

Cu(In,Ga)Se₂ 박막의 KF 처리가 CIGS태양전지에 미치는 영향

정광선 · 차은석 · 문선홍 · 안병태*

한국과학기술원 신소재공학과, 대전시, 34141

Effect of KF Treatment of Cu(In,Ga)Se₂ Thin Films on the Photovoltaic Properties of CIGS Solar Cells

Gwang Sun Jeong · Eun Seok Cha · Sun Hong Moon · Byung Tae Ahn*

Department of Materials Science and Engineering, Korea advanced Institute of Science and Technology, Daejeon 34141, Korea

ABSTRACT: We applied KF on CIGS film to modify CIGS surface with a wider-bandgap surface layer. With the KF deposition the surface of CIGS film had fine particle on the CIGS surface at 350 and 300°C. No fine particle was detected at 500 and 250°C. With the KF treatment, the Ga and O content increased at the surface, while the In and Cu content decreased. The valence band maximum was lowered with KF treatment. The composition profile and band structure were positive side of applying KF on the CIGS surface. However, the efficiency decreased with the KF treatment due to high series resistance, probably due to too thick surface layer. A smaller amount of KF should be supplied and more systematic analysis is necessary to obtain a reproducible higher efficiency CIGS solar cells.

Key words: Cu(In,Ga)Se₂, KF treatment, Post deposition annealing, Surface modification

Nomenclature

CIGS : Cu(In,Ga)Se₂

V_{oc} : open-circuit voltage, V

J_{sc} : short-circuit current, mA/cm²

FF : fill factor

η : conversion efficiency, %

subscript

ALD: Atomic layer deposition

XRD : x-ray diffraction

XPS: X-ray photoelectron spectroscopy

UPS: Ultra-violet photoelectron spectroscopy

SEM : scanning electron microscopy

1. Introduction

Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) 박막태양전지는 Al-doped ZnO/i-ZnO/

CdS/CIGS/Mo 구성되어 있다. 광흡수층인 CIGS 층에서 빛을 받아 전자와 홀이 생기면 전자는 투명전도막층인 Al-doped ZnO (AZO) 쪽으로 홀은 Mo 전극 쪽으로 이동하게 된다. CdS/CIGS 계면에서 전자의 표면재결합 확률이 높는데 이는 CdS/CIGS 계면에서의 높은 deep-level trap 때문이다. CdS/CIGS 계면에서 재결합 확률(SHR recombination)을 줄이기 위해서는 CdS/CIGS 계면으로 홀이 이동되는 확률이 줄어들도록 hole blocking layer (HBL)를 형성시켜서 계면에서의 재결합을 줄일 수 있다. 그 예로 Y. M. Shin et al.은 CIGS 보다 밴드갭이 크고 결정구조가 거의 동일한 Cu(In,Ga)₃Se₅ 층을 CIGS 표면에 형성하여 재결합을 줄이고 reverse saturation current를 크게 줄였다. 그 결과 Fill factor (FF)와 open-circuit voltage (V_{oc})가 크게 개선되었고, 이때 Cu 조성이 줄어 든다고 보고되었다¹⁾.

Cu(In,Ga)₃Se₅는 In과 Ga의 조성을 조절함으로써 밴드갭을 1.18~1.83eV 까지 조절할 수 있으며, Ga/(In+Ga) atomic ratio가 0.3 일 때, 1.4eV 이다²⁻⁴⁾. CIGS 박막을 성장시킬 때, 표면에 Cu(In,Ga)₃Se₅가 생긴다고 알려져 있는데 hole blocking layer로서 역할을 한다고 알려져 있다^{5,6)}.

