

# CIGS 태양전지의 소수캐리어 확산 거리에 대한 새로운 측정 방안 연구

이돈환 · 김영수 · 모찬빈 · 남정규 · 이동호 · 박성찬 · 김병준 · 김동섭

삼성SDI ES사업부 PV 제품개발그룹, 충청남도 천안시, 331-710

## Rapid and Accurate Measurement of Diffusion Length of Minority Carriers of CIGS Solar Cells

Don Hwan Lee · Young Su Kim · Chan Bin Mo · Jung Gyu Nam · Dong Ho Lee · Sung Chan Park  
Byoung June Kim · Dong Seop Kim

PV Development, ES Business Division, Samsung SDI, Sungsung-Dong, Seobuk-Gu, Chunan-Si, Chungcheongnam-Do, 331-710, South Korea

**ABSTRACT:** Minority carrier diffusion length is one of the most important parameters of solar cells, especially for short circuit current density ( $J_{sc}$ ). In this report, we proposed the calculating method of the minority carrier diffusion length ( $L_n$ ) in CIGS solar cells through biased quantum efficiency (QE). To verify this method's reliability, we chose two CIGS samples which have different grain size and calculated  $L_n$  for each sample. First of all, we calculated out that  $L_n$  was 56nm and 97nm for small and large grain sized-cell through this method, respectively. Second, we found out the large grain sized-cell has about 7 times lower defect density than the small grain sized-cell using drive level capacitance profiling (DLCP) method. Consequently, we confirmed that  $L_n$  was mainly affected by the micro-structure and defect density of CIGS layer, and could explain the cause of  $J_{sc}$  difference between two samples having same band gap.

**Key words:** CIGS Solar Cell, Diffusion Length, Quantum Efficiency, DLCP, Hetch Equation

### Nomenclature

$L_n$  : minority carrier diffusion length

$V_{oc}$  : open circuit voltage

$J_{sc}$  : short circuit current

### 1. 서론

태양전지는 태양에너지를 전기에너지로 변환하는 소자이며, 유망한 신재생 에너지 기술로 각광 받고 있다.

그 중 CIGS 태양전지는 높은 광흡수율과 조절 가능한 Band-gap을 통해 보다 높은 효율을 달성할 수 있는 소자로 주목 받고 있으며, 최근 소면적에서 20%가 넘는 광전 변환 효율을 가지는 Cell들이 개발되고 있다<sup>1)</sup>. 하지만 이런 괄목할만한 성과에도 불구하고 CIGS같은 화합물 반도체의 경우 다양한 Parameter가 알려져 있는 Si 단결정 Cell들과는 달리 기본 특성에 대해 제대로 밝혀지지 않은 부분들이 많다. 이런 기본 특성들에 대한 이

해 부족은 CIGS에서 좀 더 높은 효율을 달성하는 데 있어 한계가 된다. 이에 본 논문에서는 각 Parameter 중에서 Diffusion Length ( $L_n$ )를 보다 쉽게 계산하고 활용하는 방법에 대하여 고찰하였다.  $L_n$ 은 Solar Cell의 전자 수집 확률과 효율을 결정하는 데 있어 중요한 Factor 중 하나이며,  $L_n$ 을 측정하기 위한 Transient Photo Current Measurement (TPM), Electron Beam Induced Current (EBIC) 등의 많은 방법 들이 연구되어왔다<sup>2,3)</sup>.

하지만 상기 방식은 측정시간이 많이 걸리거나 고가의 장비를 활용해야 하는 등의 어려움이 있다. 따라서 본 논문에서는 QE 측정을 통하여 비교적 간편하게  $L_n$ 을 계산해내는 방법을 제안 하며 측정결과는 Scanning Electron Microscope (SEM), External Quantum Efficiency (EQE), Drive Level Capacitance Profiling (DLCP) 측정 등을 통해 검증하였다.

