

# Ag 함량이 진공증발법으로 형성된 광금지대 (Ag,Cu)(In,Ga)Se<sub>2</sub> 태양전지에 미치는 영향

박주완<sup>1,2)</sup> · 윤재호<sup>1)</sup> · 조준식<sup>1)</sup> · 유진수<sup>1)</sup> · 이희덕<sup>2)\*</sup> · 김기환<sup>1)\*</sup>

<sup>1)</sup>태양광연구소, 한국에너지기술연구원, 대전광역시, 305-343

<sup>2)</sup>전자공학과, 충남대학교, 대전광역시, 305-764

## Effects of Ag Content on Co-evaporated Wide Bandgap (Ag,Cu)(In,Ga)Se<sub>2</sub> Solar Cells

Joo Wan Park<sup>1,2)</sup> · Jae Ho Yun<sup>1)</sup> · Jun Sik Cho<sup>1)</sup> · Jin Su Yu<sup>1)</sup> · Hi-Deok Lee<sup>2)</sup> · Kihwan Kim<sup>1)\*</sup>

<sup>1)</sup>Photovoltaic Laboratory, Korea Institute of Energy of Research, Daejeon 305-343, Republic of Korea

<sup>2)</sup>Department of Electronic Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Republic of Korea

**ABSTRACT:** Ag addition in chalcopyrite materials is known to lead beneficial changes in aspects of structural and electronic properties. In this work, the effects of Ag alloying of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-based solar cells has been investigated. Wide bandgap (Ag,Cu)(In<sub>1-x</sub>,Ga<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub> (x = 0.75~0.8) films have been deposited using a three-stage co-evaporation with various Ag/(Ag+Cu) ratios. With Ag alloying the (Ag,Cu)(In<sub>1-x</sub>,Ga<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub> (x~0.8) films were found to have greater grain size and film thickness. Device were also fabricated with the (Ag,Cu)(In<sub>1-x</sub>,Ga<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub> (x~0.8) films and their J-V and quantum efficiency measurements were carried out. The highest-efficiency (Ag,Cu)(In<sub>1-x</sub>,Ga<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub> solar cell with E<sub>g</sub> > 1.5 eV had an efficiency of 12.2% with device parameters V<sub>OC</sub> = 0.810 V, J<sub>SC</sub> = 21.7 mA/cm<sup>2</sup>, and FF = 69.0%.

**Key words:** CIGS solar cell, evaporation, wide bandgap

### Nomenclature

V<sub>oc</sub> : open circuit voltage, V

J<sub>sc</sub> : short circuit current density, mA/cm<sup>2</sup>

FF : fill factor

Eff: efficiency

### 1. 서론

CuInSe<sub>2</sub> (CIS)계 태양전지는 I-III-VI족 화합물 반도체로 광 흡수계수(1x10<sup>5</sup> cm<sup>-1</sup>)가 높아서 1 μm 박막두께로도 광 흡수가 충분히 이루어질 수 있으며, 열 안정성도 우수하다. 또한 Si 태양전지에 비해 소재의 사용량이 적어서 비용절감을 할 수 있는 가능성이 크며, 다양한 첨가물을 이용하여 금지대폭 조절이 가능

하다. CIS계 태양전지는 Ga를 첨가한 Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> (CIGS) 형태로 주로 제조되며, 이 때 실험실 수준 태양전지에서 20% 이상의 고효율을 보고한 바 있다<sup>1)</sup>.

현재 CIGS 박막태양전지는 주로 1.1~1.2 eV 금지대폭에서 최대 효율이 얻어지는 것으로 알려져 있다. 그러나 태양광 스펙트럼을 고려했을 경우, 1.4 eV 금지대폭(bandgap)에서 추가적인 효율 확보가 가능하다. 아울러, 금지대폭을 증대시킬 경우 개방전압(V<sub>OC</sub>)의 증가와 단락전류(J<sub>SC</sub>)의 감소를 야기한다. 이 경우 태양전지 내에서 소모되는 효율감소가 덜하다는 장점이 추가적으로 있다<sup>2,3)</sup>. 또한 다중접합태양전지(Multi-junction tandem solar cell) 구조에서 상위 태양전지(top subcell)로 적용이 가능하다는 장점이 있다.

