

CIGS 박막 태양전지의 광흡수층과 Sodium과의 상관특성 분석

김석기, 이정철, 감기환, 윤경훈, 박이준, 송진수, 한상욱*
한국에너지기술연구소, 충남대학교 전기공학과

Correlation Properties between Absorber Layer of Cu(InGa)Se₂ Thin Films and Sodium

S. K. Kim*, J. C. Lee, K. H. Kang, K. H. Yoon, J. Song, S. O. Han*
Korea Institute of Energy Research, **Chungnam National University

ABSTRACT

The effect of Na on the structural and electrical properties of CIGS films were studied and their effects on the CIGS/Mo thin film solar cells were investigated. Soda-lime glass and Corning glass were used as substrates to compare the effect of Na diffusion into CIGS film. The resistivity of CIGS films was not changed in the Cu-poor region due to diffusion of Na from soda-lime glass but was mainly determined by the surface resistivity controlled by excess Na.

1. 서론

CuInSe₂ 박막은 직접전이형 반도체로써 에너지밴드갭이 1.04eV로 넓고 광특성이 우수하다. 또한 열적으로 안정하여 열경화현상이 크게 나타나지 않는다. 그러므로 CdS와의 이종접합 태양전지구조에서 광흡수층 물질로 광범위하게 연구되고 있다. 또한 기존의 Si계 태양전지가 상용전원과의 가격경쟁력의 한계점을 갖고 있어 이를 극복하기 위한 대체형 박막 태양전지의 물질로 CIS계 광흡수층 물질을 이용한 박막형 태양전지가 선진국인 미국, 일본등을 중심으로 집중적인 연구개발이 이루어지고 있다[1].

또한 최근 보고에 의하면 Cu(InGa)Se₂ 박막 태양전지의 기판으로 가격이 저렴하면서 대면적의 태양전지 제조를 위해서 Na가 함유된 sodalime glass가 주로 사용되고 있다. 그 이유는 sodalime glass내에 함유된 Na이 태양전지의 형성시 가장 중요한 요소인 minority carrier lifetime의 향상과 diffusion length의 증가를 가져오고, 박막의 전기적특성을 향상시킨다고 보고 하고 있다.

본 연구에서는 광흡수층 박막인 Cu(InGa)Se₂ 박막을 three-stage process 방법으로 제조하여, 기판에 따른 전기·광학특성

및 조성분포를 관찰하고, 특히, 기판에 함유되어 있는 Na가 CIGS박막의 특성에 미치는 영향을 고찰하고자 한다.

2. 실험방법 및 측정

기판으로는 5x5cm²의 Corning glass와 sodalime glass을 사용하였다. 본 연구에 사용된 광흡수층의 제조방법은 1단계에서 In, Ga과 Se을 증착하고, 온도를 상승시킨후 2단계에서 Cu와 Se을 증착하고 마지막으로 3단계에서 In, Ga과 Se을 증착하여 최종적으로Cu(InGa)Se₂ 박막을 제조하는 three-stage process방법을 이용하였다.

박막의 미세형상과 결정구조는 각각 SEM과 XRD를 사용하였다. 박막의 전기적 특성은 Van der Pauw법을 이용하였으며, 광투과도는 UV 3101PC를 사용하여 300~2000nm영역에서 측정하였다. 박막의 조성분포는 XPS와 SIMS를 이용하여 depth profile에 따른 농도분포를 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

Ga/(In+Ga)의 비를 0.5정도로 고정시키고 Cu/(In+Ga)비의 변화에 따른 CIGS박막의 표면 및 단면사진을 그림 1에 나타내었다. 이 결과 Cu-rich로 진행함에 따라 CIGS박막은 큰 결정립을 가지며 표면에도 결정립사이에서 커다란 void를 보이고 있다. 그러나, III족원소가 많은 Cu-poor인 CIGS 박막은 작은 결정립을 갖고 표면을 치밀하게 덮어주는 형상을 보여주고 있다.

