
조성비 변화에 의한 CIGS박막 특성에 관한 연구

추순남* · 박정철**

A study on CIGS thin film characteristic with composition ratio change

Chu Soon-Nam* · Park Jung-Cheul**

이논문은 2012년 가천대학교 교내연구비 지원에 의한 결과임(GCU-2012-R186)

요 약

본 논문은 동시진공증발법(co-evaporation method)으로 CIGS 박막(thin film)을 제작을 하였다. 제작과정 중 기판온도(substrate temperature)변화와 Ga/(In+Ga) 조성비(composition ratio) 변화에 따른 저항율(resistivity) 및 흡수스펙트럼(absorbance spectra)을 측정하였다. 기판온도가 상승하면 저항율이 감소하였으며, Ga/(In+Ga) 조성비가 0.30에서 0.72까지 증가됨에 따라 밴드갭(band gap)이 1.26eV, 1.30eV, 1.43eV, 1.47eV로 증가됨을 알 수가 있었다. 동일한 조건에서 조성비를 증가하므로써 두께가 증가되었으며 저항율은 감소하였다. 본 실험을 통하여 CIGS 박막을 제작하면 광흡수률(optical absorbance ratio) 및 광전류(optical current)가 증가 될 것으로 예측할 수가 있다.

ABSTRACT

In this paper, we produced CIGS thin film by co-evaporation method. During the process, substrate temperature and Ga/(In+Ga) composition ratio was altered to observe the change of resistivity and absorbance spectra measurements. As substrate temperature increased, resistivity decreased and as Ga/(In+Ga) composition ratio increased from 0.30 to 0.72, band gap also increased with the range of 1.26eV, 1.30eV, 1.43eV, 1.47eV. With the constant condition of composition ratio, resistivity decreased with increased thickness of the thin film. On this experiment, we assumed that optical absorbance ratio and optical current will be increased with CIGS thin film fabrication.

키워드

저항율, 흡수스펙트럼, 기판온도, 밴드갭

Key word

resistivity, absorbance spectra, substrate temperature, band gap

* 정회원 : 가천대학교 전기공학과(교신저자, snchu@gachon.ac.kr)
** 정회원 : 가천대학교 전자공학과

접수일자 : 2012. 08. 02
심사완료일자 : 2012. 09. 27

Open Access <http://dx.doi.org/10.6109/jkiice.2012.16.10.2247>

©This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

I. 서 론

태양전지의 산업을 주도한 것은 단결정 실리콘 태양전지였다. 실리콘 태양전지는 실용화 단계의 주종을 이루고 있으며 꾸준한 기술 개발에 의해 단가절감과 효율 향상을 이루고 있다. 그러나 실리콘 태양전지의 재료와 기술개발에 의한 가격 절감 효과의 한계성을 지니고 있으며 생산량은 많지만 수요가 많아 가격 하락을 기대하기 어렵다. 그러므로 원재료 절감, 제조공정의 단가 절감에 의해 박막태양전지 시장이 급증하고 있다.

향후 성장성을 고려할 때 $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$ (CIGS) 박막 태양전지의 가능성에 산업체가 주목하고 있다. 그 이유는 CdTe 태양전지 보다 에너지 변환효율이 높고 결정형 태양전지에 비해 재료의 사용량이 적으므로 경제성이 크다는 장점 때문이다. 또한 $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$ 는 실험실에서 19% 이상의 고효율을 나타냈다. CuInSe_2 (CIS)는 기본적으로 Cu, In 및 Se 으로 이루어진 황동광(chalcopyrite) 구조를 갖는다.[1]

CuInSe 박막 태양전지에 Ga 를 첨가하여 높은 에너지 밴드갭(~2.7eV까지 범위를 넓힐 수 있음)을 가지는 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ 를 제작할 수 있다[2,3,4]. 흡수층의 에너지 밴드갭의 증가는 개방전압(open circuit voltage : Voc)을 증가시킨다. 즉 흡수층의 에너지 밴드갭의 최적화는 높은 변환효율의 태양전지를 제작하는데 전제조건이 된다. 그러므로 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ 의 태양전지에서는 In 원자에 Ga 를 첨가하므로써 밴드갭의 조절에 의한 태양전지 성능향상에 직접적인 영향을 주고 있다. 게다가 작동수명이 길며 직접천이형 밴드갭이며 높은 흡수계수 ($>10^5 \text{ cm}^{-1} 1.4 \text{ eV bandgap}$ 에서)를 가지고 있고, 수マイ크로미터의 박막으로 만들어도 충분한 광흡수가 가능하고 재료의 소모를 줄일 수 있으며 기상, 액상으로부터 다양한 방법으로 제작 가능하므로 많은 연구자들은 CIGS 막 형성과정에서 완벽한 성장과정과 제어가 가능한 것에 대해 연구를 하고 있다[5,6,7,8].

