

성장온도에 따른 Cu(In,Ga)Se₂ 박막 태양전지의 광전특성 분석

Photovoltaic Properties of Cu(In,Ga)Se₂ Thin Film Solar Cells Depending on Growth Temperature

김석기*, 이정철*, 강기환*, 윤경훈*, 송진수*, 박이준*, 한상옥**
(Seok-Ki Kim*, Jeong-Chul Lee*, Ki-Hwan Kang*, Kyung-Hoon Yoon*,
Jin-Soo Song*, I-Jun Park*, and Sang-Ok Han**)

Abstract

This study puts focus on the optimization of growth temperature of CIGS absorber layer which affects severely the performance of solar cells. The CIGS absorber layers were prepared by three-stage co-evaporation of metal elements in the order of In-Ga-Se, Cu-Se, and In-Ga-Se. The effect of the growth temperature of 1st stage was found not to be so important, and 350°C to be the lowest optimum temperature. In the case of growth temperature at 2nd/3rd stage, the optimum temperature was revealed to be 550°C. The XRD results of CIGS films showed a strong (112) preferred orientation and the Raman spectra of CIGS films showed only the A1 mode peak at 173cm⁻¹. Scanning electron microscopy results revealed very small grains at 2nd/3rd stage growth temperature of 480°C. At higher temperatures, the grain size increased together with a reduction in the number of the voids. The optimization of experimental parameters above mentioned, through the repeated fabrication and characterization of unit layers and devices, led to the highest conversion efficiency of 15.4% from CIGS-based thin film solar cell with a structure of Al/ZnO/CdS/CIGS/Mo/glass.

Key Words : Cu(In,Ga)Se₂, Thin film, Solar cell, Three-stage process

1. 서론

Cu(In,Ga)Se₂(CIGS) 화합물은 박막 태양전지로써 커다란 응용 잠재력을 갖고 있는 광흡수층 재료이다[1]. 이 물질은 직접천이형 반도체로 에너지 밴드갭(Eg)이 CuInSe₂(CIS)의 경우는 1.04eV이며, CuGaSe₂(CGS)는 1.68 eV로 Ga 함량의 조절을 통

해 Eg의 제어가 가능하다. 또한 광흡수계수가 높고(~10⁵cm⁻¹), 광열화가 거의 없는 특징을 가지고 있다. CIGS 박막을 광흡수층으로 하는 태양전지 구조는 Al/MgF₂/ZnO/CdS/CIGS/Mo/glass로 5개 이상의 단위 박막을 순차적으로 형성하며, 다양한 장비가 동원된다. 태양전지의 가장 주요 박막인 CIGS 광흡수층의 제조법으로는 다양한 기법이 시도되었으며, 그 중 10% 이상의 변환효율은 동시 증발(co-evaporation)을 이용한 3단계 공정법과 co-sputter한 후 셀렌화 공정에 의한 방법이다 [2,3]. 본 연구에서는 동시증발법을 이용하였으며, 고효율 CIGS 박막 태양전지용 기판으로는 soda-lime glass를 사용하였다. CIGS 박막의 성장

* : 한국에너지기술연구원 태양광발전연구팀
(대전광역시 유성구 장동 71-2,
Fax : 042-860-3739

Corresponding Author : skkim@kier.re.kr

** : 충남대학교 전기공학과
2002년 10월 1일 접수, 2002년 10월 29일 1차 심사완료,
2002년 12월 2일 최종 심사완료

온도가 기판의 연화점 영역인 500~600℃에서 제조되므로 온도의 상승과 하강시 기판의 변형이 발생될 수 있다. 따라서 성장온도를 기판의 strain point 이하로 낮추면, 상용화 및 실 공정에 적용시 생산 원가의 절감측면에서 유리하다. 그러나 CIGS 박막은 수 μm 의 두께에서 성장시킴으로 성장온도에 따라 결정립과 결정상 및 박막의 화학양론 조성비가 변화한다. 더욱이 낮은 성장 온도는 결정립의 크기를 감소시켜 박막의 특성을 저하시킬 수 있으므로 성장온도의 최적화는 공정 상에서 매우 중요하다. 본 논문에서는 단계별 성장온도의 변화에 따른 특성분석과 결정립이 크고 화학양론 조성비를 갖는 CIGS 박막의 최적 성장조건을 도출과 이를 이용한 태양전지의 광변환효율의 변화를 고찰하였다.