최근에 표면에 최근 알칼리 금속 화합물(NaF, Na₂S, Na₂Se)을 이용한 도핑 연구가 활발히 일어나고 있으며 Voc와 FF를 상승시켜준다고 알려져 있다⁷⁻⁹⁾. 최근 다른 알칼리 금속 화합물인 KF에 대한 연구도 활발히 일어나고 있으며 CIGS 태양전지의

*Corresponding author: btahn@kaist.ac.kr

Received May 6, 2015; Revised May 23, 2015;

Accepted June 6, 2015

V_{oc} 를 향상 시켜준다고 알려져 있으며 표면에서 CIGS 의 Cu 조성을 낮추어 진다고 알려져 있다¹⁰⁻¹¹).

본 연구실에서는 Cu/(In,Ga)Se₂ 전구체를 이용하여 500도에서 20분간 Se 열처리하여 표명이 평탄하고 결정립이 매우 큰 CIGS 박막을 형성하였다. 하지만 이 경우 표면에 In 농도가 높아 Ga 농도가 낮아 태양전지를 제조하는 경우 효율이 8% 정도로 매우 낮았다¹³). 본 연구에서는 KF를 위에서 제조된 CIGS 표면에 증착하여 열처리를 통하여 CIGS 박막태양전지를 제조하고 그 특성을 분석하고 원인을 분석하였다.

2. Experimental

전구체의 구조는 Cu/(In,Ga)₂Se₃로 Mo 이 코팅된 소다라임 유리 위에 증착하였다. (In,Ga)₂Se₃ 층과 Cu층은 co-evaporator 를 이용하여 증착하였다. 두께는 (In,Ga)₂Se₃층은 약 1.7 μ m, Cu 층은 약 300 nm 정도였다. 기판온도 500°C까지 승온 열처리 및 selenization 을 20분간 수행하여 CIGS 박막을 성장시켰다. Selenization 은 진공에서 effusion cell 을 이용하여 공급하면서 수행하였다.

Fig. 1은 이때 CIGS 표면과 단면의 SEM 미세구조를 보여준다. 단면사진은 CIGS 결정이 잘 성장하였음을 보여준다.

Fig. 2는 그림에 형성된 CIGS 박막 내의 Cu, In, Ga, Se의 depth profile 을 보여주고 있다. 그림을 보면 표면에 In 농도가 높고 Ga 농도가 낮음을 알 수 있다. 이 분포는 Se이 부족한 전구체를 Se 분위기에서 세렌화 시킬 때 일어나는 현상이다.

Fig. 3은 500°C에서 20분간 selenization 된 박막을 이용하여

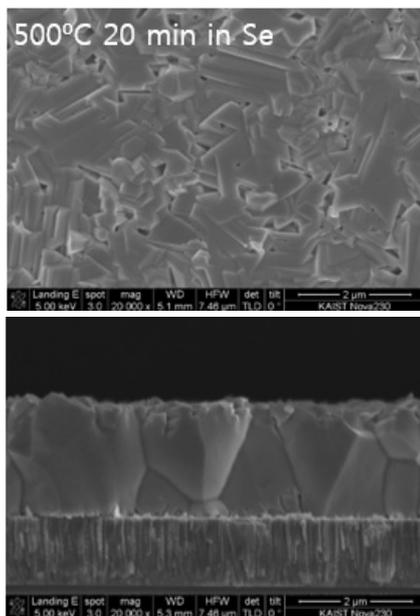


Fig. 1. CIGS film grown from Cu/(In,Ga)₂Se₃ precursor at 500°C for 20 min in a Se environment

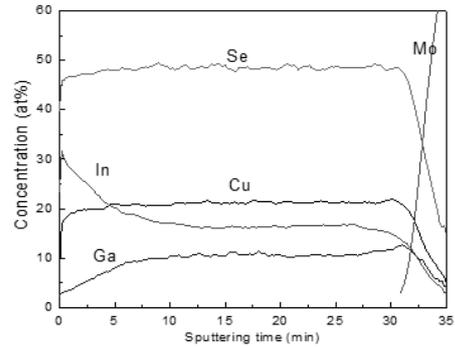


Fig. 2. AES depth profiles of Cu, In, Ga, and Se in the CIGS film prepared at 500°C for 20 min annealing in a Se environment