태양전지에서 금지대폭은 개방전압(V<sub>OC</sub>)과 단락전류(J<sub>SC</sub>)를 동시에 결정짓는 중요한 요소이다. 그러나, CIGS계 박막태양전지의 경우 태양광 스펙트럼 대비 이상적인 금지대 값인 1.4 eV로 설정하면, 이보다 좁은 금지대 1.1~1.2 eV대비 낮은 효율을 보인다. 이는 CIGS계 박막태양전지에서는 금지대가 증가할수록 개방전압(V<sub>OC</sub>)이 일정한 경향을 유지하면서 증가하여야

\*Corresponding author: kimkh@kier.re.kr, hdlee@cnu.ac.kr  
Received February 10, 2015; Revised February 16, 2015;  
Accepted February 16, 2015

하는데, 금지대폭이 1.4 eV 이상이 되면서 개방전압( $V_{oc}$ )의 포화현상이 발생하기 때문이다. 따라서, 넓은 금지대 태양전지 (wide bandgap solar cell)에서 고효율을 달성하기 위해서는 개방전압( $V_{oc}$ )의 포화현상을 해결해야 할 주요 기술적 목표로 보고 있으며, 이를 개선시킬 수 있는 다양한 방법들이 연구되고 있다<sup>2)</sup>. 주요한 대안 중 하나로 CIGS 박막에 Ag를 첨가하는 방법이 있다. 미량의 Ag를 박막 내 추가하면, CIGS 박막은 녹는점이 줄어들어 박막의 결정성 향상과 더불어 결합농도를 감소시켜서 전체적인 박막태양전지 효율을 향상시킬 수 있다고 보고되었다<sup>3,4)</sup>. 또한 Cu가 Ag로 치환됨에 따라 금지대 폭이 0.1~0.2 eV 가량 소폭 증가하기 때문에 Ga/(In+Ga) 조성비 조절에서 여유가 생기게 된다.

본 연구에서는 3단계 동시진공증발법 공정(3-stage process)을 이용하여 높은 Ga 함량을 가져 넓은 금지대를 가지는 CIGS에 Ag를 추가하는 박막태양전지를 제조하였다. Ag의 함량을 변수로 설정하여  $(AgCu)(InGa)Se_2$  (ACIGS) 박막태양전지의 조성비 변화에 대하여 비교 분석하였으며, Ag의 첨가가 CIGS계 박막태양전지에 미치는 영향에 대하여 연구하였다.

## 2. 실험방법

CIGS 박막태양전지 제조를 위한 기판으로 SLG (soda lime glass, 두께 1 mm)가 이용되었다. 후면 전극 증착 전 아세톤 (acetone) - 에탄올(ethanol) - 증류수(distilled water) - 에탄올 (ethanol) 순서로 각각 30분씩 초음파세척 후 오븐에서 30 분간 건조시켰다. 건조된 SLG 기판에 CIGS 광흡수층을 성장시킬 후면전극 용 Mo를 스퍼터링 방법으로 증착시켰다. 스퍼터링 가스로는 Ar을 사용하였으며, 2단계에 걸쳐 공정을 진행하였다. 10 mTorr의 압력으로 250 nm를 증착 시킨 후, 2.5 mTorr의 압력으로 750 nm를 증착 시켜 후면전극을 형성시켰다.

광흡수층인 CIGS 층은 미국의 NREL에서 제안된 3단계 동시진공증발법으로 공정하였다<sup>5)</sup>. 3단계 동시진공증발법은 Cu, In, Ga, Se 등의 원소를 세 단계의 과정으로 분리하여 박막을 제조하는 방법으로 현재 최고 효율을 보고하고 있는 공정법이다. 1 단계로는 기판온도를 350°C로 증가시켜 In, Ga, Se을 증발시켜  $(In,Ga)_xSe_y$  전구체를 형성하였으며, 2단계에서는 기판온도 530°C에서 Cu, Ag 및 Se 첨가하여 Cu-rich CIGS 박막을 형성하였다. 마지막 3단계에서는 In, Ga, Se을 재공급하여 Cu-poor CIGS 박막태양전지를 형성시켰다.