CIGS 박막제조법으로는 동시진공증착법, 전기영동법, 화학진공증착법, spray pyrolysis, sputtering+selenization, 등이 사용된다[9]. 스퍼터링법은 증착속도가 빠르고 저온에서도 대면적에 균일한 박막을 얻을 수 있어 상업적으로 가능한 공정이나 H_2Se 는 대기압에서 가능하나 독성이 매우 강해 주의를 요한다. 10% 이상의 변환효율은 동시진공증착법을 이용한 3단계 공정법으로 출발

물질로 4개이상의 금속원소 또는 이원화합물을 이용하게 된다.[9] 박막의 특성은 조성비뿐만 아니라 온도, 증착시간 등에 의해서 크게 변하기 때문에 정밀한 공정제어가 필수적이다. 고효율 박막 태양전지의 제조를 위해서는 각 단위별 박막의 공정조건 확립이 필요하다.[10]

본 논문에서는 동시진공증발법을 이용하여 박막을 제작하였으며 기판온도를 변화, 그리고 $\text{Ga}, \text{Cu}, \text{In}, \text{Se}$ 의 조성비 변화에 대한 특성을 측정하였으며 두께 변화를 형성시키기 위해 시료량을 4배까지 변화를 주어서 흡수스펙트럼을 측정하였다. 위와 같은 변수를 통하여 우수한 흡수층의 제작 조건을 찾아 태양전지를 제작할 수 있는 기초실험단계를 하고자 한다. 제작된 시편들을 에너지 분산 X-ray 분석기(Horiba EMAX EDX), 전자형전자현미경 (Hitachi S-4700) 등을 사용하여 특성을 분석하였다. 흡수계수를 측정하기 위하여 자외선 가시광선 분광기를 이용하여 기판에 수직 방향으로 광을 입사시켜 측정하였다. 이때 파장범위는 $250\sim1000\text{nm}$ 로 하였다.

II. 실험방법

CIGS 박막은 동시진공증발법으로 제조하였으며, 본 실험에 사용한 기판은 ITO가 200 nm 코팅된 투명전도성 유리로써, 초음파 세척기를 이용하여 아세톤, 에틸알코올 순서로 10분 동안 세척한 후, 적외선 건조기에서 20분 정도 건조시킨 후 사용하였다.

시료는 $\text{Cu}: \text{In}: \text{Ga}: \text{Se}$ 의 비율을 1:0.7:0.3:2로 하기 위해 Cu 는 0.2g, In 은 0.2272g, Ga 은 0.073g, Se 은 0.5506g로 측량을 하였다. 그리고 In 과 Ga 의 조성비를 각각 0.1~0.9까지 변화를 주어서 조성비변화에 따른 저항률을 측정하기 위해 시료를 준비하였다. 실험 순서로는 1단계에서 Se 는 160°C 에서 증발시키고, Ga 는 990°C 에서 8분 유지시키고 1080°C 로 상승시켜 12분 유지한 후 700°C 로 낮추었다. 2단계에서 Cu 를 60A로 2분 가열 후, 90A로 유지시키면서 증착시켰으며, Se 는 1단계와 동일하게 처리하였다. 3단계에서는 In 을 51A로 유지하여 증착시켰으며 Se 는 160°C 에서 증착시켰고 Ga 는 1080°C 에서 10분간 유지시켜 증착시켰다. 마지막으로 Selenizing은 400°C 10분간 처리하였다.

그림 1은 위 설명을 순서대로 나타낸 것이다. 시편의 기판온도 변화에 의한 특성을 조사하기 위해 기판온도

를 400°C, 430°C, 460°C, 480°C, 500°C로 변화를 주었다. 표 1은 각 시료량을 4배까지 변화를 주어 두께 변화에 따른 흡수스펙트럼을 측정하기 위한 시료의 량이다.