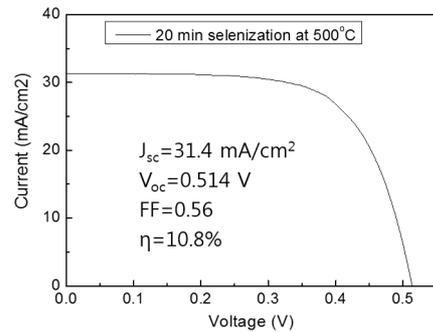


Fig. 3. Illuminated J-V curve of CIGS solar cell with CIGS film prepared at 500°C for 20 min annealing in a Se environment

제조된 CIGS 박막태양전지의 J-V curve이다. 효율은 10.8%이며, 효율이 낮은 이유는 그림 2에서 보았듯이 표면에 In 농도가 높고 Ga 농도가 낮아 표면 밴드갭이 낮음에 기인한다.

Fig. 1에 준비된 CIGS 박막을 Se 분위기에서서 KF를 증착할 온도까지 기판온도를 하강 시킨 다음, KF 와 Se을 effusion cell 을 이용하여 30초 증착하고 그 다음 Se 만으로 20분간 어닐링하였다. KF 와 Se 을 증착할 때, 기판온도는 일정하게 유지하였고, KF와 Se의 flux는 각각 1.5 Å/s 와 30 Å/s 이었다. KF 증착 기판 온도는 500, 350, 300, 250°C로 변화를 주어 실험하였다. 이렇게 준비된 CIGS 박막은 SEM 을 이용하여 미세구조를 분석하였다.

XPS depth profile 을 이용하여 CIGS 표면에서 각 원소의 분포도를 살펴보고, UPS depth profile 을 이용하여 KF 처리 후의 CIGS 표면의 valance band maximum 변화를 보고자 하였다. XPS 와 UPS 의 depth profile 은 Ar ion gun을 이용하여 동일한 조건의 2 kV × 1 μ A 파워로 sputtering하여 분석하였다. 태양전지는 Al/AZO/i-ZnO/CdS/CIGS/Mo 구조로 제조하였다. 다이오드 특성은 Keithley 236 source measure unit로 dark I-V와 Agilent 4284A precision LCR meter (100 kHz, 10 mV ac signal) 로 C-V를 분석하였고, solar simulator로 AM1.5 의 조건에서 태양전지 특성을 살펴보았다.

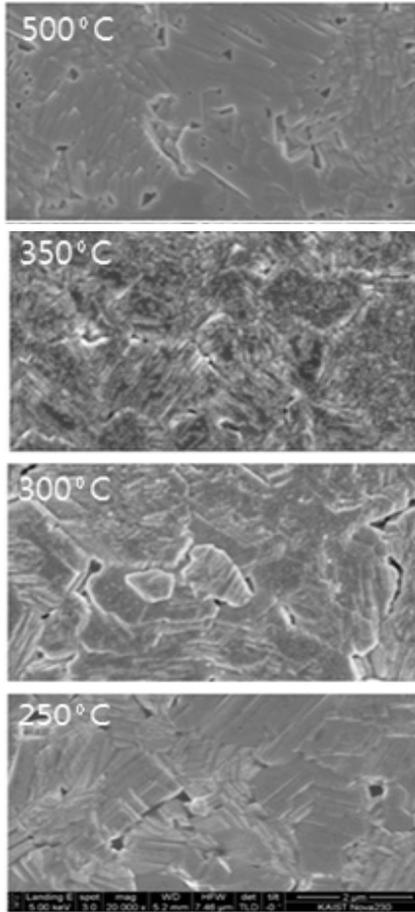


Fig. 4. SEM surface and cross-sectional images of CIGS films at various temperatures of KF treatment

3. Results

3.1 KF 처리 효과

Fig. 4는 evaporation 을 이용하여 500, 350, 300, 250°C에서 30초간 KF 공급 및 20분간 Se 어닐링한 후의 morphology 변화이다. 단면의 미세구조는 Fig. 1과 동일하였다.

