

Cu(InGa)Se₂ 박막의 성장온도에 따른 태양전지의 광전특성 분석

Photovoltaic Properties of Solar Cells with Deposition Temperature of Cu(InGa)Se₂ Films

김석기*, 이정철*, 강기환*, 윤경훈*, 박이준*, 송진수*, 한상옥**
(S. K. Kim, J. C. Lee*, K. H. Kang*, K. H. Yoon*, I. J. Park*, J. S. Song*, S. O. Han**)

Abstract

The substrate temperature is an important parameter in thin film deposition process. In this paper the effects of the substrate temperature on the properties of CuIn_{0.75}Ga_{0.25}Se₂ (CIGS) thin films are reported. Structure, surface morphology and optical properties of CIGS thin films deposited at various substrate temperatures have been investigated using a number of analysis techniques. X-ray diffraction (XRD) analysis shows that CIGS films exhibit a strong <112> preferred orientation. As expected, at higher substrate temperatures the films displayed a higher degree of crystallinity. The <112> peak was also enhanced and other CIGS peaks appeared simultaneously. These results were supported by experimental work using Raman spectroscopy. The Raman spectra of the as-grown CIGS thin films show only the A₁ mode peak. The intensity of this peak was enhanced at higher deposition temperatures. Scanning electron microscopy (SEM) results revealed very small grains in films fabricated at 480°C substrate temperature. When the substrate temperature was increased the average grain size also increased together with a reduction in the number and size of the voids. The deposition temperature also had a significant influence on the transmission spectra.

Key Words : Substrate temperature, FWHM, Solar cells

1. 서 론

일반적으로 모든 물질의 결정성은 재결정화(recrystalline)와 관련성을 가지고 있으며, 특히 수 μm 정도의 박막의 경우는 성장 온도조건에 따라 결정립의 크기와 결정구조 등이 민감하게 반응하고, 제조된 박막의 화학양론적 조성비에도 상당한 영향을 미치게 된다. 따라서 상업화 및 생산공정에서 최적의 성장온도의 설정은 매우 중요한 의미를

갖게 된다[1]. 하지만 성장 기판온도를 낮추게 되면 공정상 경제적인 측면도 있으나, 박막의 경우는 결정립의 크기를 감소시켜 물질의 특성을 저하시킬 가능성도 배제할 수 없다. 따라서 본 장에서는 각 단계별 기판온도의 선정 및 특성 해석을 통해 커다란 결정립의 형성과 화학양론 최적 조성비를 갖는 박막의 제조가 가능한 최적의 기판온도를 설정하고자 하였다.

2. 실험 방법

박막 제조시 사용된 원재료는 구리(Cu), 인듐(In), 갈륨(Ga), 셀레늄(Se)으로 99.999%의 순도를 갖는 Cerac사 제품으로 3mm shot 형태이다. 각 원소의 증발은 급격한 온도상승이나 온도하강에

* : 한국에너지기술연구원
(대전시 유성구 장동 71-2)
Fax: 042-860-3739
E-mail : skkim@kier.re.kr
** : 충남대학교

견디며 outgasing이 적은 PBN crucible과 탄탈륨 (Tantalum) 열선으로 구성된 effusion cell이 사용되었고, 각 원소의 조성비는 각각의 effusion cell의 온도변화를 통해서 제어하였다. 박막제조는 3단계 공정(three-stage process)으로 제조되었으며, 1단계는 기판온도를 350°C까지 상승시킨 후 In, Ga 및 Se을 증착하고, 2단계에서는 Cu와 Se을 증착하여 결정립이 커다란 Cu(InGa)Se₂ 박막을 제조한다. 마지막 3단계에서 In, Ga 및 Se을 재증발시켜 조성비에 따른 Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ 박막을 제조하는 방법이다. 이때 3단계의 기판온도를 480, 550, 580 °C로 변화시켰을 경우의 특성변화를 고찰하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 기판온도에 따른 CIGS 박막의 표면 및 단면 미세형상을 나타낸 것이다. 표면형상의 경우 기판온도가 증가함에 따라 결정립의 크기가 개선되었다. 480°C의 낮은 기판온도에서는 0.5µm 이하의 미세한 결정립과 pin hole과 같은 많은 보이드를 포함하고 있다. 기판온도가 증가함에 따라 결정립의 크기가 증가하며, 550°C의 표면형상은 평탄