표 1. 시료 무게
Table. 1 weigh of sample

시편	Cu/g	In/g	Ga/g	Se/g
a	0.1	0.1136	0.0365	0.2753
b	0.2	0.2272	0.0730	0.5506
c	0.3	0.3408	0.1095	0.8259
d	0.4	0.4544	0.1460	0.1012

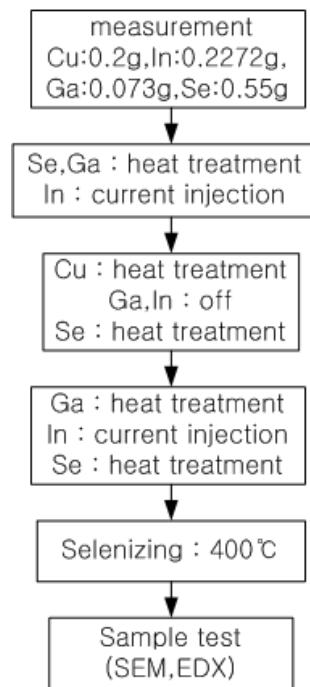


그림 1. 순서도
Fig. 1 Flow chart

III. 결과 및 고찰

그림2는 저항율과 기판온도의 관계이다. 그림에서와 같이 저항율은 기판 온도가 높아지는 것에 따라 낮아지는 것으로 측정되었다.

기판 온도가 400°C일 때, 저항률은 $412\Omega \cdot \text{cm}$, 480°C에서 $163.4\Omega \cdot \text{cm}$, 500 °C에서 $122.4\Omega \cdot \text{cm}$ 으로 된다. 이 것은 온도가 높을 때 박막속의 입자가 크고 결정성장이 좋으며 결함의 밀도가 비교적 적어서 저항력을 낮춘다는 것으로 예측할 수 있다.

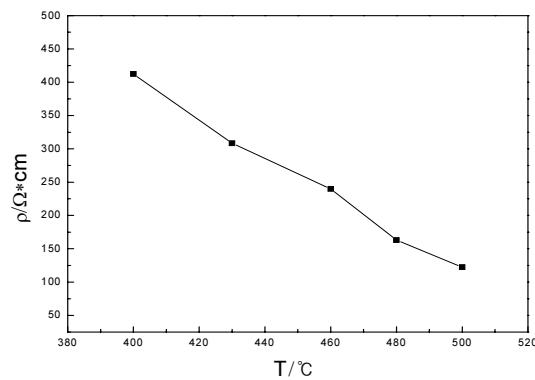


그림 2. 기판온도 변화에 따른 저항율
Fig. 2 resistivity of substrate temperatures different

CIGS박막의 저항율은 직접적으로 태양 전지의 저항에 영향을 끼칠 뿐만 아니라 해테로 접합 특성에도 결정적인 영향을 생긴다. 하지만 CIGS의 전기적 특성은 많은 변수들이 있다. 결정입자의 크기, 결정입계 및 결정체 결합 등 이밖에 재료의 성분비율에 의존한다.

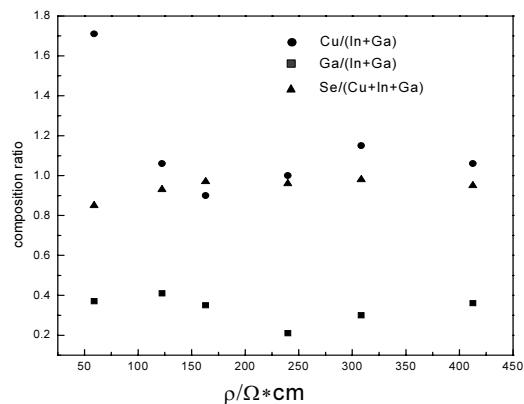


그림 3. 저항율과 CIGS 박막의 조성비
Fig. 3 CIGS films' composition as a function of the resistivity

그래서 정확하게 흡수층 CIGS박막의 성분비율을 제어하는 것이 CIGS박막에 관한 연구에 아주 중요한 변수라고 할 수 있다.[11] 따라서 그림3은 CIGS 박막 성분과 저항율의 관계에 대한 분석입니다. 이 결과를 통하여 $Cu/(In+Ga)$ 가 1.7%일 때 $58.9 \Omega \cdot \text{cm}$ 로 가장 낮게 나왔으며 Se의 첨가량이 증가할수록 저항율은 증가 추세를 보였다. $Ga/(In+Ga)$ 는 0.38%일 때 $58\Omega \cdot \text{cm}$ 로 가장 낮게 측정되었다. 이 자료를 바탕으로 CIGS박막을 제작하면 광전류를 크게 할 수 있을 것으로 기대된다.