550°C에서의 KF 처리에서는 Fig. 1의 CIGS 미세구조와 유사하게 나타났다. 결정립의 크기는 2 μm 이상 되고 표면은 삼각형의 각진 모양이고 pore가 발견되었다. 350°C KF 처리에서는 표면에 둥근 알갱이가 많이 발견되었다. 그리고 300°C KF 처리에서는 표면의 둥근 알갱이가 줄어들었다. 250°C KF 처리 조건에서는 표면의 둥근 알갱이가 보이지 않았다.

Fig. 5는 300°C에서 KF 열처리한 CIGS 박막의 조성분포를 XPS depth profile 을 이용하여 분석한 것이다. K가 표면에 있는 것이 보이고 안쪽으로 들어 갈수록 줄어드는 것을 보인다. 예상치 못하게 표면에 산소의 농도가 매우 높게 나타났다. 반면에 표면 Se 농도가 크게 감소하였다. 표면에 K의 농도가 높으면서 Cu, In 농도가 많이 낮아졌다. 하지만 Ga의 경우 분포가 많이 상승한 것을 알 수 있으며 Ga/(In+Ga) 비가 증가하였다. 구리의 농도

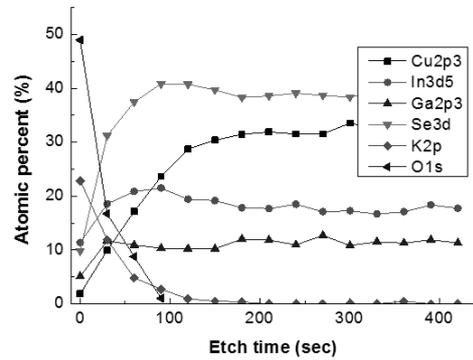


Fig. 5. XPS depth profiles of CIGS films at 300°C of KF treatment

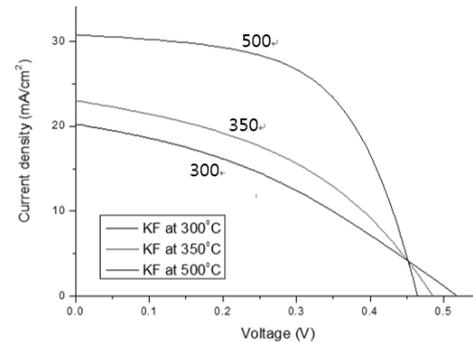


Fig. 6. Illuminated J-V curves of CIGS solar cells with KF treatment of CIGS films

Table 1. Summarized photovoltaic parameters of CIGS solar cells with KF treatment of CIGS films

Before rinse with water	Eff. (%)	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	F.F. (%)	R _{sh} (Ω•cm ²)	R _s (Ω•cm ²)
KF at 500°C	8.24	0.464	30.8	57.7	294	0.71
KF at 350°C	4.69	0.485	23.0	42.0	81	0.79
KF at 300°C	3.73	0.519	20.3	35.5	82	14.3

가 크게 감소한 것은 매우 주목할 내용이다.

Fig. 6는 CIGS 박막을 KF 처리 후 제조된 박막 태양전지의 J-V curve 이다. CIGS 광전압 특성 parameter들은 Table 1에 정리하였다. 500°C에서 KF 열처리 한 조건에서 가장 높은 효율을 보였으며, 온도를 낮출수록 효율저하가 있었다. 전반적으로는 KF 처리 하지 않은 셀의 효율이 10.8% 보다 낮았다. 주요 저하원인은 병렬저항 감소와 직렬저항의 증가로 FF가 크게 낮아졌다. J-V curve 모양새로 보아 직렬저항이 너무 커서 효율이 낮은 것으로 고려된다. 이는 KF의 과도한 공급으로 표면이 과도하게 개질이 되었을 가능성이 크다. 추후 KF 두께 조절이 필요함을 알 수 있다.