그림 2는 Cu/(In+Ga)비의 변화에 따른 광투과율을 보여주고 있다. CIS와 같이 Cu양이 감소함에 따라 장파장에서의 광투과도가 증가함을 알 수 있다. 또한, Cu양이 감소함에 따라 박막의 에너지 밴드갭이 증가를 보인다. 이는 CIS의 경우와 같이 OVC상이 형성되어 증가한 것으로 판단된다

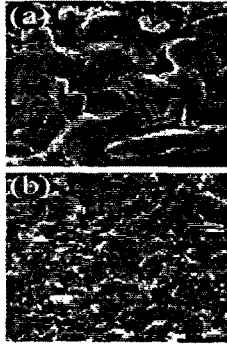


Fig. 1 SEM morphologies of CIGS films at various Cu/(In+Ga) ratio, (a) 1.16, (b) 0.77.

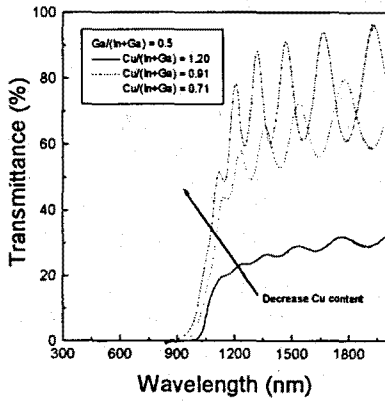


Fig. 2. Transmittance of CIGS films at various Cu/(In+Ga) ratio.

기판의 영향을 확인하고자 sodalime glass와 Corning glass에 증착하여 관찰하였다. 그림 3은 Cu/(In+Ga)비에 따른 전기비저항값의 변화를 나타낸 것이다. 이 결과 Corning glass에서는 Cu함량의 감소함에 따라 Cu_2Se 와 같은 2차상의 발생이 억제됨으로 인해 제조된 박막의 전기비저항값이 증가하는 것으로 사료된다.

그러나, sodalime glass를 사용한 경우는 Cu/(In+Ga)비의 변화에 관계없이 $10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 이하로 낮은 전기비저항값을 보였다.

또한 Sodium의 함량을 거의 함유하고 있지 않은 Corning glass에 증착된 박막의 경우 Cu-poor 영역에서 낮은 전하농도를 나타내었으나, Sodium이 함유된 Soda Lime glass에 제조된 경우 전기비저항의 결과에서 나타내는 경향과 유사한 형태의 전하농도 분포 형태를 확인하는 것이 가능하였다.

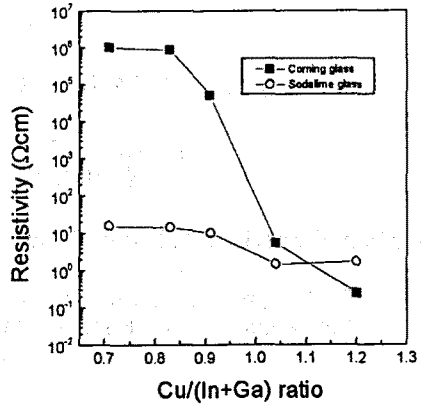


Fig. 3 Resistivity of CIGS films as a function of Cu/(In+Ga) ratio.

이와같이 기판에 따른 전기적 특성의 변화원인을 확인하기 위하여 Na원소의 SIMS depth profile을 측정하여 그림 4에 나타내었다. 모든 CIGS박막에서 표면에 Na원소가 축적되는 것을 확인할 수 있으며, Cu/(In+Ga)의 비가 1.21일 때보다 Cu-poor의 조건인 0.91일 때 더 축적이 많이 일어남을 알 수 있었다. 이는 Na의 확산 경로가 결정립계를 통하여 일어난다는 보고결과와 일치함을 보였다. [2].