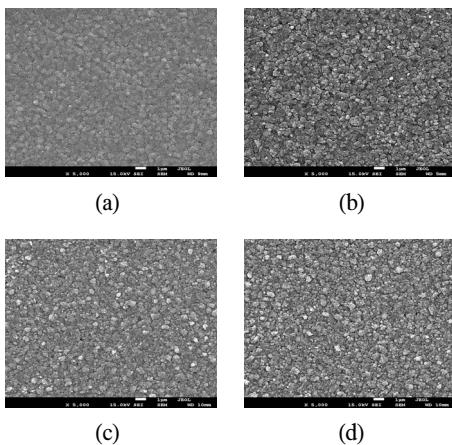


그림 4. Ga 조성비 변화에 따른 SEM 사진
 (a) $Ga/(In+Ga)=0.38$ (b) $Ga/(In+Ga)=0.47$
 (c) $Ga/(In+Ga)=0.66$ (d) $Ga/(In+Ga)=0.72$

Fig. 4 Surface morphology of Different Ga composition
 (a) $Ga/(In+Ga)=0.38$ (b) $Ga/(In+Ga)=0.47$
 (c) $Ga/(In+Ga)=0.66$ (d) $Ga/(In+Ga)=0.72$

그림4는 Ga의 성분비의 변화에 따른 박막의 표면상을 나타냈다. EDS분석 결과에 따르면 흰색을 띠는 입자에서 In의 원자 비율은 14. 81 %이고 ,Ga는 5. 76 %로 측정되었다. 이것은 흰색 입자는 In이 Ga보다 함량이 높고 나머지 부분에는 Ga가 많고 In이 적은 것으로 알 수가 있었다. 또한 박막의 SEM 사진을 통해 알 수 있는 것은 박막 중에 Ga 함량의 증가로 Ga입자 크기는 커지면서 수량이 감소하는 경향을 나타냈다. 동시에 In 입자는 상대적으로 증가하면서 표면 거칠기는 감소하는 것을 알 수가 있었다. Ga 함량이 많아짐에 따라 In이 Se화 과정에서 In_2Se_3 가 형성되는 확률이 적어지고 Ga 함량이 상대적으로 적은 곳에서는 In상 입자가 많아지게 한다.

Ga를 침투하면 밴드갭(band gap)과 개방전압(Voc)을 증가 할 수 있다. Ga가 $CuInGaSe_2$ 박막의 밴드 갭(Eg)에 대하여 식(1)과 같다.[12]

$$E_g(eV) = 1.02 + 0.66x + bx(x-1) \quad (1)$$

여기서 b는 optical bowing coefficient, $b=0.11$ x 는 $Ga/(In+Ga)$ 이다.

그림5는 $Ga/(In+Ga)$ 의 비율과 식(1)에 의해 계산된 Eg값을 나타낸 것이다. $Ga/(In+Ga)$ 가 0.38에서 0.72까지 증가됨에 따라 밴드갭(Eg) 또한 1.26 eV, 1.30 eV, 1.43 eV, 1.47 eV로 증가되었다. 이것으로 알수있는 것은 밴드갭이 증가되면 개방전압(Voc)가 증가됨을 예측할 수 있다.[13]

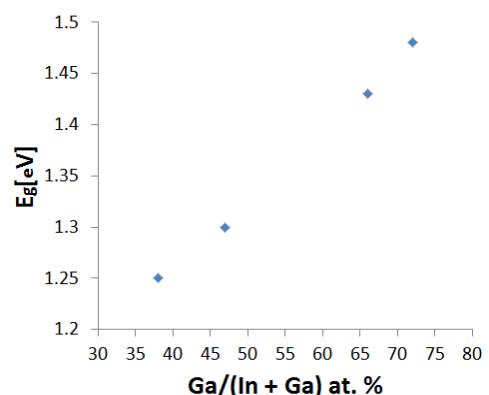


그림 5. 밴드갭 대 $Ga/(In+Ga)$
 Fig. 5 Band gap vs $Ga/(In+Ga)$

박막의 두께와 박막의 저항율의 관계를 알기위해 성분비를 $Cu : In : Ga : Se = 1 : 0.7 : 0.3 : 2$ 로 기준으로 하고 4배까지 성분비를 증가시켜 박막을 제조하였다. 또한 기판 온도는 500°C 로 고정을 시켰다. 그림 6에서 확인한 박막의 두께는 $1.14\mu\text{m}$, $1.59\mu\text{m}$, $1.73\mu\text{m}$, $2.05\mu\text{m}$ 로 측정되었으며 박막의 결정상태가 좋으며 균열 및 빈공간을 발견할 수가 없었다.

