

용액 공정으로 만든 Cu(In,Ga)S₂ 박막태양전지의 전기적 특성

김지은¹⁾ · 민병권²⁾ · 김동욱^{1)*}

¹⁾이화여자대학교, 물리학과, 서울특별시, 120-750

²⁾한국과학기술연구원, 청정에너지연구센터, 서울특별시, 126-791

Electrical Characteristics of Solution-processed Cu(In,Ga)S₂ Thin Film Solar Cells

Ji Eun Kim¹⁾ · Byoung Koun Min²⁾ · Dong-Wook Kim^{1)*}

¹⁾Department of Physics, Ewha Womans University, Seoul 120-750, Korea

²⁾Clean Energy Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

ABSTRACT: We investigated current-voltage (I - V) and capacitance (C - V) characteristics of solution-processed thin film solar cells, consisting of Cu(In,Ga)S₂ and CuInS₂ stacked absorber layers. The ideality factors, extracted from the temperature-dependent I - V curves, showed that the tunneling-mediated interface recombination was dominant in the cells. Rapid increase of both series- and shunt-resistance at low temperatures would limit the performance of the cells, requiring further optimization. The C - V data revealed that the carrier concentration of the CuInS₂ layer was about 10 times larger than that of the Cu(In,Ga)S₂ layer. All these results could help us to find strategies to improve the efficiency of the solution-processed thin film solar cells.

Key words: Cu(In,Ga)(S,Se)₂ solar cell, solution process, ideality factor, recombination

1. 서론

Cu(In,Ga)(Se,S)₂는 direct band-gap 반도체로 광흡수계수가 가시광선 영역에서 10^5 cm^{-1} 정도로 매우 커서 1~2 μm 두께의 박막으로도 충분한 태양광 흡수가 가능하고, 높은 효율 구현에 적절한 band-gap 에너지를 갖고 있다. 특히, polycrystalline 박막 기반이지만 20% 이상의 높은 효율을 구현하고 있다¹⁻²⁾. 또한, Cu(In,Ga)(Se,S)₂ 박막태양전지는 반투명하고 유연한 패널을 만들 수 있어 건물일체형(BIPV, Building Integrated Photovoltaic System) 응용과 곡면 및 wearable 소자 제작도 가능하여 다양한 응용분야에서 주목 받고 있다. 특히, 최근에는 기존의 진공 공정 대신에 적은 비용으로 대면적 소자 제작이 가능한 용액 기반의 화학 공정 개발을 개발하기 위한 노력이 전세계 연구진들에 의해 활발히 이루어지고 있다³⁻⁷⁾.

Cu(In,Ga)(Se,S)₂ 박막태양전지는 window, buffer, 흡수층, 상하부 전극 등의 다양한 층으로 이루어져 있어 개별 층들의 특

성뿐만 아니라, 계면에서의 특성을 이해하는 것이 중요하다. 오랜 기간 다양한 측정 결과와 분석 결과가 축적된 진공 증착 시료와는 달리 화학적 공정으로 제작된 Cu(In,Ga)(Se,S)₂ 박막태양전지 연구는 아직 초기 단계로 보다 체계적인 연구가 필요하다. 용액을 이용한 공정 과정에서는 용매 잔류물이 남을 수 있고, 진공 증착으로 제작된 시료와는 다른 미세구조가 형성될 수 있어서 체계적 특성 조사가 필요하다.

본 연구에서는 화학적 공정 방법으로 CuInS₂ (CIS)와 Cu(In,Ga)S₂ (CIGS) 층을 적층하여 제작한 박막 태양전지에 대하여 몇 가지 전기적 측정과 분석을 수행하였다. DC 전류-전압 (I - V) 특성을 측정하고, ideality factor (A)와 series 및 shunt 저항 요소의 온도(T) 의존성을 파악하였다. 특히, $A(T)$ 로부터 주요한 recombination process를 밝힐 수 있었다. 정전용량(C - V) 측정에서는 흡수층의 carrier concentration을 추정할 수 있었다. 이상의 측정과 분석 결과는 기존의 진공 공정으로 제작한 소자의 일반적 특성과 비교하여, 그 차이점을 논의하여 볼 수 있었다.