위 결과를 보면 350도와 300도에서는 KF가 표면에 남아 있기는 하나 역효과가 나타났음을 알 수 있다. 원래 목표는 K가들

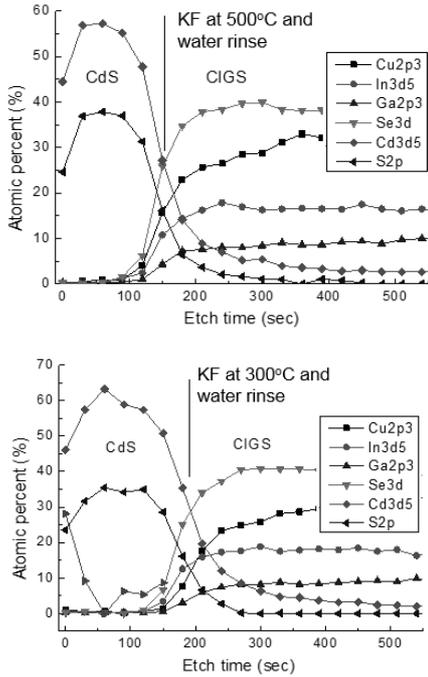


Fig. 7. XPS depth profiles at the CdS/CIGS interface with KF treatment at 500 and 300°C and DI water rinse of CIGS film

어간 표면 CIGS 두께가 1 nm 단위 두께여야 하는데 두꺼워 직렬 저항을 증가하였음을 알 수 있다. 추후 KF 증착 시간을 줄이는 연구가 필요하다. 500도에서는 KF 처리하지 않은 CIGS 박막태양전지와 효율이 같아서 KF 처리 효과가 없었다.

3.2 KF 처리 및 water rinse 효과

Fig. 7은 500도와 350도에서의 KF 열처리 후 DI water 를 이용하여 30초간 잔류 KF를 세척한 후, CdS 버퍼 증착하고 CdS/CIGS 계면의 조성분포를 분석한 것이다. DI water 로 씻은 경우 CIGS 표면에 K 가 빠져나간 것을 알 수 있으며, KF 처리 온도가 낮을수록 Cd이 CIGS 표면으로 더 확산되어 들어간 것을 알 수 있다. 여기에 KF 처리된 CIGS 표면을 water rinse하는 이유는 잔류 KF를 제거하는 것 이외에 표면에 들어간 K을 녹여 내고 그 자리에 Cd을 넣어 buried hetero interface 효과도 볼 가능성을 확인하기 위한 것이다.

CdS를 CIGS 위에 증착할 경우 Cd이 Cu deficient 한 CIGS 표면에 확산되어 Cd이 Cu site에 들어가 Cd_{Cu} substitutional site가 되어 shallow donor로 작용하여 CIGS 태양전지에 좋은 영향을 준다¹⁴⁻¹⁶). 이런 영향을 알아보기로 CIGS 표면의 valance band maximum (VBM) 과 태양전지를 만들어서 비교하여 보았다.

Fig. 8은 KF 열처리를 500°C와 300°C에서 KF처리 한 다음 DI water 로 씻은 후 CdS 버퍼를 증착한 박막의 VBM 을 측정 한 UPS depth profile 이다. CIGS 의 표면 VBM 이 일반적으로 알려진 CIGS 박막¹⁷)보다 낮게 나타난 것을 알 수 있고, KF 처리 온도

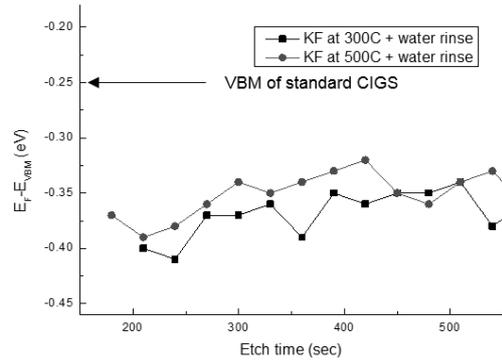


Fig. 8. UPS depth profiles of CdS/CIGS interface with KF treatment at 500 and 300°C and water rinse of CIGS film