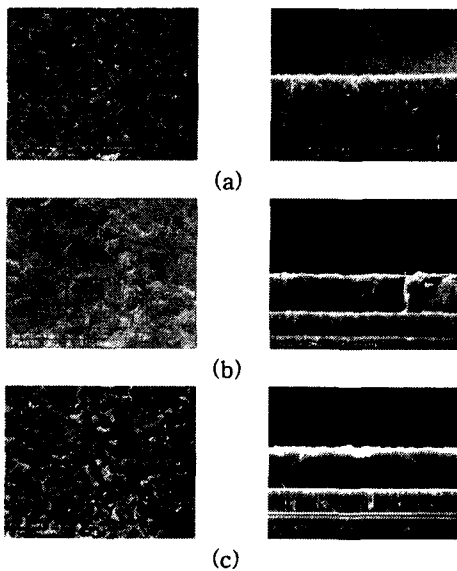


그림 1. 기판온도에 따른 미세구조 변화
Fig. 1. SEM morphology of CIGS films with substrate temperature (a) 480°C, (b) 550°C, (c) 580°C

하고 단단한 미세구조와 약 2µm 정도의 커다란 결정립을 형성하였다. 이는 523°C 이상에서 액상으로 존재하는 Cu₂Se의 함량 증가로 표면에서 흡수된 원자간의 상호작용이 활발히 촉진되었기 때문이다 [2]. 그러나 580°C에서는 박막 표면에는 Cu₂Se가 다량 분포하였으며, 이러한 박막을 태양전지의 광흡수층으로 응용할 경우 계면 접합특성을 악화시켜 누설전류의 증가요인으로 작용할 것으로 판단된다.

그림 2는 기판온도에 따른 CIGS 박막의 결정상의 변화를 보여주고 있다. CIGS 박막의 기본 피크인 (112), (103), (220,204), (312,316), (400,008), (332,116) 등의 피크가 관측되었다. (112) 우선 방향성 피크가 2θ = 26.7° 부근에서 최대 강도를 보였으며, 이는 모든 박막이 chalcopyrite 구조를 가지고 있음을 의미한다[2]. 또한 피크의 강도는 결정성의 척도로 이용되는데, 낮은 기판온도에서 형성된 박막은 피크의 강도가 낮고 결정 폭이 넓으며, 온도의 증가로 피크의 강도증가와 결정 폭이 감소하였다. 이는 기판온도가 결정성의 변화에 영향을 미치는 것으로 SEM 형상으로 알 수 있다. 또한 480°C의 기판온도에서 In-Se의 피크를 보였으며, 기판온도 500°C 이상에서는 In-Se 결정상은 사라졌다.

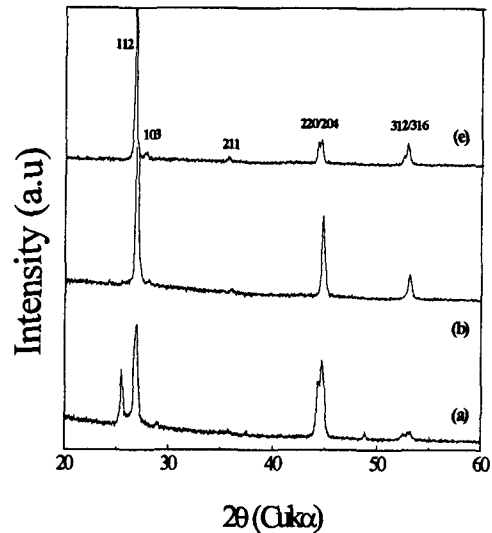


그림 2 기판온도에 따른 X-선 회절패턴
Fig. 2. (112) plane of CIGS films with substrate temperature (a) 480°C, (b) 550°C, (c) 580°C

그림 3은 기판온도에 따른 (112)면의 반가폭(FWHM)과 2θ 값의 변화를 나타낸 것이다. 기판온도의 증가에 따라 반가폭이 감소하였다. 이와 같이 온도증가로 인한 반가폭의 감소는 박막내 격자 부정합(lattice Mismatch)의 줄여주어 결정성을 향상시켰음을 의미한다[2]. 또한 기판온도의 증가에 따라 (112) 우선 방향성 피크의 낮은 회절각도로 이동하였는데, 이는 압축력에서 인장력으로 전이를 의미한다. 또한 기판온도의 증가로 (112)/(220)면의 회절피크의 강도가 커졌다.

