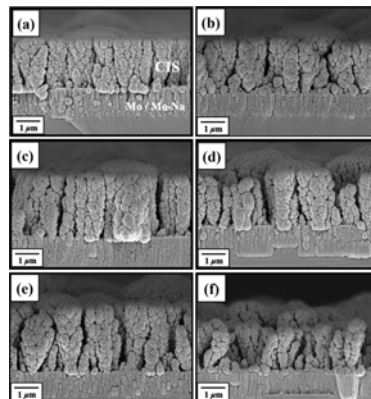


Fig. 3. Cross-sectional SEM images of CIS absorber, heat-treated at 500 °C for 30 min. Mo-Na layer thickness of (a) 0 nm, (b) 100 nm, (c) 200 nm, (d) 300 nm, (e) 400 nm, and (f) 500 nm.

3. 결론

전해도금 된 CIS박막에 Na를 첨가하기 위해 Na-free Corning glass에 도금된 Mo / Mo-Na 이중층 후면전극을 이용하였다. 후면전극의 Mo-Na층의 두께를 0 - 500 nm로 변화시켜 CIS층으로의 Na첨가량을 변화시켰고, 이에 따른 Mo / Mo-Na후면전극 및 CIS박막의 특성을 조사하였고, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

후면전극의 Mo-Na층으로부터의 확산에 의해 CIS박막에 Na이 첨가되면 주상정 CIS입자는 조대해지고, CIS 우선성장면 (112) 면의 피크는 증가되어 결정성이 향상된다. 그러나 과도한 Na첨가는 입자의 불균일한 성장을 유발하고, 결정성을 악화시켜 CIS박막의 결정성 향상을 위해서는 적정량의 Na이 첨가돼야 한다.

참고문헌

1. K. Bouabid, A. Ihlal, A. Manar, A. Outzourhit, and E. L. Ameziene, Thin Solid Films, 488 (2005) 62.
2. J. Granata, J. Sites, S. Asher, and R. Matson, 26 (1997) 387.
3. J. H. Scofield, A. Duda, D. Albin, B. Ballard, and P. Predecki, Thin Solid Films, 260 (1995) 26.