### 2. 실험

#### 2.1 소자 제작 및 측정

본 실험에 사용된 Sample은 일반적인 Sputter-Se화방식을 이용하여 제작되었으며<sup>4)</sup>, 실험의 결과를 확인하기 위해 동일 구조, 동일 Band-gap과  $V_{oc}$ 를 가지나  $J_{sc}$ 가 각기 다른 Sample 2매

\*Corresponding author: donhwan.lee@samsung.com

Received May 30 2014; Revised June 2 2014;

Accepted June 2 2014

를 선정하였다. 각 Sample의 Grain Size는 SEM을 통해 분석 하였으며 태양 전지의 전류-전압(I-V)특성은 AM 1.5G, Class AAA 조건의 Continuous Type Solar Simulator와 Keithley Source Measure Unit을 사용하여 측정 하였다. Quantum Efficiency (QE)는 Bunkoh-Keiki社의 CEP-25BX로 측정하였으며, Capacitance-Voltage (C-V)와 Drive Level Capacitance Profiling (DLCP)는 Agilent社의 B1500A Semiconductor Device Analyzer로 측정 하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 이론

본 연구는 기존 Transient Photo Current Measurements에서 활용 되는 Hetch Equation을 QE 측정에 응용 하였다.

$$\mu_e \tau_e = \frac{Q(\infty)}{Q(0)} \frac{d_w^2}{(V + V_{int})}$$

$$\mu_e \tau_e = \frac{Q_\infty}{Q_0} \frac{d_w^2}{V'} = \frac{Q_\infty}{Q_0} \frac{(W_d(V))^2}{V'} \quad (V' = V + V_{int}) \quad (1)$$

$$= \frac{\int_0^\infty I_v(t) dt}{\int_0^\infty I_\infty(t) dt} \frac{(W_d(V))^2}{V'} \sim \frac{\int_0^{t_{long}} I_v(t) dt}{\int_0^{t_{long}} I_\infty(t) dt} \frac{(W_d(V))^2}{V'} \quad (2)$$

$$QE(\lambda) = \frac{J_{sc}(\lambda)/q}{N_{ph,inc}(\lambda)}, I_v(t) = J_{sc}(\lambda, t) \times A \quad (3)$$

$$= q \times QE(\lambda) \times N_{ph,inc}(\lambda) = C \cdot QE(\lambda)$$

$$\frac{QE_\infty}{QE_0} \frac{(W_d(V))^2}{V'} = \frac{(W_d(V))^2}{QE_0} \times \frac{QE_\infty}{V'}$$

$$= \frac{W_{d,V=0}^2}{QE_0} \times \frac{dQE_\infty}{dV'} \quad (4)$$

$$L_n = \sqrt{D\tau} = \sqrt{k_B T \mu \tau_h} \quad (5)$$

(1)은 Hetch Equation이다.  $V_{int}$ 는 P-N junction 형성 시 생성 되는 Built-in 전압,  $d_w$ 는 Cell의 공핍영역이며, 공핍영역은 외부에서 인가되는 Bias 전압에 의한 변수 이므로  $W_d(V)$ 로 표시 할 수 있다.  $Q(\infty)$ 는  $6 \times 10^{-6}$ sec 이상의 시간 동안 측정되는 Charge 량을 의미하며,  $Q(0)$ 는 P-N junction으로 인한 Internal Voltage 이상의 Reverse Bias 전압에서 Saturation 되는 Charge 량이다<sup>5)</sup>.

식(1)의  $Q(\infty)$ 와  $Q(0)$ 는 식(2)에서의 Current에 의한 적분으

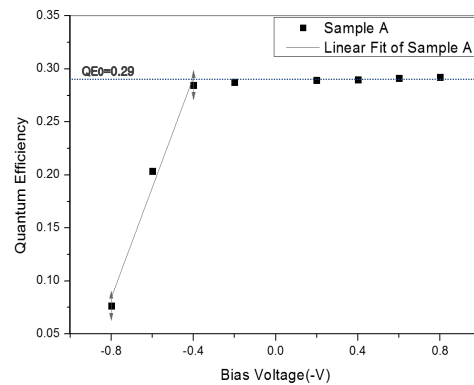
로 표현이 가능하며, 측정 시간이 충분히 길 경우 무한대의 시간 과 치환 가능하다. 그리고  $Q(\infty)$ 는 Bias 전압에 영향을 받는 변수이므로  $I_v(t)$ 로 표현하였으며,  $Q(0)$ 는  $I_\infty(t)$ 로 표현 하였다.

이 때,  $Q(\infty)$ 는 각 파장 별 0.01sec 의 측정 시간을 가지는 일 반적인 QE 측정에서의 Total Charge 량과 치환이 가능하며,  $Q(0)$ 는 Reverse Bias QE에서 측정이 가능하다. 따라서 식(2)의 Photo Current는 식(3)의 QE 표현으로 치환 할 수 있으며, 이는 식(4)의 우항과 같이 최종 정리 할 수 있다.  $W_d$  값이 Voltage에 의 해 변하는 양이 크지 않다고 가정 할 경우 식을 (4)의 마지막 항과 같이 간략하게 정리 할 수 있다. 마지막으로 식(5)에 계산한 값을 대입 하면 Bias QE 측정 만으로  $L_n$ 을 계산 할 수 있다.