*Corresponding author: dwkim@ewha.ac.kr

Received May 26 2014; Revised June 2 2014;

Accepted June 2 2014

2. 실험 방법

흡수층 제작에는 Ga이 포함되지 않은 CIS 층과 Ga과 In이 3:7 비율로 들어있는 CIGS 층을 모두 이용하였다. 구체적 증착 방법과 시료의 구조적 성질과 조성비 등에 대한 상세한 결과는 별도로 보고되었다⁵⁻⁷. 한 번의 도포 과정에서 CIS와 CIGS 박막 모두 400 nm 정도의 두께를 갖도록 paste 점성을 조절하였고, 도포 과정을 총 3차례 수행하여 1.2 μm 두께의 흡수층을 형성하였다. 특히, 균일한 CIS와 CIGS 박막 뿐만 아니라, CIGS/CIS/CIS와 CIS/CIS/CIGS와 같은 구조의 적층된 흡수층도 제작하였다. CIGS는 CIS보다 band-gap 에너지가 크기 때문에, 적층 순서에 따라 Fig. 1과 같은 band diagram이 나타난다. CIGS가 CdS buffer 층 바로 아래에 있어 front surface gradient를 갖는 시료를 F라고 일컫고, CIS가 맨 아래층에 있어 back surface gradient를 갖는 시료를 B라고 하고 지칭하기로 한다.

전류-전압(I-V) 측정은 Semiconductor Characterization System (4200-SCS, Keithley)으로 이루어졌다. 또, 정전용량(C) 측정은 4200-SCS에 설치된 CVU (capacitance-voltage unit)를 이용하여 수행하였다. C-V 특성은 1 kHz~1 MHz의 진동수에서 일정한 교류전압(20~100 mV)을 인가한 채 측정하였다. 온도 의존성 측

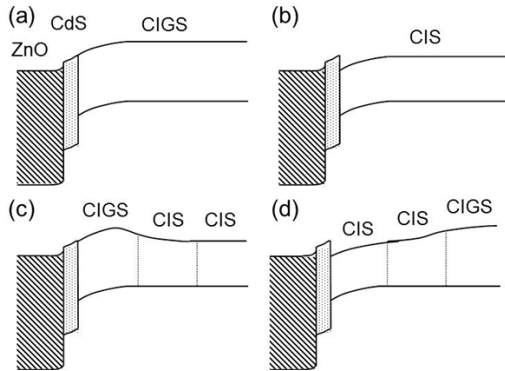


Fig. 1. 제작된 시료의 band diagram의 모식도. (a) CIGS, (b) CIS, (c) CIGS/CIS/CIS (기호 F 시료에 해당), (d) CIS/CIS/CIGS (기호 B 시료에 해당)

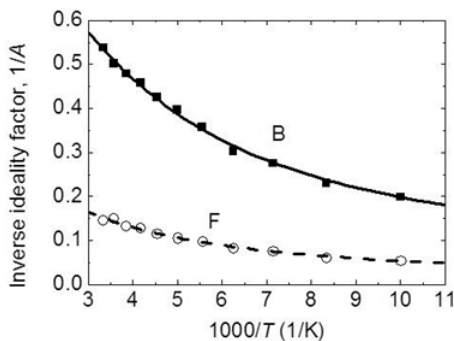


Fig. 2. F와 B의 1/A - 1/T 곡선. 기호는 측정 결과를, 실선과 점선은 fitting 결과를 나타냄

정을 위해서는 variable temperature probe station (ST-500, Janis)을 써서 실험을 실시하였다. 이를 위해서 터보 펌프(Hi cube, Pfeiffer Vacuum)로 chamber 내부가 고진공(~10⁻⁶ mbar)이 되도록 만들었다. 시료의 온도는 액체질소를 써서 80 K 정도 까지 낮출 수 있었으며, cryogenic temperature controller (330, Lakeshore)를 이용하여 온도를 일정 간격으로 바꾸어가면서 측정을 진행하였다.