2. 실험 방법

CIGS 박막제조에 사용된 co-evaporation 장비는 PBN 용기, 탄탈륨(Tantalum) 열선으로 구성된 effusion cell, 기판가열용 히터 및 제어장치등으로 구성된다. 기판 가열은 약 800℃까지 온도상승이 가능한 할로겐 진구를 이용하였다. 두께의 균일성 향상을 위해 15 rpm의 속도로 기판을 회전시켰다. CIGS 박막 제조용 재료는 구리(Cu), 인듐(In), 갈륨(Ga), 셀레늄(Se)으로 5N의 순도를 갖는 3mm 알갱이 형태이다. 각 원소의 증발은 가스분출이 적은 PBN (Pyrolytic Boron Nitride) 용기와 탄탈륨 열선으로 구성된 effusion cell이 사용되었고, 조성비는 effusion cell 온도변화를 통해서 제어하였다.

CIGS 박막은 그림1과 같은 3단 공정(three-stage process)으로 제조되었으며, 1단계에 In, Ga 및 Se 을 증착하고, 2단계에서 Cu와 Se을 증착하여 Cu 과잉의 CIGS 박막을 제조하였다. 3단계에서 다시 In, Ga 및 Se을 재증발시켜 CIGS 박막을 제조하였다. CdS 박막은 CBD(chemical bath deposition) 법을 이용하였으며, 그 위에 전면전극인 ZnO 막은 RF 스퍼터링법, Al 전극은 E-beam 장비로 증착하였다. CIGS 박막의 1단계 성장온도는 2,3단계 성장온도를 550℃로 고정하고 300℃, 350℃ 및 400℃에서 각각 수행되었다. 2,3단계 성장온도는 1단계의 성장온도를 350℃로 고정하고, 480℃, 550℃, 580℃로 각각 변화시켰다. 태양전지의 구조는 Al/ZnO/CdS/CIGS/Mo/glass이며, 광 변환효율은 AM 1.5, 100mW/cm² 기준전지로 광도를 보정한 후 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 1단계 성장 온도 변화

그림 2는 1단계 성장온도에 따른 CIGS 박막의 XRD 패턴이다. 모든 성장온도에서 황동광 결정상인 (112) 우선 배향성 피크이외에 (103), (211), (220/204) 및 (116/312)를 가졌다. (112) 우선 배향성 피크를 비교하면, 300℃에서 제조된 박막은 상대적으로 350℃ 이상에서는 제조된 박막에 비해 결정성이 낮다. 이와 같이 성장온도의 증가는 박막 내부의 결함을 감소시켜 결정성을 개선시키기 때문이다. 반가폭(Full Width at Half-Maximum)은 300℃에서 0.368, 400℃에서 0.162 감소하였으며,

그림 1. 동시증발법에 의한 3단계 열이력 곡선.
Fig. 1. Schematic profiles of the three-stage process.

그림 2. 1단계 성장온도에 따른 XRD 패턴.
Fig. 2. XRD patterns depending on 1st-stage growth temperature.

결정성의 증가와 일치하였다.

그림 3은 1단계 성장온도에 따른 CIGS 박막의 SEM사진이다. 표면미세구조는 성장온도가 증가함에 따라 평탄하면서 결정립이 크고 치밀한 형상을 보였다. 단면미세구조의 경우 300°C에서 형성된 CIGS 박막은 CIGS/Mo 접촉면에 약 0.5 μ m 내외의 미세한 수평 결정립이 관찰되었다. 이러한 이중층(bilayer) 구조의 박막은 캐리어 이동을 방해하고 재결합 중심의 트랩으로 작용하여 태양전지의 광전특성을 저하시킬 것으로 분석된다. 350°C 이상의 성장온도에서는 결정립이 증가하고, 이중층 미세결정은 관찰되지 않았다. 이러한 결과는 박막 성장시 기판온도의 상승으로 원자간 상호작용이 촉진되어 결정립 크기가 증가되었기 때문이다.