Ga/(Ga+In) 조성비를 약 0.8로 고정시킨 후, Ag/(Cu+Ag) 조성비를 0.0~1.0로 조절하면서 박막 및 태양전지의 특징을 살펴 보았다. 광흡수층 공정을 끝낸 후 CdS 버퍼층을 용액 성장법으로 약 50 nm를 증착시킨 후, 투명전극인 ZnO를 i-ZnO와 n-ZnO

이중구조로 증착하였다. i-ZnO는 Ar과 O<sub>2</sub> 혼합가스를 이용하여 5 mTorr의 공정압력에서 증착되었으며, n-ZnO는 순수 Ar가스를 이용하여 1 mTorr의 공정압력에서 증착하였다. 또한 전면전극은 Al을 동시 진공증발법으로 800 nm 증착하여 형성시켰다.

이렇게 제조된 박막은 scanning electron microscope (SEM), energy-dispersive spectroscopy (EDS), XRD (x-ray diffraction), 및 secondary-ion mass spectroscopy (SIMS)로 미세구조 및 조성분석을 실시하였다. 또한 완성된 소자의 변환효율은 AM1.5 조건 하에서 I-V 측정을 통하여 광전압 특성을 관찰하였다. 아울러, 외부양자효율(external quantum efficiency, EQE) 측정으로 300~1000 nm 파장에서 광 전하 포집능력의 특성을 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 Ga/(Ga+In) = 0.8로 고정한 후 Ag/(Cu+Ag) = 0, 0.21, 0.57, 0.75, 1.0으로 Ag의 조성비를 가진 ACIGS (혹은 CIGS) 박막의 SEM 단면-평면 사진이다. 일반적인 3단계 진공증발공정과 가장 큰 차이점은 공정 중 2번째 단계에서 Ag와 Cu의 조성비를 고려한 동시 진공증발이 이루어진 것이다. Fig. 1에 나타낸 바와 같이 Ag가 첨가되지 않은 샘플 (a)보다 Ag가 첨가

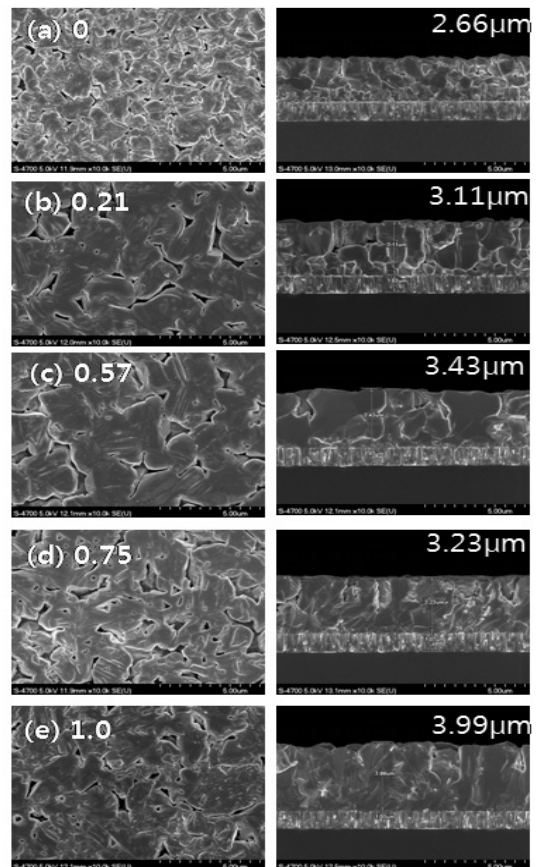


Fig. 1. Ag 함유량에 따른 3단계 진공증발 ACIGS (CIGS) 박막의 SEM 이미지

된 (b), (c), (d), (e) 샘플 박막의 결정립이 증가하며 두께가 증가하는 것을 확인하였다. 또한 표면에서 공공과 구조결함이 줄어들어 박막의 결정성이 향상되는 것을 볼 수 있었는데, 그 이유로는 Ag 첨가로 인한 칼코파이라이트 물질의 용점 저하에 기인한 재결정화(recrystallization) 촉진으로 사료된다.