3. 결과 및 토의

Fig. 2는 diode ideality factor (*A*)의 온도 의존성을 보여준다. *A* 값은 소자에서 일어나는 주된 recombination 과정에 따라 그 값과 온도 의존성이 결정된다^{2,8}. F와 B 시료 모두 전체 측정 온도 영역에서 *A* 값이 1보다 훨씬 크게 나타났으며, 특히 F의 경우 상온에서 *A* 값은 6에 가까울 정도로 큰 값을 보였다. 이는 주된 recombination이 박막 bulk 내부가 아니라, interface에서 일어남을 의미한다. Recombination 확률은 band-gap 에너지에 반비례하는 것으로 알려져 있으므로, F가 훨씬 큰 *A* 값을 갖는 것은 단순히 buffer 계면 흡수층의 band-gap 에너지만으로는 설명되지 않는다².

Fig. 2는 또한, 두 시료 모두 온도를 낮춤에 따라 *A* 값이 크게 증가하고 있음을 보여준다. 그 온도 의존 양상은 다음 식 (1)과 (2)에 의해 잘 묘사되었다.

$$\frac{1}{A} = \alpha \frac{k_B T}{E_{00}} \tanh\left(\frac{E_{00}}{k_B T}\right) \tag{1}$$

$$\alpha = \frac{W_a/\epsilon_a}{W_a/\epsilon_a + W_b/\epsilon_b} \tag{2}$$

k_B 는 Boltzmann 상수, E_{00} 는 tunneling 에너지, $\epsilon_{a,b}$ 와 $W_{a,b}$ 은 각각 흡수층과 buffer 층의 유전 상수와 depletion region 너비를 나타낸다². 이는 tunneling이 매개하는 interface recombination이 transport 및 recombination 특성에 지배적 역할을 하고 있음을 보여준다. E_{00} 를 추출해 보면 B와 F가 각각 38.0 meV와 45.0 meV로 나와 기존 문헌의 결과와 유사하며⁹, B가 F보다 다소 작은 tunneling energy를 갖고 있음을 확인할 수 있었다.

Fig. 3은 F와 B 소자의 series 저항(R_s) 및 shunt 저항(R_{sh})의 온도 의존성을 보여준다. 먼저 상온에서의 결과를 보면 R_s 값은 F가 더 작게 나왔지만, R_{sh} 값은 B가 더 크게 나타났다. 두 시료 모두 R_s 값이 낮은 온도에서 증가함을 볼 수 있다. 이로부터 R_s 의 원인에 금속/반도체 접합 형성에 따른 저항 성분이 포함되어 있음을 알 수 있다. 예를 들어, sulfurization 과정에서 흡수층과 후면

전극 계면에서 MoS₂ 층이 생기는 등의 이유로 Schottky 접촉이 형성되면 back contact barrier가 존재할 수 있다. Barrier의 높이를 Φ_B 라고 하면 R_s 의 온도 의존성은 식(3)을 통해 얻을 수 있다.

$$R_s = R_0 + \frac{k_B}{qA^*T} \exp\left(\frac{\Phi_B}{k_B T}\right) \quad (3)$$

A^* 는 effective Richardson 상수이고 R_0 는 온도 의존성이 없는 series 저항 요소로 grid 자체 저항 등에 해당한다¹⁰⁾.

한편, 낮은 R_{sh} 값은 이상적인 diode를 우회할 수 있는 병렬적 전하수송 경로가 존재함을 의미한다. Buffer/흡수층 계면의 거칠기가 커져 국소적 영역에서 확산이 일어남으로써 p-n diode가 제대로 형성되지 않았을 것으로 추정된다¹¹⁾. 특히, B의 R_{sh} 값은 F의 R_{sh} 값과 비교하여 전체 측정 온도 영역에서 작을 뿐만 아니라, 거의 온도에 무관하게 일정한 경향을 보인다. 이는 R_{sh} 의 원인이 국소 영역에 형성된 전도성 경로가 거의 금속성에 가까운 성질을 띠고 있음을 의미한다. 큰 R_s 값과 작은 R_{sh} 값은 모두 fill factor를 낮추어 태양전지 에너지 변환 효율을 낮추는 원인이 된다. F와 B 시료 계면과 그 미세구조에 대해서 면밀한 구조 및 화학적 조성 조사가 수행되면, 이로부터 개선점을 도출할 수 있을 것이다.