그림 4는 1단계 성장온도에 따른 CIGS 박막의 광투과도를 나타낸 것이다. 성장온도에 따라 광투과도와 흡수단 영역에서의 에너지 밴드갭의 변화가 없음을 알 수 있다. 이는 1단계 성장온도가 CIGS 박막의 화학양론 조성비에 영향을 주지 않았으며, EDX 조성분석으로 확인되었다.

그림 5에는 1단계 성장온도에 따른 CIGS 박막 태양전지의 특성을 보였다. 개방전압(V_{oc}), 단락전류밀도(J_{sc}) 및 충전율(FF) 및 변환효율(η)의 차이

는 크지 않다. 그러나 300°C에서 V_{oc} 와 FF가 약간 감소하였으며, 이는 위에서 설명된바와 같이 Mo 이면전극과 CIGS 박막 계면에 형성된 미세 결정립의 존재로 캐리어 이동이 억제되었기 때문으로 분석된다.

그림 4. 1단계 성장온도에 따른 광투과도.

Fig. 4. Transmittance spectra depending on the 1st-stage growth temperature.

그림 3. 1단계 성장온도에 따른 SEM 사진.

Fig. 3. SEM photographs depending on the 1st-stage growth temperature.

그림 5. 1단계 성장온도에 따른 광전특성.

Fig. 5. Photovoltaic properties depending on the 1st-stage growth temperature.

3.2 2,3단계 성장 온도변화

그림 6은 2,3단계 성장온도에 따른 CIGS 박막의 SEM 사진이다. 표면미세구조는 성장온도가 480℃인 경우 0.5μm이하의 미세 결정과 pin hole과 같은 결정 결함이 관찰된다. 550℃에서는 약 2μm 정도의 평탄하고 치밀한 결정립을 형성하였으며, 이는 523℃이상에서 액상 소결하는 Cu₂Se의 함량 증가로 표면에서 흡수된 원자간의 상호작용이 활발히 촉진되었기 때문이다[4].

그러나 580℃에서는 박막 표면에는 액상 소결상태이면서 pin hole등을 볼 수 있으며, 이는 성장온

도의 증가로 CIGS 박막내의 In-Se의 급격한 소실로 과잉의 Cu-Se 화합물이 표면에 형성되었기 때문으로 분석된다. 표 1에 타타낸 조성분석 결과로 알 수 있다.

그림 7은 2,3단계 성장온도에 따른 CIGS 박막의 XRD 패턴이다. CIGS 박막의 기본 피크인 (112), (103), (220.204), (312.316), (400,008), (332,116) 등의 피크가 관측되었다. (112) 피크는 2θ = 26.7° 에서 최대 강도를 보였으며, 이는 제조된 박막이 황동광(chalcopyrite) 결정구조로 이루어져 있음을 의미한다[2]. 또한 성장온도에 따른 피

그림 6. 2,3단계 기판온도에 따른 SEM 사진.

Fig. 6. SEM photographs depending on the 2nd/3rd-stage growth temperature.

표 1. 2,3단계 성장온도에 대한 조성비.

Table 1. Composition ratios vs. the 2nd/3rd-stage growth temperature.

Growth Temp.(℃)	Composition(atomic%)				Ratios
	Cu	In	Ga	Se	Cu/(In+Ga)
480	23.11	20.52	6.22	50.15	0.87
550	25.01	19.28	6.17	49.54	0.98
580	26.21	18.49	6.55	48.74	1.05

그림 7. 2, 3단계 성장온도에 따른 XRD 패턴.

Fig. 7. XRD patterns depending on the 2nd/3rd-stage growth temperature.

그림 8. 2,3단계 기판온도에 따른 반가폭.