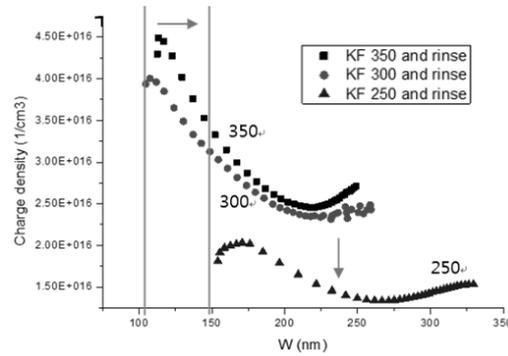


Fig. 9. Deep-level trap level density profiles of CIGS solar cells by 350, 300 and 250°C of KF treatment

가 낮아지면 약간 더 낮아지는 것을 보였다. 이는 표면재결합속도를 줄여주는데 긍정적인 역할을 함을 의미한다.

Fig. 9은 CIGS 박막을 KF 처리와 DI water 로 씻은 후 태양전지를 만들어 deep-level trap level 농도의 분포를 분석한 그래프이다. Space-charge width (W)와 doping 농도(N_A)는 아래와 같이 표시되고¹⁸), 이 관계식을 이용하여, charge density (1/cm³) vs W(nm) curve를 그렸다.

$$W = \epsilon \frac{A}{C_j}$$

$$N_A = \frac{-2}{A^2 \cdot q \cdot \epsilon_A \cdot \left(\frac{1}{V_a - V_{bi}} \right)}$$

여기서, V_{bi}는 100 kHz 주파수에서 Mott schottky curve의 기울기로 구하였고 n_i값은 N_c ~ 2×10¹⁸/cm³와 N_v ~ 2×10¹⁸/cm³을 이용하여 산출하였으며, ε_r은 12 를 사용하였다¹⁸). 일반적으로 도핑농도를 측정할 때는 1 MHz 주파수를 사용해야 deep-level trap을 제외하고 측정할 수 있으나, 1 kHz 대역에서는 shallow doping 농도와 deep-level trap 농도를 합쳐서 측정된다. Fig. 7에서 볼 수 있듯이, KF 처리 온도가 낮아질수록 표면의 결함농

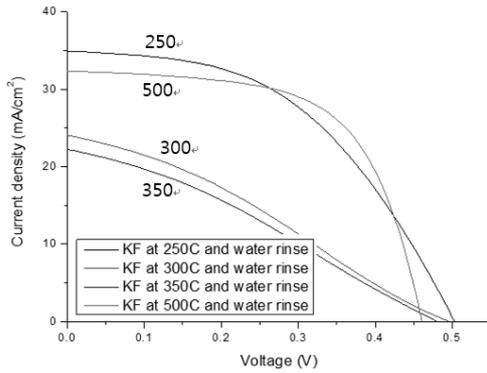


Fig. 10. Illuminated J-V curves of CIGS solar cells with KF treatment and DI water rinse of CIGS films

Table 2. Summarized photovoltaic parameters of CIGS solar cells with KF treatment and DI water rinse of CIGS films

After rinse with water	Eff. (%)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	F.F. (%)	R_{sh} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
KF at 500°C	9.15	0.461	32.4	61.4	301	0.42
KF at 350°C	3.27	0.481	22.2	30.6	57	46
KF at 300°C	3.64	0.496	24.1	30.5	55	136
KF at 250°C	8.35	0.503	34.9	47.5	392	2.95

도가 줄어들고, Space charge 영역이 깊은 쪽으로 이동하는 것을 볼 수 있다. 1 MHz 대역에서는 도핑농도가 $1 \times 10^{15}/\text{cm}^3$ 정도이므로 본 CIGS 박막에 charged trap 농도가 너무 높음을 알 수 있다.