Fig. 2는 Ga/(Ga+In) 조성비를 약 0.8로 고정한 후, Ag/(Ag+Cu) 조성비를 변화시키면서 제조된 3단계 동시진공증발 ACIGS 박막의 X-선 회절분석결과이다. Fig. 2(a)는 ACIGS (CIGS)의 넓은 영역 X-선 회절분석 패턴으로 ACIGS (CIGS)의 주 피크인 112 피크의 크기가 상대적으로 증가하는 (112)면 우선편향성을 확인하였다. 또한, Ag가 첨가됨에 따라 112 피크가 저각으로 이동하는 것을 확인하였다. 이는 이온반경이 큰 Ag의 첨가로 면간거리(d)의 증가로 인한 특성이다. Fig. 2(b)는 ACIGS (CIGS)의 112 피크의 미세(확대) 패턴으로 Ag/(Ag+Cu) 조성비가 0.57이 될 때까지는 (112) 피크의 반치폭(full width at half maximum)이 증가하다가 그 이상이 되면 다시 감소하는 것을 관찰할 수 있었는데 이는 결정립 혹은 결정성 차이보다는 조성의 분포에 기인한 것으로 사료된다.

Fig. 3은 ACIGS 박막의 깊이 방향 SIMS 조성분포를 보여준다. Ag의 표준화 부재로 Cu와 Ag는 counts/s로 나타내었으며 왼쪽 Y축에 대응된다. Ga의 경우 Ga/(Ga+In) 조성비로 오른쪽 Y축에 대응되게 도시하였다. 가장 특징적인 점은 박막 내 Ag의 함

유량이 적을 때는 Ga/(Ga+In) 조성비가 불균일한 형태를 보이며, 반대로 Ag의 함유량이 높아지게 되면 Ga/(Ga+In) 조성비가 깊이 방향으로 비교적 강하게 균일화가 일어난다. 현재 이러한

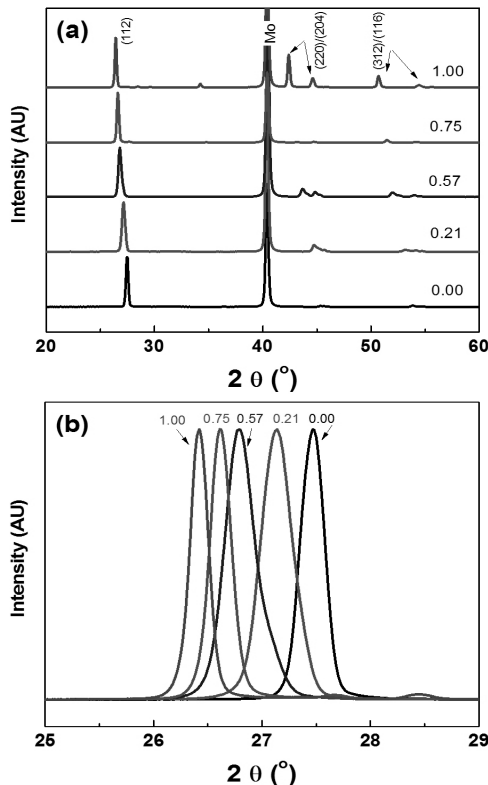


Fig. 2. Ag 함유량에 따른 3 단계 진공증발 ACIGS (CIGS) 박막의 (a) Broad XRD 및 (b) fine XRD patterns