그림 7은 두께에 따른 박막의 흡수 스펙트럼이다. 두께가 작으면 장파장일 때 흡수력은 낮고 두께가 증가할 수록 흡수력이 높아지는 것을 알 수가 있었다. 즉 CIGS 박막의 두께가 증가할수록 태양빛의 흡수가 유리하며 광전류가 증가될 것으로 예상할 수 있다.

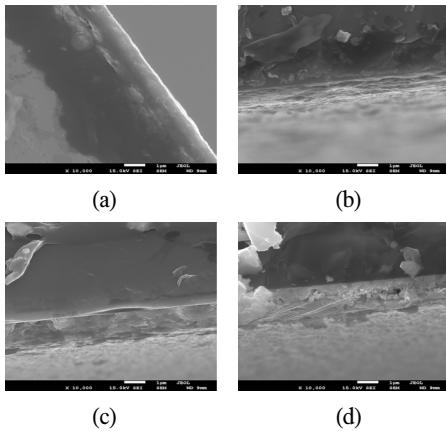


그림 6. 두께 변화에 따른 박막의 SEM 사진
(a) $1.14\mu\text{m}$ (b) $1.59\mu\text{m}$ (c) $1.73\mu\text{m}$ (d) $2.05\mu\text{m}$
Fig. 6 The cross section photographs of thin films
with different thickness
(a) $1.14\mu\text{m}$ (b) $1.59\mu\text{m}$ (c) $1.73\mu\text{m}$ (d) $2.05\mu\text{m}$

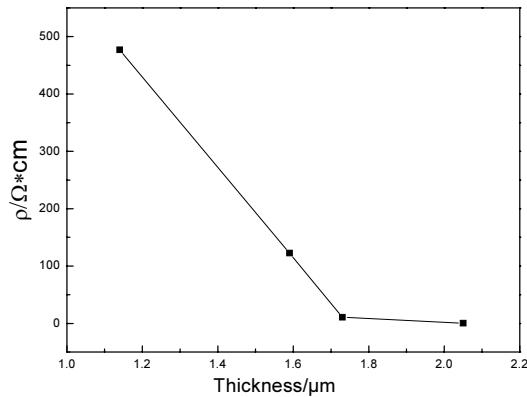


그림 8. 두께변화에 대한 저항률
Fig. 8 resistivity of different thickness

IV. 결론

본 논문은 동시진공증발법으로 시편을 제작시 조성비에 따른 전기적 특성에 대하여 조사하여 아래와 같은 결론을 얻었다.

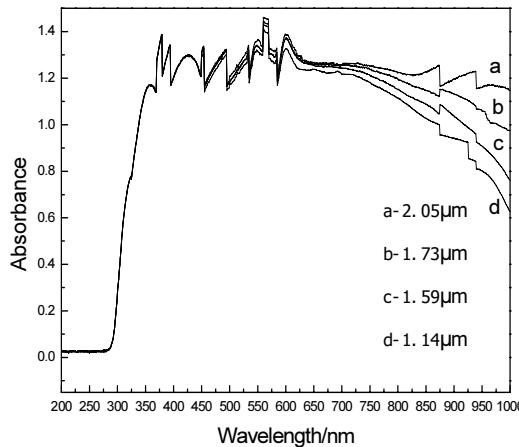


그림 7. 두께변화에 대한 CIGS 박막의 흡수 스펙트럼
Fig. 7 The absorbency spectra of CIGS films with
different thickness

그림 8은 박막 두께 변화에 따른 저항률을 측정한 것으로 박막의 두께가 증가함에 따라 저항률은 감소 한다. 이것은 아마 박막의 두께가 증가됨에 따라 광 흡수율이 증가되며 또한 광전류를 증가시킬 것으로 예측된다.

1. 기판 온도가 400°C 일 때, 저항률은 $412\Omega \cdot \text{cm}$, 480°C 에서 $163.4\Omega \cdot \text{cm}$, 500°C 에서 $122.4\Omega \cdot \text{cm}$ 으로 측정되어서 기판온도가 증가하면 박막의 입자가 크고 결정성장이 좋으며 결함의 밀도가 비교적 적어서 저항률을 낮춘다는 것으로 예측할 수 있다.
2. $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$ 의 조성비를 0.38에서 0.72까지 증가시키면 밴드갭(E_g)은 1.26 eV, 1.30 eV, 1.43 eV, 1.47 eV로 증가되었다.
3. 박막의 두께가 작으면 장파장일 때 흡수력은 낮고 두께가 증가할수록 흡수력이 높아지는 것을 알 수가 있었다.
4. 박막의 두께가 증가함에 따라 저항률은 감소하였다.