Fig. 8. FWHM depending on the 2nd/3rd-stage growth temperature.

크의 강도와 폭의 변화는 결정성의 차이에 의한 것으로 SEM 형상으로 확인된다. 성장온도가 480°C인 경우 In-Se 결정피크를 보였으나, 500°C 이상에서는 사라졌다.

그림 8은 2,3단계 성장온도에 따른 (112)면의 반가폭(FWHM)을 보였다. 성장온도의 증가로 인한 반가폭의 감소는 박막내 격자부정합의 줄여주어 결정성을 향상시켰음을 의미한다[5].

그림 9는 2,3단계 성장온도에 따른 CIGS 박막의 Raman 분석 결과이다. 성장온도에 무관하게 CIGS 박막의 Raman 스펙트럼은 173cm^{-1} 부근에서 보이는데, 이는 A1 모드의 격자 진동(lattice vibration)과 관계되는 피크로서, 이 모드의 존재여부로 황동광 결정상을 갖음을 알 수 있다. 580°C의 성장온도에서 보이는 258cm^{-1} 근처의 피크는 Cu 과잉 박막에 의한 Cu-Se 화합물에 해당되는 피크이다[6].

그림 10은 2,3단계 성장온도에 따른 CIGS 박막의 전기비저항이다. 박막내부의 조성이 Cu 과잉일 때는 억셉터로 작용하여 감소하며, In 과잉이면 도너로 역할을 하여 증가하게 된다. 정공농도는 성장온도에 커다란 영향을 받으며, 적정 정공 농도는 10^{16}cm^{-3} 정도로 보고되고 있다[7]. 본 실험에서 제조된 박막의 정공농도는 550°C에서 10^{15}cm^{-3} 이상이었고, 580°C에서는 10^{20}cm^{-3} 정도로 급격히 증가하

10 $-100\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 정도로 성장온도에 따른 전기비저항은 정공농도의 변화에 커다란 영향을 받았다.

그림 11은 2,3단계 성장온도에 따른 광투과도이다. 모든 온도에서 광투과도는 약 80% 범위이며, 성장온도의 증가로 900 ~ 950 nm 파장범위에서 가파른 흡수단을 관찰되고, 단파장쪽으로 흡수단이 이동하였다. 이는 CIGS 박막의 구성성분인 In-Se의 소실로 상대적으로 표면에 Ga-Se 이원화합물이 축적되어 에너지 밴드갭이 증가한 것으로 분석된다.

그림 9. 2,3단계 성장온도에 따른 라만 피크.

Fig. 9. Raman peaks depending on the 2nd/3rd-stage growth temperature.

였다. 이와 같이 성장온도의 증가로 인한 정공농도의 증가는 앞에서 설명된 바와 같이 In-Se의 소실로 Cu_{In} , In 빈자리의 지배를 받아 표면에 Cu-Se 이차상이 형성되었기 때문으로 분석된다. 이동도는

그림 10. 2,3단계 성장온도에 따른 전기비저항.

Fig. 10. Resistivity depending on the 2nd/3rd-stage growth temperature.

그림 11. 2,3단계 성장온도에 따른 광투과도.

Fig. 11. Transmittance spectra depending on the 2nd/3rd-stage growth temperature.

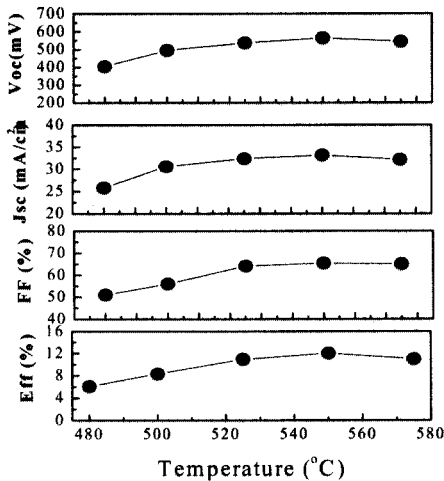


그림 12. 2,3단계 성장온도에 따른 전지 특성.
 Fig. 12. Photovoltaic properties depending on the 2nd/3rd-stage growth temperature.