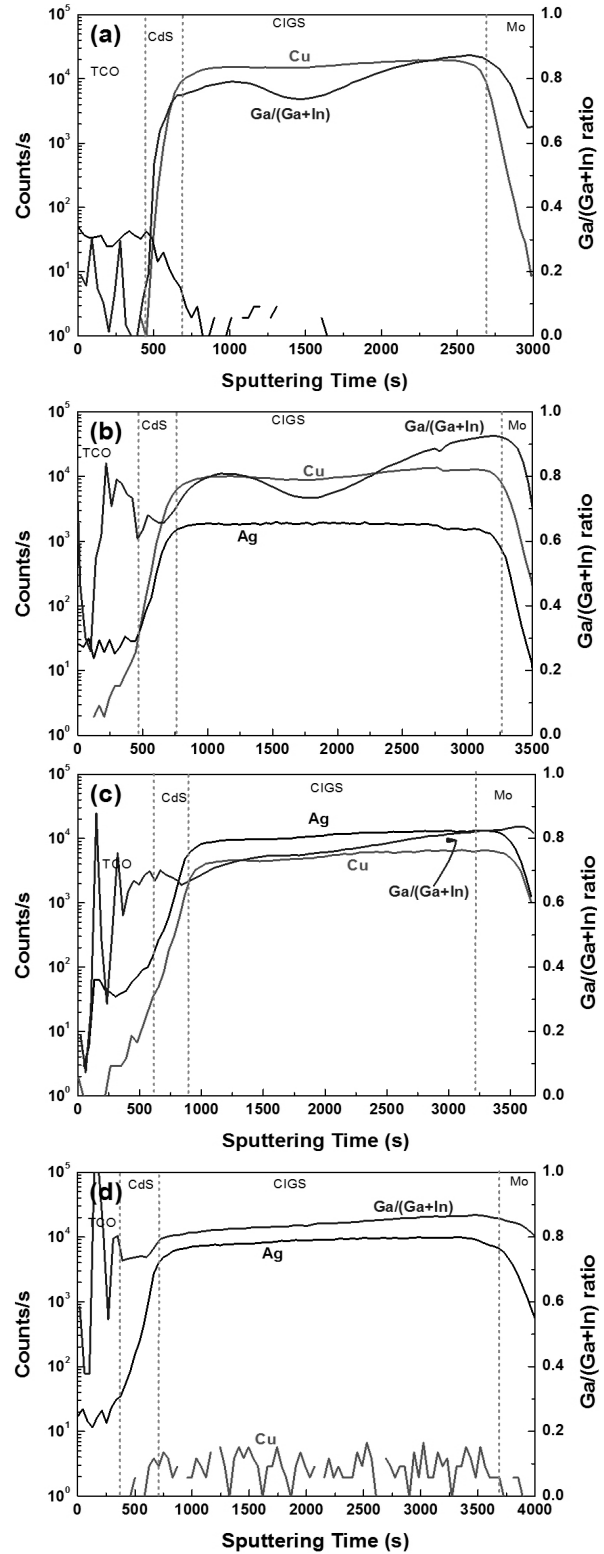
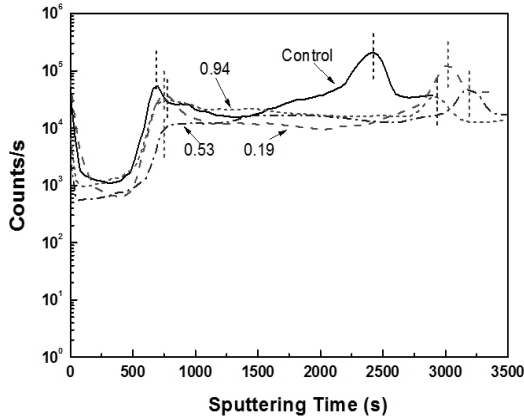
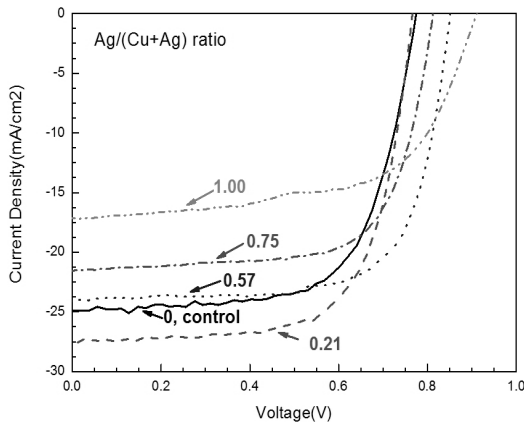