결론적으로 밴드갭 및 박막의 두께가 증가됨에 따라 광흡수율이 증가되며 또한 개방전압(Voc)과 광전류를 증가시킬 수 있을 것으로 기대되어 동시진공증발법으로 $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ 박막을 제작할 때 위 결과를 태양전지 제작에 활용할 수 있을 것으로 기대된다.

참고문헌

- [1] 박정철, 추순남, “기판온도에 따른 CuInSe₂ 박막의 특성” 한국전기전자재료학회, 23호, 11권, p911, 2010
- [2] H.Monig, R.Caballero, C.A.Kaufmann, T.L.Schmidt, M.Ch. Lux-Steiner, S.Sadewasser, “Nanoscale investigations of the electronic surface properties of Cu(In,Ga)Se₂ thin film by scanning tunneling spectroscopy”, Solar Energy Materials & Solar cells, Vol.95, p.1537-1543 2011
- [3] L.Gutay,C.Lienau,G.H.Bauer, “Subgrain size inhomogeneities in the luminescence spectra of thin film chalcopyrites”, Appl.Phys. lett. p.97, 2010
- [4] D.A.Ras, M.A.Contrera, R.Noufi, H.W .Schock, “Impact of the Se evaporation rate in the microstructure and texture of Cu(In, Ge)Se₂ thin films for solar cells”, Thin Solid Films. Vol.517, pp.2218-2221, 2009
- [5] M.Chandramohan, “Experimental and theoretical investigations of structural and optical properties of CIGS thin films”, Materials Science and Engineering, in press, 2010
- [6] A. S. Kindyak, V. V. Kindyak,Y. V.ud, “The valence band strucure in chalcopyrite Cu(In, Ga)Se₂ films”, semiconducores, Vol 30, No 9, pp.882-885, 1997
- [7] J.F.Guillemoles, L.Kronik,D.Cahen, U.Rau, A. Jasenek, H.W.Schock, “Stability Issues of Cu(In,Ga)Se₂-Based Sola Cells”,J.Phys.Chem.B Vol.104, pp.4849-4864, 2000
- [8] P.Guha, S.N.Kundu, S.Chaudhuri, and A.K.Pal, “Elelctron transport processes in CuIn1-xGaxSe₂ films prepared by four source co-evaporation techmique”, Materials Chemistry and Physics, Vol.74, pp.192-200, 2002
- [9] K.Ramanathan, G. Teeter, J.C.Keane, R.Noufi, “Properties of high-efficiency CuInGaSe₂ thin film solar cells”, Thin Solid FilmsVol 480, No481, pp.499-502, 2005
- [10] E.Wallin, T.Jarmar, U.Malm, M.Edoff, L.Stolt. “Influence of the average Se-to-metal overpressure during co-evaporation of Cu(In_xGa_{1-x})Se₂”, Thin Solid Films, Artilcel in Press, 4, 2011
- [11] G.Hanna, T.Glatzel, S.Sadewasser, N.Ott. H.P.Strunk, U.Rau,J.H.Werner,“Texture and electronic activity of grain boundaries in Cu(In,Ga)Se₂ thin films” Appl. Phys.A 82, p.1-7,2006
- [12] O. Lundberg, M. Edoff, L. Stolt “The effect of Ga-grading in CIGS thin film solar cell” Thin Solid Film 480-481, p.520-525, 2005
- [13] Georg Voorwinden*, Rovert kniese, Michael Powalla” In-line Cu(In,Ga)Se₂ co-evaporation processes with graded band gaps on large substrates”, Thin Solid Films 431-432, 538-542, 2003

저자소개

추순남(Soon-Nam Chu)



1980년 명지대학교 전자공학과
학사
1984년 명지대학교 전자공학과
석사

2000년 경원대학교 전기전자공학부 (공학박사)
2007년 ~ 현재 : 경원대학교 전기공학과 교수
※ 관심분야: 반도체, 광전소자



박정철(Jung-Cheul Park)

1983년 명지대학교 전자공학과
학사
1892년 명지대학교 전자공학과
석사

2000년 명지대학교 전자공학과 공학박사
2007년 ~ 현재 : 경원대학교 전자공학과 교수
※ 관심분야: 반도체, 광전소자