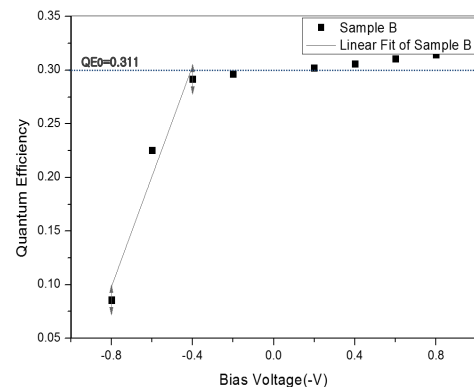
#### 3.2 실험

상기 방안의 효용성을 검증하기 위해, 우리는 두 개의 Sample 을 선정하여 상기 방법으로  $L_n$ 을 구하였다.

Fig. 1은 두 Sample에서 Bias QE 측정 후 Bias 전압에 따른



(a)



(b)

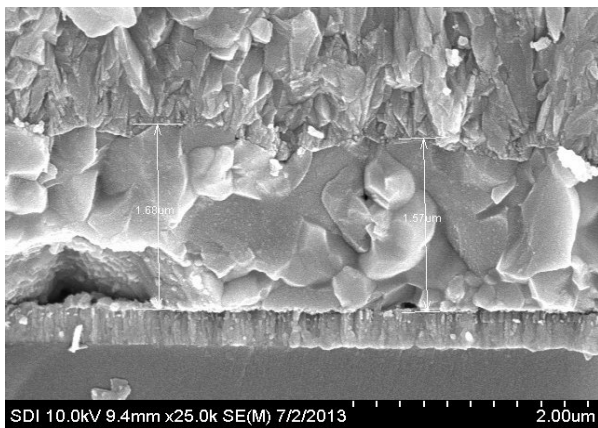
Fig. 1. QE fitting graph of (a) large grain sized- cell, (b) small grain sized-cell

Table 1. Calculated  $L_n$  of each sample

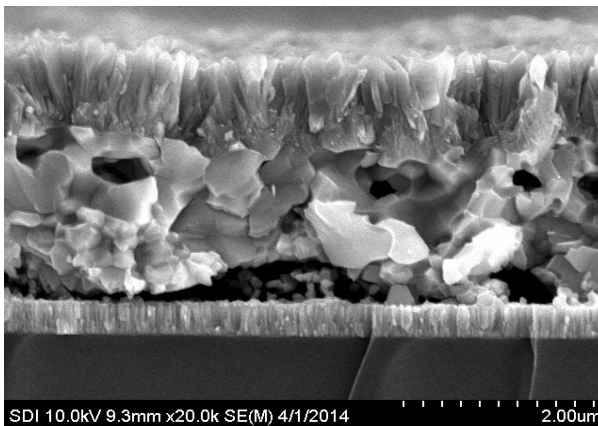
	dQE/dV	QE0	Wd(um)	$L_n$ (nm)
Sample A	0.520	2.90E-01	0.454	97.457
Sample B	0.510	3.11E-01	0.273	56.012

1050 nm에서의 QE 측정 Graph이다<sup>5)</sup>. Graph 표기의 편의성을 위해 Forward Bias의 경우(-), Reverse Bias의 경우(+ )스케일로 표기 하였으며, 두 Sample 모두 Bias Voltage 에 따라QE 값이 비례하는 구간(Forward Bias 0.8V~0.4V)을 Fitting구간으로 설정 하였다. 그리고 QE<sub>0</sub>는 Reverse Bias전압을 인가했을 때, Saturation Point에서의 QE측정치로 설정하였으며, W<sub>d</sub>는 C-V 측정을 통해 계산하였다.

계산 결과 Table 1과 같이 Sample A는 ~100 nm, Sample B는 ~56 nm의 L<sub>n</sub>값을 얻었다. 상기 계산치는 CIGS와 같이 Double Graded Band-gap구조를 가지는 Cell에서의 기존 L<sub>n</sub> 측정치와 유사함을 확인하였으며<sup>3)</sup>, 이를 검증 하고자 하기과 같은 측정을 진행 하였다.