Fig. 3. ACIGS (CIGS) 박막의 SIMS 분석 결과: (a) Ag/(Ag+Cu) = 0; (b) Ag/(Ag+Cu) = 0.21; (c) Ag/(Ag+Cu) = 0.75; (d) Ag/(Ag+Cu) = 1.00



**Fig. 4.** SIMS로부터 얻어진 ACIGS (CIGS) 박막 내 Na 프로파일. 점선 막대는 ACIGS (or CIGS) 영역의 시작과 끝을 나타냄



**Fig. 5.** Ag 함유량에 따른 3단계 진공증발 ACIGS (CIGS) 태양전지의 광전압 특성

원인으로는 Ag의 함유량 증가로 칼코파라이트 물질의 녹는점이 감소하여 원소들의 이동도가 증가한 것으로 사료된다.

Fig. 4는 각 시편별로 Na 프로파일을 도시하였다. CIGS 박막 내 Na는 SLG (soda lime glass)로부터 공급 받는다. 기관으로부터의 Na의 확산으로 CIGS 박막 태양전지의 계면결합의 억제와 전하농도의 증가로 인한 개방전압과 충실도 개선에 지대한 역할을 하는 것으로 알려져 있다<sup>5)</sup>. 대체적으로 Ag 함유량에 강한 의존 경향은 보이지 않는다. 단, Ag/(Ag+Cu) = 0.21 ACIGS 박막이 다른 시편에 비해 다소 Na 함량이 낮긴 하지만, 소자에 영

향을 줄 정도의 큰 차이는 아닌 것으로 사료된다. 이는 3단계 동시 진공증발법은 이미 530°C 이상의 고온 공정을 쓰기 때문에, Ag의 함유량에 관계없이 충분히 Na 확산이 일어나기 때문인 것으로 사료된다.

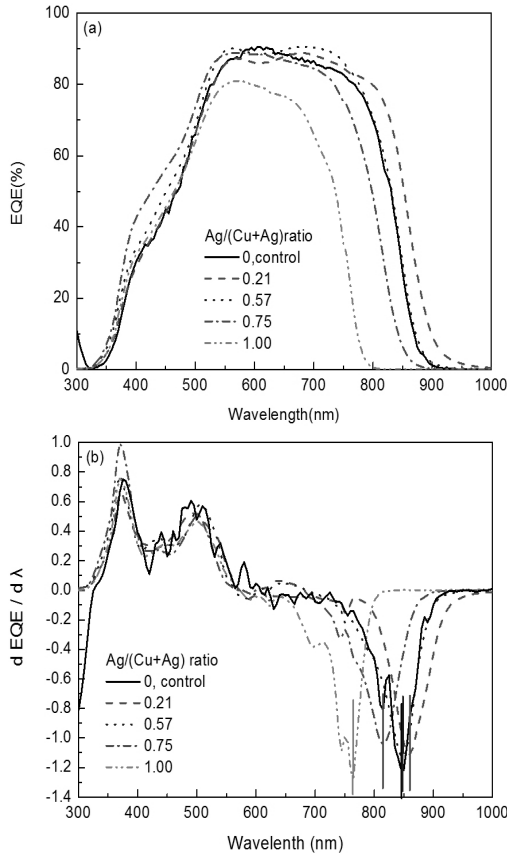
Fig. 5와 Table 1은 광상태 I-V 측정을 통해 얻어진 ACIGS (CIGS) 박막태양전지 광전압 특성치를 나타내었고, 참고문헌에서 제안된 경험식을 이용하여 각 ACIGS (CIGS) 박막태양전지의 금지대폭을 추정하였다(Table 1의 3번째 열)<sup>6)</sup>. Ag/(Ag+Cu) = 0.57로 조절되었을 때 가장 우수한 광전압 특성을 얻을수 있었다. 이는 Ag 첨가에 의한 미세구조 개선과 이로부터 줄어드는 구조/전자적 결함농도의 영향이라고 사료된다. 그러나, Ag/(Ag+Cu) > 0.75 영역에서는 다시 효율저하가 관찰되었다.