그리고 이는 K가 녹아 나와서 생긴 것이므로 보여지며 K가 Cu 자리에 들어가고 물로 녹아 내지 않으면 아무런 문제가 되지 않을 것으로 생각된다. 250도 KF 처리는 K가 Cu 자리에 들어가지 않았고 그 결과 녹아나지 않아서 도핑농도가 낮게 나오는 것 같다.

표면에 존재하는 K 농도를 줄이는 일환으로 표면을 물로 세척하여 CIGS 표면의 K를 제거한 후 태양전지를 제조하였다. Fig. 10과 Table 2는 CIGS 박막을 KF 처리 후 DI water 로 30초간 씻어 CIGS 표면에 존재하는 K를 없앤 후 만든 태양전지의 J-V curves 와 특성 parameter 이다. 500°C에서 KF 열처리 한 조건에서 가장 높은 효율을 보였으며, 온도가 낮아짐에 따라 효율 및 FF가 낮아지다가 250°C에서 다시 태양전지 특성 및 재결합 전류값 또한 향상되는 것을 보였다.

본 실험에서는 KF 처리에 의한 효율 향상을 볼 수 없었다. KF 열처리 및 DI water rinse 에 의한 Cd 이 V_{Cu} 에 들어감에 따라 태양전지 특성 향상에 대한 것도 결과는 부정적이었다. KF 처리로 세계 최고 효율을 스위스 EMPA 대학과 독일의 ZSW 연

구소 보고하였으므로 향후 매우 얇은 층의 KF 증착과 더 낮은 온도에서의 열처리 등 좀 더 체계적인 연구 및 분석이 필요함을 알 수 있었다.

4. Conclusions

본 연구에서는 CIGS 표면 개질을 위하여 KF 열처리 온도에 따른 CIGS 박막의 특성과 태양전지 특성을 연구하였다. Cu(In, Ga)₂Se₃ 적층전구체를 진공에서 500도 20분간 selenization 하여 CIGS 박막을 제조하였다. 이 박막을 500, 350, 300, 250°C에서 KF와 Se을 30초간 증착한 후 20분간 Se 분위기에서 열처리를 하였다.

미세구조에서는 350, 300°C 조건에서 표면에 작은 알갱이가 있었는데 태양전지 특성의 저항 성분에 악영향을 준 것으로 보인다. 250°C 경우에 표면에 작은 알갱이가 거의 보이지 않았다. CIGS 표면에 K가 존재하다 없어지는 깊이별 조성분포를 보였고, KF 열처리를 함으로써 열처리하지 않은 CIGS 박막과 비교하였을 때, 표면에 산소와 Ga의 분포가 상승하였다. Cu의 조성은 표면에서 거의 존재하지 않았다. KF 처리를 하지 않은 CIGS와 비교하였을 때, KF 처리 후 VBM이 낮아지는 긍정적인 것을 확인하였다. KF 처리에 의한 표면 개질로 효율 향상을 기대하였으나 직렬저항(R_s) 증가와 shunt 저항(R_{sh}) 감소로 효율이 크게 감소하였다. 추후 KF 공급량을 줄이는 연구가 필요하다.

DI water rinse 한 CIGS의 경우 K이 물에 용해되어 사라진 것을 보였고 CdS와의 경계에서 온도가 낮을수록 Cd의 CIGS 표면으로의 확산이 많이 되었다. 표면 K를 녹아 내고 대신에 Cd의 확산으로 인한 표면 V_{Cu} 의 도핑 효과를 보려고 하였지만 이 또한 태양전지 특성이 크게 감소하였다.

KF 열처리의 온도가 250°C일 때, 효율 및 재결합 전류가 향상되는 것을 보였다. 또한 도핑 농도가 표면에서 증가되는 것을 확인하였는데 본 실험에서 더 낮은 온도에서의 KF 열처리가 필요하다.