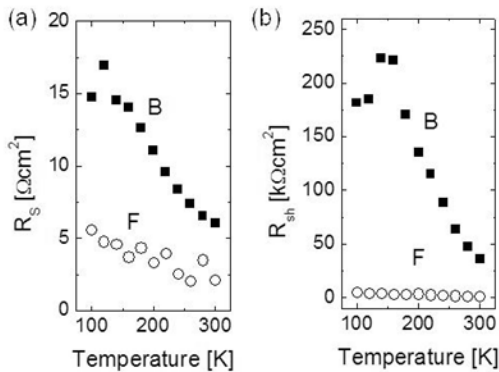


Fig. 3. F와 B의 (a) series 저항과 (b) shunt 저항의 온도 의존성

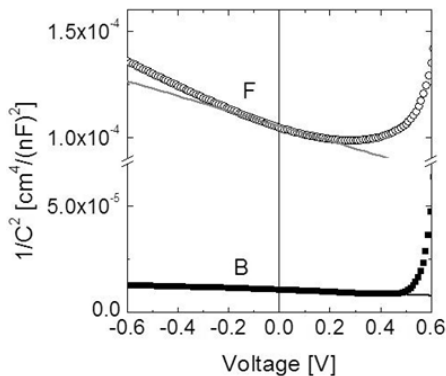


Fig. 4. 300 K에서 측정된 1/C²-V 곡선

Cu(In,Ga)(Se,S)₂ 박막 태양전지는 buffer, window 층 계면도 정전용량에 기여하므로 총 정전용량은 식(4)과 같이 주어진다.

$$C = \frac{1}{\frac{W_a}{\epsilon_a} + \frac{W_b}{\epsilon_b} + \frac{W_w}{\epsilon_w}} \quad (4)$$

$$\frac{d(1/C^2)}{dV} \approx -\frac{2}{q\epsilon_a N_a} \quad (5)$$

$W_{a,b,w}$ 는 각각 흡수층, buffer 층, window 층의 depletion region 너비를 나타내고 N_a 는 흡수층의 carrier concentration에 해당한다. Window 층의 경우 doping 농도를 매우 크게 하기 때문에 W_w 가 작아서 C 값의 기여는 무시된다. 또, 일반적으로 흡수층의 depletion region 너비를 넓히기 위해 buffer 층보다 흡수층의 도핑 농도를 작게 하므로, 식(4)으로부터 식(5)를 얻는다.

Fig. 4는 F와 B는 1/C²-V 특성을 보여준다. 0 V 주변의 실험 결과는 식(4)에서 예상한대로 직선을 따르며, 그 기울기로부터 N_a 값을 구할 수 있는데 F와 B는 각각 $0.39 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 와 $3.18 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 로 얻어졌다. 측정된 C 값은 buffer/흡수층 계면의 depletion region의 특성을 나타내므로 이는 곧 실험에 이용한 CIS 박막의 carrier concentration 값이 CIGS 박막보다 10배 가까이 큰 값을 가짐을 뜻한다. Fig. 1의 band diagram 모식도에는 CIS와 CIGS의 doping concentration 차이가 고려되지는 않았는데, 그 차이를 고려하면 CIS 층의 depletion region 폭이 CIGS 경우보다 좁아지도록 수정될 것이다.