Fig. 6(a)는 Fig. 5에서 보여진 ACIGS (CIGS) 박막태양전지의 양자효율 측정 결과를 도시하였다. Ag가 첨가된 ACIGS 태양전지의 경우 CIGS 태양전지(Ag 미포함)에 비해 장파장 영역에서 우수한 전하포집 능력을 보여준다. 이는 Ag 첨가로 인한 광흡수층의 미세구조 개선 및 결함농도의 감소로 해석될 수 있다. 각 태양전지의 금지대폭 변화 추이를 살피기 위해 Fig. 6(a)에도 시된 양자효율 곡선의 1차 도함수를 취해 Fig. 6(b)에 도시하였다. 이는 금지대폭에서 광자의 흡수도가 가장 급격하기 때문에, 양자효율곡선의 1차 도함수의 국부 최소치 혹은 국부 최대치 (local minima or local maxima)가 금지대폭임을 나타낸다<sup>7)</sup>. Fig. 6(b)에 보이듯 양자효율의 1차 도함수는 다수의 국부 최소치/국부 최대치를 보이는데, 700~900 nm대에서 형성된 국부 최소치가 광흡수층인 ACIGS (CIGS)의 금지대폭이며 표 1에 나타내었다. 주목할 만한 점은 EDS가 측정된 조성결과를 이용한 금지대폭 계산치는 Fig. 6(b)에서 얻어진 값보다 큰 값을 보인다. 이는 양자효율 분석에서는 박막 전체에서 최소 금지대가 주로 측정되기 때문이고, 조성을 이용한 금지대폭 추정에서는 조성이 균일하다는 가정 하에서 얻어진 결과이기 때문이다. Ag/(Ag+Cu) = 0.57까지는 금지대폭이 약 1.44~1.47 eV로 변화의 정도가 미미하다. 그러나 Ag/(Ag+Cu) 조성비 0.57을 초과하면 본격적으로 금지대폭이 넓어지기 시작한다. 이는 Fig. 5의 Ag 함유량에 따른 효율 변화와도 잘 일치한다. Ag/(Ag+Cu) = 0.57까지는 금지대폭의 변화 없이 Ag 첨가에 의한 효율 개선을 얻지

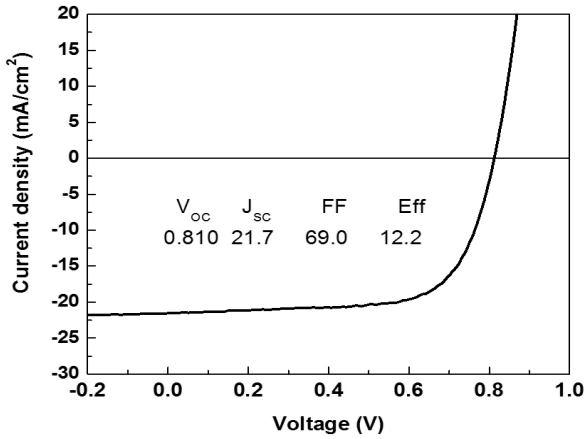
**Table 1.** Ag/(Ag+Cu) 및 Ga/(Ga+In) 조성비에 따른 ACIGS 태양전지의 광 전압 특성치 및 금지대

| Ag/(Ag+Cu) | Ga/(Ga+In) | E <sub>g</sub> ,* eV | E <sub>g</sub> ,** eV | V <sub>oc</sub> , V | J <sub>sc</sub> , mA/cm <sup>2</sup> | FF, % | Eff., % |
|------------|------------|----------------------|-----------------------|---------------------|--------------------------------------|-------|---------|
| 0          | 0.78       | 1.53                 | 1.47                  | 0.775               | 24.9                                 | 66.1  | 12.8    |
| 0.21       | 0.76       | 1.52                 | 1.44                  | 0.770               | 26.4                                 | 69.6  | 14.1    |
| 0.57       | 0.77       | 1.57                 | 1.47                  | 0.850               | 24.4                                 | 69.1  | 14.4    |
| 0.75       | 0.76       | 1.61                 | 1.52                  | 0.810               | 21.7                                 | 69.0  | 12.2    |
| 1.00       | 0.80       | 1.74                 | 1.62                  | 0.911               | 17.1                                 | 60.7  | 9.5     |