Acknowledgment

This work was supported by the Center for Inorganic Photovoltaic Materials (2014-001796) and by the Climate Change Research Hub of KAIST (N01150136), funded by the Korean Ministry of Science and Technology.

References

1. Y. M. Shin, C. S. Lee, D. H. Shin, H. S. Kwon, B. G. Park, B.

- T. Ahn, "Surface modification of CIGS film by annealing and its effect on the band structure and photovoltaic properties of CIGS solar cells", 15, 18-24 (2015).
2. T. Negami, N. Kohara, M. Nishitani, T. Wada and T. Hirao, *Appl. Phys. Lett.*, 67, 825 (1995).
 3. I. V. Bodnar, T. L. Kushner, V. Yu. Rud, Yu. V. Rud and M. V. Yakushev, *J. Appl. Spectroscopy*, 69(4), 602-605 (2002).
 4. J. H. Kim, Y. M. Shin, S. T. Kim, H. S. Kwon, B. T. Ahn, "Fabrication of wide-bandgap β -Cu(In,Ga)₃Se₅ thin films and their application to solar cells", *Current Photovoltaic Research*, 1, 38-43 (2013).
 5. D. Schmid, M. Ruckh, F. Grunwald, and H. W. Schock, *J. Appl. Phys.*, 73, 2902 (1993).
 6. H Xiao and W.A. Goddard III, *J Chem. Phys.*, 141, 094701 (2014).
 7. J. Eid, H. Liang, I. Gereige, S. Lee and J. Van Duren, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 23, 269-280 (2015).
 8. S. Marsillac, S. Dorn, R. Rocheleau and E. Miller, *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells*, 82, 42-52 (2004).
 9. A. Rockett, J.S. Britt, T. Gillespie, C. Marshall, M.M. Al Jassim, F. Hasoon, R. Matson and B. Basol, *Thin Solid Films*, 372, 212-217 (2000).
 10. D. W. Niles, K. Ramanathan, F. Hasoon and R. Noufi, B.J. Tielsch and J.E. Fulghum, *J. Vacuum Sci. Technol. A* 15, 3044 (1997).
 11. A. Laemmle, R. Wuerz and Michael Powalla, *P hys. Status Solidi RRL*, 7, No. 9, 631-634 (2013).
 12. A. Chirila, P. Reinhard, F. Pianezzi, P. Bloesch, A.R. Uhl, C. Fella, L. Kranz, D. Keller, C. Gretener, H. Hagedorfer, D. Jaeger, R. Erni, S. Nishiwaki, S. Buecheler and A.N. Tiwari, *Nature Materials*, 12, 1107-1111 (2013).
 13. G. S. Jung, D. H. Shin, S. H. Moon, H. S. Kwon, B. T. Ahn, *RSC Advances*, "Fabrication of a smooth, large-grained Cu(In,Ga)Se₂ thin film using a Cu/(In,Ga)₂Se₃ stacked precursor at low temperature for CIGS solar cells", 5, 7611-7618 (2015).
 14. T. Nakada, *Thin Solid Films* 361-362 (2000) 346-352.
 15. M.A. Contreras, M.J. Romero, B. To, F. Hasoon, R. Noufi, S. Ward and K. Ramanathan, *Thin Solid Films* 403 - 404 (2002) 204-211.
 16. J. Guillemoles, L. Kronik, D. Cahen, U. Rau, A. Jasenek and H.W. Schock, *J. Phys. Chem. B* 2000, 104, 4849-4862.
 17. M. Turcu, I.M. Kotschau, U. Rau, *J. Appl. Phys.*, 91(3), 1391, 2002.
 18. R. Scheer, H.W. Schock, *Chalcogenide Photovoltaics: Physics, Technologies, & Thin Film Device* (WILEY-VCH, 2011), 207.