4. 결론

화학적 방식으로 합성한 CuInS₂ (CIS)와 Cu(In,Ga)S₂ (CIGS) 흡수층을 3차례 적층하여 제작한 박막 태양전지에 대하여 전기적 측정과 분석을 수행하였다. 특히, 적층 순서에 따라 front-surface gradient와 back-surface gradient 시료를 제작하여 그 특성을 비교하였다. 적층 순서와 무관하게 제작된 소자는 tunneling이 매개하는 interface recombination process가 전하 수송 과정에 주요한 역할을 함을 알 수 있었다. Ideality factor 값과 series/shunt 저항값과 그 온도 의존성은 적층 순서에 따라 큰 차이를 보였다. CIS 층과 CIGS 층의 carrier concentration 차이도 확인되었는데, band-gap 차이에 따른 band profile과 함께 이러한 모든 차이들이 제작된 소자의 효율 특성에 영향을 끼칠 수 있을 것으로 예상된다. 체계적인 구조 및 조성 분석을 통하여 얻어진 결과를 해명하고, 소자의 효율을 극대화할 수 있도록 본 연구를 더욱 심화, 발전시켜 나가고자 한다.

후 기

This work was supported by the Converging Research Center Program through the Ministry of Science, ICT and Future Planning, Korea (2013K000191).

References

1. W. Takahiro 저, 윤경훈 역, “화합물 박막태양전지의 최신기술”, 신광사 대전, 2012.
2. R. Scheer, H.-W. Schock, “Chalcogenide Photovoltaics: Physics Technologies and Thin Film Devices”, Wiley-VCH, Weinheim (2011).
3. D. B. Mitzi, M. Yuan, W. Liu, A. J. Kellock, S. J. Chey, V. Deline, A. G. Schrott, “A high-efficiency solution-deposited thin-film photovoltaic device”, *Adv. Mater.* **20**, 3657 (2008).
4. S. Ahn, K. Kim, A. Cho, J. Gwak, J. H. Yun, K. Shin, S. Ahn, K. Yoon, “CuInSe₂ (CIS) thin films prepared from amorphous Cu-In-Se nanoparticle precursors for solar cell application”, *ACS Appl. Mater. & interfaces* **4**, 1530 (2012).
5. S. J. Park, J. W. Cho, J. K. Lee, K. Shin, J.-H. Kim, B. K. Min, “Solution processed high band-gap CuInGaS₂ thin film for solar cell applications”, *Prog. Photovolt.: Res. Appl.* **22**, 122 (2014).
6. S. H. Moon, S. J. Park, Y. J. Hwang, D.-K. Lee, Y. Cho, D.-W. Kim, B. K. Min, “Printable, wide band-gap chalcopyrite thin films for power generating window applications”, *Sci. reports* **4**, 4408 (2014).
7. S. J. Park, Y. Cho, S. H. Moon, J. E. Kim, D.-K. Lee, J. Gwak, J. Kim, D.-W. Kim, B. K. Min, “A comparative study of solution-processed low-and high-band-gap chalcopyrite thin-film solar cells”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **47**, 135105 (2014).
8. Y. Cho, D.-W. Kim, S. Ahn, D. Nam, H. Cheong, G. Y. Jeong, J. Gwak, J. H. Yun, “Recombination in Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells containing ordered vacancy compound phases”, *Thin Solid Films* **546**, 358 (2013).
9. M. Turcu, U. Rau, “Compositional trends of defect energies, band alignments, and recombination mechanisms in the Cu(In,Ga)(Se,S)₂ alloy system”, *Thin Solid Films* **431-432**, 158 (2003).
10. T. Wada, N. Kohara, S. Nishiwaki, T. Negami, “Characterization of the Cu(In,Ga)Se₂/Mo interface in CIGS solar cells”, *Thin Solid Films* **387**, 118 (2001).
11. S. Dongaonkar, J. D. Servaites, G. M. Ford, S. Loser, J. Moore, R. M. Gelfand, H. Mohseni, H. W. Hillhouse, R. Agrawal, M. A. Ratner, T. J. Marks, M. S. Lundstrom, M. A. Alam, “Universality of non-Ohmic shunt leakage in thin-film solar cells”, *J. Appl. Phys.* **108**, 124509 (2001).