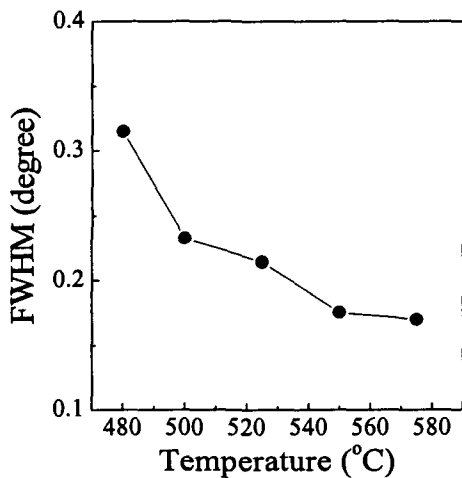


그림 3 기판온도에 따른 반가폭 변화
Fig. 3. Full Width at Half-maximum of (112) plane with substrate temperatures

그림 4는 기판온도에 따른 CIGS 박막의 Raman spectroscopy 분석 결과를 나타낸 것이다. 모든 시료에서 173cm^{-1} 에서 single peak이 관찰되었다. 이는 A1 mode의 격자 진동(lattice vibration)과 관계되고, 이 모드의 존재여부로 chalcopyrite 화합물 구조의 생성여부를 판단한다. Cu 과잉인 박막에서는 258cm^{-1} 근처에서 또 다른 피크가 형성되며, 이 피크는 Cu-Se 화합물에 의한 특성피크 라고 알려져 있다[3]. X-선 회절무늬나 미세 형상에서 확인되었듯이 이 영역에서는 Cu_2Se 이차상이 존재하는데, 이로 인해 생성된 Raman 피크라 할 수 있다. 그 외의 넓은 영역의 조성에서 단일 CIGS chalcopyrite 결정상에 의한 A1 peak 만이 보였다.

그림 5는 기판온도에 따른 CIGS 박막의 전기비저항을 나타낸 것이다. CIGS와 같은 화합물 반도체의 전기비저항은 박막내부의 조성비와 결정립

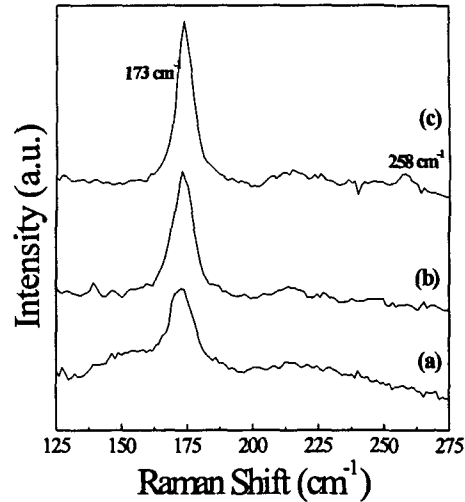


그림 4. 기판온도에 따른 라만피크 변화
Fig. 4. Raman spectroscopy of CIGS films with substrate temperatures (a) 480°C, (b) 550°C, (c) 580°C

의 크기에 의존한다. Cu-rich 박막은 acceptor로 작용하여 전기비저항을 감소시키고, In-rich인 경우는 donor로 작용하여 전기비저항을 증가시키게 된다. 따라서 기판온도의 증가는 In-Se 소실을 초래함으로써 Cu-rich 박막을 형성되게 되며, 이는 결정성과 결정립의 크기를 개선시켜 전기비저항이 감소시키게 된다. CIGS 박막의 hole농도는 기판온도에 커다란 영향을 받는 것으로 보고되고 있으며, 고효율 CIGS 태양전지에 적절한 hole 농도는 10^{16}cm^{-3} 정도로 보고되고 있다[4]. 기판온도가 증가함에 따라 hole 농도는 증가하였으며, 이동도는 감소하였다. 500°C 이상의 기판온도에서 정공농도가 10^{15}cm^{-3} 이상이 일어났다. 그러나 580°C에서는 hole 농도의 급격한 증가를 보였으며, 이는 In-Se의 소실에 의한 것으로 결국 acceptor로 작용할 수 있는 Cu_{In} , In-vacancy의 지배를 받아 표면에 Cu_2Se 상이 형성됨으로서 이동도의 감소를 보인 것으로 판단된다. 그러나 이동도의 변화가 $10\text{--}100\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 범위로 hole 농도의 변화 폭보다 크지 않기 때문에 기판온도에 따른 전기비저항의 변화는 hole 농도에 지배적인 영향을 받는다 할 수 있다.