(a)



(b)

**Fig. 2.** SEM morphologies of CIGS film with grain size of (a) large grain sized cell ~543.93nm (b) small grain sized-cell ~391.24nm

**Table 2.** Cell parameter of each sample

	Voc(V)	Jsc(mA/cm <sup>2</sup> )	Eg(eV)
Sample A	0.676	34.34	1.21
Sample B	0.676	33.82	1.20

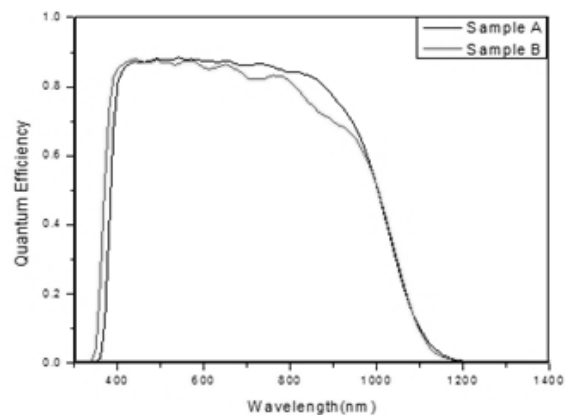
### 3.3 검증

Fig. 2는 각 Sample의 단면 SEM Image이다. Sample A는 평균 543.93 nm, B는 평균 391.24 nm의 Grain Size를 확인하였다. A는 B대비 Grain Size가 크고, 막 내 Void비율이 더 적다. 따라서 Sample A가 동일 Volume에서 B대비 Grain Boundary가 더 적을 것이며, Carrier의 이동이 더 원활할 것이다. 이는 Sample A의 L<sub>n</sub> 이 B보다 더 크다는 사실의 근거가 된다<sup>6)</sup>.

Table 2에서는 두 Sample의 IV 측정 결과와 Band-gap추출 결과를 요약해 놓았다. IV는 AM 1.5G의 1-sun조건에서 측정을 진행하였으며, 광 흡수층의 Minimum Band-gap은 1차 미분 한 EQE curve에서 추출하였다<sup>7)</sup>. 측정결과, Sample A는 B와 동일 Band-gap과 Voc를 가지고 있었다. 하지만 Sample A의 경우 B 대비 Jsc에서 약 0.52 mA/cm<sup>2</sup>의 Gain이 있음을 확인 하였다. 상기 Jsc차이의 원인을 파악하기 위해 우리는 Bias전압을 가하지 않은 EQE를 측정하였으며, Fig. 3에 측정 결과를 도시하였다.

Fig. 3에서 두 Sample의 경우 Band-gap은 동일하나 Sample A의 경우 Sample B대비 장파장 영역에서(850 nm~1050 nm) QE curve의 상향이 두드러지게 나타났다. 이 부분은 Sample A에서 B대비, 광 흡수층 내의 더 깊은 영역에서 생성된 Carrier들의 수집 확률 증가로 인한 영향성이 명확하다. 따라서 본 QE 결과는 Sample A의 L<sub>n</sub>이 Sample B대비 보다 더 깊은 광 흡수층 영역까지 증가했음을 의미하며<sup>8,9)</sup>, 이 결과는 기 계산 결과의 경향성과 정확히 일치한다.

Table 3에서는 두 Sample의 DLCP측정 결과를 도시 하였다. 두 개 Sample의 Defect Density분석을 위해 측정을 진행하였으며, 온도 범위는 90 K에서 300 K까지, 주파수 범위 1 khz-1 Mhz



**Fig. 3.** Non Biased QE curve of large grain sized cell (black line), small grain sized-cell (red line)

**Table 3.** DLCP result of each sample

	Free Carrier	Defect Density	Acceptor Density (/cm <sup>3</sup> )
Sample A	1.84X10 <sup>15</sup>	1.30X10 <sup>15</sup>	1.13X10 <sup>16</sup>
Sample B	4.00X10 <sup>15</sup>	7.22X10 <sup>15</sup>	1.56X10 <sup>16</sup>

까지 Admittance를 측정 한 후 Low Freq. 영역인 2 khz의 대역에서, 90 k과 300 k에서의 DLCP를 측정 하였다. 이후 90 k과 300 k에서의 DLCP차이로 각각의 Sample에서의 Defect Density를 계산하였으며, 측정 결과 Sample A가 B대비 약 7배 낮은 Defect Density를 가지고 있음을 확인 하였다. 광 흡수층 내 낮은 Defect Density는 장파장 영역에서의 QE Curve상향의 원인이 되며, 이는 앞부분의 QE Curve에서의 결과와 같이 Sample A의  $L_n$ 이 Sample B보다 길다는 사실을 증명한다<sup>10,11)</sup>.