\* 참고문헌[6]에 제안된 경험식을 이용한 계산치, \*\* 미분화된 양자효율에서 얻어진 측정치



**Fig. 6.** Ag 함유량에 따른 3단계 증공증발 ACIGS (CIGS) 태양전지의 양자효율 곡선: (a) 외부양자효율 (b) 미분화된 외부양자효율



**Fig. 7.** Ag/(Ag+Cu) = 0.75 및 Ga/(In+Ga) = 0.76의 조성비를 가지는 ACIGS 태양전지의 광상태 JV 곡선

만, 그 이상이면 금지대폭이 넓어지게 되어 다시 효율 감소로 이어지는 것으로 설명될 수 있다.

Fig. 7은  $E_g > 1.5$  eV 광흡수층에서 얻어진 넓은 금지대폭을 가지는 ACIGS 태양전지의 JV 곡선이다. Ag 첨가로 인해 유사한 금지대 에서 7~8 % 수준이었던 변환효율을 12 % 이상으로 크게 향상시킬 수 있었다<sup>8)</sup>.

### 4. 결론

본 연구에서는  $E_g > 1.5$  eV 금지대 ACIGS (CIGS)계 태양전지의 효율 개선을 위해 일부 Cu를 Ag로 치환하였으며, Ag/(Cu+Ag) 조성비를 0.0~1.0로 조절하면서 박막 및 태양전지의 특징을 살펴보았다. Ag의 첨가는 박막의 미세구조와 결정성을 향상시켰다. 또한 완성된 ACIGS 박막태양전지(Ag 첨가)는 CIGS 박막태양전지(Ag 미첨가)에 비하여 크게 향상된 광전압 특성을 보여주었다. 특히, Ag/(Ag+Cu) = 0.75 및 Ga/(In+Ga) = 0.76 조성비에서 제조된 넓은 금지대폭( $E_g > 1.5$  eV) ACIGS 박막태양전지는 12.2%의 변환효율을 보여주었다. 이러한 Ag 첨가에 의한 효율개선은 ACIGS 광흡수층의 결정성 향상에 의한 구조적/전자적 결함의 억제로 해석하였다.

### 후 기

본 연구는 미래창조과학부/국가과학기술연구회 융합연구사업의 지원으로 수행되었음(과제번호 B551179-12-01-00).

### References

1. P. Jackson, D. Hariskos, E. Lotter, S. Paetel, R. Wuerz, R. Menner, W. Wischmann, M. Powalla, "New world record efficiency for Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin-film solar cells beyond 20%", Prog. Photovoltaics, Vol. 19, pp. 894-897, 2011.
2. W. Shafarman, S. Siebentritt, and L. Stolt, Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, 2nd edition, Chapter 13, pp. 546-599, John Wiley & Sons, Ltd, 2011.
3. R. Balluffi, S. Allen, and W. Cater, Kinetics of Materials, John Wiley and Sons, Inc., 2005.
4. J. Shay, and J. Wernick, International Series of Monographs in the Science of the Solid State, Pergamon Press, 1975.
5. S. Wei, S. Zhang, and A. Zunger, "Effects of Na on the electrical and structural properties of CuInSe<sub>2</sub>", J. Appl. Phys., Vol. 85, pp. 7214-7218, 1999.
6. G. Hanket, C. Thompson, J. Larsen, E. Eser, and W. Shafarman, 2012 38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), pp. 000662-000667, 2012.
7. K. Kim, H. Park, G. Hanket, W. Kim and W. Shafarman, "Composition and bandgap control in Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub>-based absorbers formed by reaction of metal precursors", Prog. Photovoltaics, Online published, DOI: 10.1002/pip.2494, 2014.
8. S. Jung, S. Ahn, J. Yun, J. Gwak, D. Kim, and K. Yoon, "Effects of Ga contents on properties of CIGS thin films and solar cells fabricated by co-evaporation technique", Curr. Appl. Phys., Vol. 10, pp. 990-996, 2010.