그림 6은 기판온도에 따른 태양전지의 광전변수를 나타낸 것이다. 기판온도의 증가는 결정성과 결정립의 크기를 개선시키며, 이는 박막내부의 보이 드등과 같은 이물질을 감소시킴으로 광전특성의

향상을 보였다. 고효율 태양전지의 제조를 위해서는 결정립의 크기 개선과 계면에서의 결함밀도의 감소를 위한 계면 안정화 공정이 반드시 요구된다

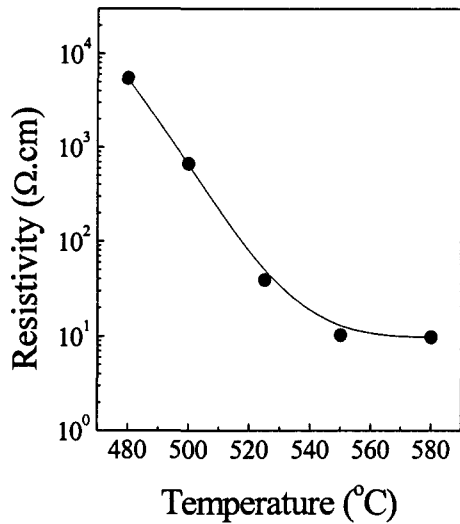


그림 5. 기판온도에 따른 전기비저항 변화
Fig. 5. Resistivity of CIGS films with substrate temperature

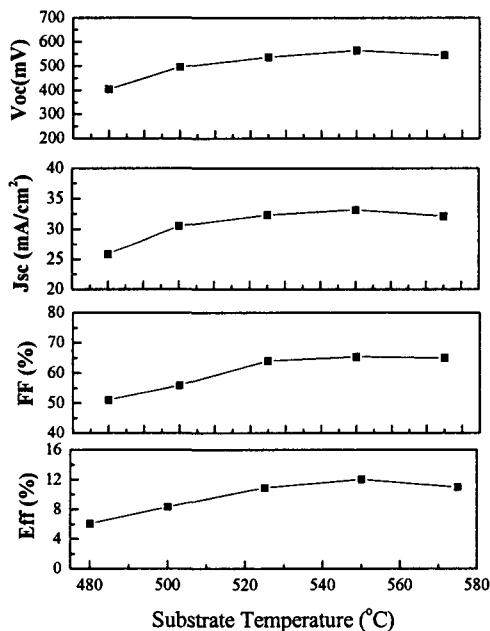


그림 6. 기판온도에 따른 태양전지 특성
Fig. 6. Cell parameters of CIGS solar cell with the substrate temperature

4. 결 론.

지금까지의 실험결과로 기판온도의 증가로 인한 결정성과 결정립의 크기가 증가하였다. 하지만 기판온도가 너무 높게 되면 박막을 구성하는 In-Se의 급격한 증발로 표면에 Cu-Se의 이원화합물이 존재하였으며, 이는 광전특성의 악화를 초래하였다. 이와 같이 CIGS 박막 제조시 기판온도는 결정성과 박막의 화학양론 조성비의 변화를 일으키기 때문에 최적의 기판온도 설정은 고효율 박막 태양전지를 제조를 위해서 매우 중요한 요소로 판단된다.

참고 문헌

- [1] J. R. Tuttle, et al., "High Efficiency thin-film Cu(InGa)Se₂-Based Photovoltaic Devices", Proc. 23th IEEE PVSEC., p.415, 1993.
- [2] Klug H. P. et al., "X-ray Diffraction Procedures, Wiley and Sons, Newyork, 1974.
- [3] M. Casteleyn et al., "Growth Studies of CuInSe₂ Using Cu-Se Flux", Proc 24th IEEE PVSC, p.230, 1994.
- [4] J. R. Tuttle, M. A. Contrears, J. S. Ward, A. M. Garber, "The Performance of Cu(InGa)Se₂ Based Solar Cells in Conventional and Concentration Applications", Proc. 1996 Spring MRS Meeting, pp. 143-147, 1996.