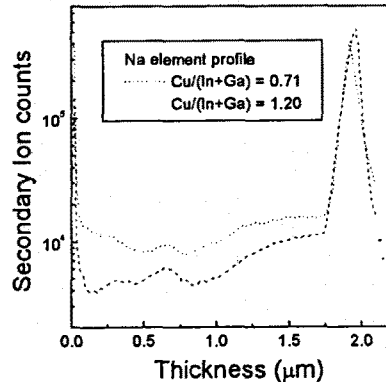


Fig. 4 SIMS depth profile of Na element at various

표면에 축적되는 Na을 확인하기 위하여 XPS depth profile을 그림 5에 나타내었다. 그림에서와 같이 Cu/(In+Ga)의 함량이 0.91에서 높은 Na농도를 보여주고 있으며, Cu-rich에서 가장 낮은 농도를 보여주고 있다. 이는 기존에 보고된 결과와 일치하고 있다. 또한, Na의 축적은 표면의 국소부분에서만 이루어짐을 알 수 있다. 그림 6은 기판과 Cu/(In+Ga)비에 따른 XRD 회절 패턴을 보여주고 있다. Cu-rich와 Cu-poor의 CIGS박막은 낮은 강도를 가지나, 조성비가 거의 일치하는 CIGS는 높은 강도를 보여주고 있다.

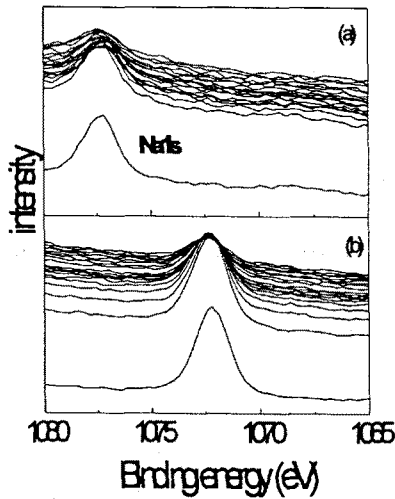


Fig. 5 Na1s core level spectra along the sputter depth in the CIGS film at various Cu/(In+Ga) ratio. (a) 1.2, (b) 0.71

이는 Cu-poor인 경우 결정립의 크기가 작고 Cu-rich인 경우는 결정립은 크나 박막내의 결합 원인으로 사료된다. 또한 Cu/(In+Ga)비가 0.9인 경우 sodalime glass에 증착시 (112) peak의 강도가 (220)에 비하여 상대적으로 증가함을 알 수 있다. 이는 sodium이 (112) 우선 배향성을 향상시킨다는 보고와 일치하고 있다[4]

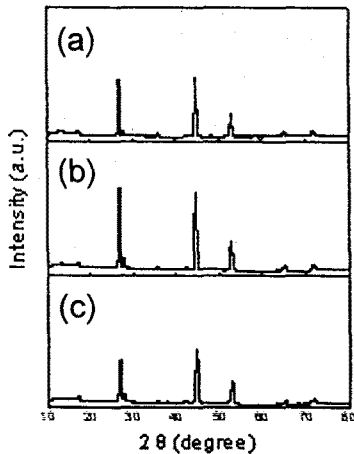


Fig. 6 XRD patterns of CIGS films at various Cu/(In+Ga) ratio. (a) 1.2, (b) 0.91, (c) 0.71

4. 결론

Sodalime glass의 경우 Na에 의한 Cu₂Se의 형성 억제로 전기비저항과 전하의 농도의 변화가 크게 나타나지 않았다. 또한 박막 표면의

결정립계에서의 Na가 축적됨을 확인 하였다. Soda Lime glass의 경우 Cu/(In+Ga)의 비가 0.91에서 Na에 의해 (112) 피크의 우선배향성을 향상됨을 확인하였다. 결국 Corning glass보다 기판에 Na를 함유하고 있는 sodalime glass위에 Cu(InGa)Se₂ 박막의 광흡수층을 제조하는 경우 전기적특성의 개선된 결과가 얻어질 것으로 판단된다.

■ 참고문헌

- [1]. K. W. Mitchell, C. Eberspacher, J. Ermer and D. Pier, Proc. 20th IEEE Photovoltaic Specialists' Conference, (1989) pp.1384.
- [2]. M. Ruckh, D. Schmid, M. Kaiser, R. Schaffler, T. Walter, and H. W. Schock, 1st WCPEC, Hawaii, USA, 1994, pp.156.
- [3]. D. Schmid, M. Ruckh, H. W. Schock, Solar Energy Materials and Solar Cells, 41/42 (1996) pp.281-294
- [4]. M. Bodegard, J. Hedstrom, K. Granath, A. Rockett, and L. Stolt, 13th EC PVSEC, 1995, Nice, France, pp.2080.