#### 4. 결론

본 연구에서는 Hetch Equation을 바탕으로 QE를 활용한 CIGS의 Diffusion Length 측정방법을 수립하고 이를 검증 하였다.

$L_n$ 을 측정 하기 위해 기존 EBIC, TPM 등의 방법이 활발히 연구되어 왔으나 측정에 고가의 장비가 필요하거나 필요시간이 많이 걸리는 등의 문제점이 있었다. 따라서 상기 문제점을 해결 하고, 보다 빠른 분석진행을 위해 본 연구를 진행하였으며, 이를 검증하기 위해 동일 구조, 동일  $V_{oc}$ , Band-gap을 가지나 다른 전류 밀도를 가지는 두 개의 Sample을 선정하여 비교 하였다. 검증은 SEM, QE, DLCP 측정을 통해 이루어졌고, 그 결과 본 연구의 방안이 신뢰성이 있음이 확인되었다. 추후 본 방안이 빠르고 정확하게 Solar Cell의  $L_n$ 을 계산 하는데 활용도가 매우 높을 것으로 예상된다.

#### 후 기

본 연구는 2011년도 산업 통상 자원부의 재원으로 한국 에너지 기술 평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구과제입니다.(No. 20119010100010)

#### References

1. P.Jacson, D. Hariskos, E. Lotter, S. Paetel, R. Wuerz, R.menner, W. Wischmann, M.Powalla, "New world record efficiency for Cu(In,Ga)Se2 thin-film solar cells beyond 20%", Prog, Photovoltage:

- Res. Appl., vol. 19, pp.894-897, 2011.
2. A. neugroschel, Pao-jung Chen, Shing-chong Pao, F. A. Lindholm, "Diffusion length and life time determination in p-n junction solar cells and diodes by forward-biased capacitance measurements.", IEEE. T. Electron Dev., vol. 4, pp.485-490, 1978.
3. G.Brown, V.Faifer, A.Pudov, S.Anikeev, E.Bykov, M.Contreras, and Junqiao Wu, "Determination of the minority carrier diffusion length in compositionally graded CIGS solar cells using electron beam induced current", Appl. Phys. Lett., vol.96, pp.2, 2010.
4. Katsumi Kushiya, Muneyori Tachiyuki, Yoshinori Nagoya, Atsushi Fujimaki, Baosheng Sang, Daisuke Okumura, Masao Satoh, Osamu Yamase, "Progress in large-area Cu(InGa)Se2-based thin film modules with a Zn(O,S,OH)x buffer layer", Sol. Energ. Mat. Sol. C, vol.67, pp.11-20, 2001.
5. S.A. Dinca, E.A.Schiff, W.N.Shafarman, B.Egaas, R.Noufi, "Electron drift-mobility measurements in polycrystalline CuIn1-xGaxSe2 solar cells", Appl. Phys. Lett., vol.100, pp.103901, 2012.
6. T.Daud, K.M. Korlwad, F.G. Allen, "Effect of grain boundaries in silicon on minority-carrier diffusion length and solar-cell efficiency", Appl. Phys. Lett., vol.33, pp.1009, 1978.
7. J.Lahmann, "Spectrally resolved current losses in Cu(In,Ga)Se2 thin-film Solar Cells", Ph.D Thesis at the Freie University, 2008.
8. R.Kniese, M.Powalla, U.Rau, "Evaluation of electron beam induced current profiles of Cu(In,Ga)Se2 solar cells with different Ga-contents", Thin sold films, vol.517, pp.2357-2359, 2009.
9. K.Ramanathan, M.A. Contreras, C.L. Perkins, S.Asher, F.S. Hasoon, J.Keane, D.Young, M.Romero, W.Metzger, R.Noufi, J.Ward, A.Duda, "Properties of 19.2% efficiency ZnO/CdS/CuInGaSe2 thin-film Solar Cells", Prog. Photovolt: Res. Appl., vol.11.4, pp.225-230, 2003.
10. Isao Takahashi, Noritaka Usami, Ryusuke Yokoyama, Yoshitaro Nose, Kentaro Kutuskake, Kozo Fujiwara and Kazuo Nakajima, "Impact of defect density in Si bulk multicrystals on gettering effect of impurities", Jpn. J. Appl. Phys., vol.47, pp.8790, 2008.
11. J.A.M. AbuShama, S. Johnston, T. Moriarty, G. Teeter, K. Ramanathan, R.Noufi, "Properties of ZnO/CdS/CuInSe2 solar cells with improved performance", Prog. Photovolt: Res. Appl. vol.12, pp.39-45, 2004.