그림 12는 2,3단계 성장온도에 따른 태양전지의 특성이다. 성장온도의 증가로 Voc, Jsc, FF 등의 증가로 변환효율이 증가하였다. 성장온도의 증가로 인한 변환효율 향상은 CIGS 박막의 결정성과 결정립의 크기가 개선되었기 때문이다. 580 °C의 성장온도에서는 결정성이 양호함에도 약간의 변환효율의 감소가 나타났다. 이는 SEM 사진에서 보였듯이 In-Se 소실로 인해 표면에 형성된 Cu-Se 상의 형성으로 계면특성이 악화되었기 때문이다. Voc는 정공농도가 높은 경우 소수캐리어인 전자농도를 감소시키고, 정공농도가 작은 경우는 박막의 전기비저항 증가시켜 생성된 전자의 포집을 방해함으로 태양전지 성능을 떨어뜨린다. 고효율 박막 태양전지의 제조를 위한 성장온도 최적화로 결정립의 크기 개선, 계면 결합밀도의 감소 등과 같은 계면 안정화 공정의 설정이 요구된다.

4. 결론

본 논문에서는 동시증발법에 의한 3단계 공정으로 CIGS 박막을 제조하였으며, 성장온도에 따른 특성분석을 하였다. 단계별로 1단계 성장온도보다 2,3단계의 성장온도가 주로 박막의 특성에 영향을 미쳤으며, 특히 결정립의 크기와 결정상 및 화학양론 조성비 변화에 직접적인 영향을 주었다. 모든

CIGS 박막에서 황동광 구조의 (112) 우선 배향성을 보였다. 성장온도의 증가는 CIGS 박막의 구성 원소인 In-Se 이원화합물의 소실 증가로 표면에 Cu-Se의 이차상이 생성하여 변환효율의 감소를 초래하였다. 고효율 박막 태양전지의 제조를 위한 단계별 최적 성장온도는 1단계와 2,3단계가 각각 350°C, 550°C이었다. 광 변환효율은 15.4%를 달성하였으며, 이때 면적 0.21 cm², 개방전압 600mV, 단락전류밀도 36mA/cm² 및 충실도는 71%이었다.

참고 문헌

- [1] 윤경훈, "CuInSe₂ 박막 태양전지 개발 현황", 한국전기전자재료학회지, 11권, 9호, p. 43, 1998.
- [2] S. K. Kim, J. C. Lee, K. W. Kang, K. H. Yoon, J. Song, I. J. Park, and S. O. Han, "Photovoltaic properties of solar cells with deposition temperature of Cu(In,Ga)Se₂ films", Proc. 2002 Summer Conf. KIEEME, p. 330, 2002.
- [3] M. Nishitani, T. Negami, M. Ikeda, N. Kohara, T. Terauchi, T. Wada, and T. Hirao, "Photovoltaic properties of Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cell fabricated by coevaporation process", Proc. 1st World Conf. on Photovoltaic Energy, p. 222, 1994.
- [4] S. K. Kim, J. C. Lee, K. W. Kang, K. H. Yoon, J. Song, I. J. Park, and S. O. Han, "Characterization of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with Se evaporation conditions", Proc. 2002 Summer Conf. KIEEME, p. 383, 2002.
- [5] R. Noufi, R. Axton, D. Cahen, and S. K. Deb, "CdS/CuInSe₂ hetero-junction cell research", Proc. 17th IEEE Photovoltaic Specialists Conf., p. 927, 1984.
- [6] M. Casteleyn, "Growth studies of CuInSe₂ using Cu-Se flux", Proc. 24th IEEE Photovoltaic Specialists Conf., p. 230, 1994.
- [7] R. Herberholz, V. Nadenau, U. Ruhle, C. Koble, H. W. Schock, and B. Dimmler, "Prospects of wide-gap chalcopyrites for thin film photovoltaic modules", Solar Energy materials and solar cells, Vol. 49, p. 227, 1997.