

[논문] 태양에너지
Solar Energy
Vol. 20, No. 2, 2000

Na확산과 Ga첨가에 따른 동시진공증발법으로 제조된 CIGS 박막과 CdS/CIGS 태양전지의 특성

권세한^{1,2}, 이정철¹, 강기환¹, 김석기¹, 윤경훈¹, 송진수¹, 이두열², 안병태²

¹한국에너지기술연구소 신발전연구부

²한국과학기술원 재료공학과

Effects of Sodium and Gallium on Characteristics of CIGS Thin Films and CdS/CIGS Solar Cells by Co-evaporation Method

S.H.Kwon^{1,2}, J.C.Lee¹, K.H.Kang¹, S.K.Kim¹, K.H.Yoon¹, J.S.Song¹, D.Y.Lee², and B.T.Ahn²

¹New Energy Research Department, Korea Institute of Energy Research

²Department of Materials Science and Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology

요 약

동시 진공증발법을 이용하여 coming glass, soda-lime glass, Mo가 증착된 soda-lime glass 위에 Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ 박막을 증착하였다. Soda-lime glass 위에서 제조된 Cu(In_{0.5}Ga_{0.5})Se₂ 박막의 전기비저항값과 정공농도는 Cu/(In+Ga)비에 큰 영향을 받지 않았다. Soda-lime glass위에서의 Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ 박막내부와 표면에는 Na이 검출되었고, 표면의 Na는 산소와 결합하고 있었으며, Cu가 부족한 조성에서 이차상이 형성되었다. Ga/(In+Ga)비가 증가할수록 Cu_{0.91}(In_{1-x}Ga_x)Se₂ 박막은 회절 peak들의 큰 회절각으로 이동, 초격자 peak등의 분리, 결정립 크기의 감소가 관찰되었다. Cu_{0.91}(In_{1-x}Ga_x)Se₂ 박막은 Ga/(In+Ga)비에 무관하게 전기적으로 p-type을 나타내었다. Ag/n-ZnO /i-ZnO/CdS/Cu_{0.91}(In_{0.7}Ga_{0.3})Se₂/Mo/glass구조의 태양전지를 제조하였으며, 태양전지변환 효율(Eff.) = 14.48%, 단락전류밀도(Jsc) = 34.88 mA/cm², 개방전압(Voc) = 581.5 mV, 충실도(F.F) = 0.714을 나타내었다.

Abstracts

We prepared and characterized $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ (CIGS) films using a elemental co-evaporation method for absorbing layer of high efficiency thin film solar cells. The CIGS films deposited on a soda-lime glass exhibited low resistivity because of higher carrier concentration. Na was accumulated at the CIGS surface and the O and Se were also accumulated at the surface, suggesting that oxidation is a driving force of Na accumulation. The structure of CIGS film was modified or a secondary phase was formed in the Cu-poor CIGS bulk films probably due to the incorporation of Na into Cu vacancy sites. As the Ga/(In+Ga) ratio increased, the diffraction peaks of $\text{Cu}_{0.91}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ films were shifted to larger angle and splitted, and the grain size of $\text{Cu}_{0.91}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ films became smaller. All $\text{Cu}_{0.91}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ films showed the p-type conductivity regardless of the Ga/(In+Ga) ratio. Ag/n-ZnO/i-ZnO/CdS/ $\text{Cu}_{0.91}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ /Mo solar cells were fabricated. The currently best efficiency in this study was 14.48% for 0.18 cm^2 area ($V_{oc}=581.5 \text{ mV}$, $J_{sc}=34.88 \text{ mA}$, F.F=0.714).

1. 서 론

$\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ (CIGS)는 태양광을 흡수하기에 가장 이상적인 약 1.04 eV의 에너지 금지대 폭을 가지며, 매우 큰 광흡수계수를 가지고 있으므로 박막형 태양전지의 광흡수층 재료로서 많은 연구가 행해지고 있다.^{1,2)} CIGS 박막의 제조방법으로는 co-evaporation, two-stage process, molecular beam epitaxy deposition 등의 방법들이 있으며, 이에 대한 많은 연구가 진행되고 있다.^{2~4)} 그러나 이들 방법중 실용화가 가능한 태양전지제조법으로는 co-evaporation과 two-stage process뿐이며, 특히 co-evaporation법은 현재 가장 높은 효율을 보고하고 있는 방법으로서 전세계적으로 많은 연구가 행해지고 있는 방법이다.⁵⁾

박막이 태양전지의 광흡수층으로 이용되기 위해서는 큰 결정크기와 평탄한 표면, 적당한 전기적 특성을 가져야 한다. 이러한 특성들은 CIGS 박막의 조성에 큰 영향을 받고 있는 것으로 보고되고 있으며,⁶⁾ 특히 Cu/(In+Ga)비는 CIGS 박막의 전하 농도를 결정하기 때문에 태양전지 특성에 영향을 준다. 최근에 sodium원소는 태양전지

에 적절한 특성의 CIGS 박막을 제조하는데 중요한 역할을 하는 것으로 보고되고 있으나,^{6,7)} Na원소가 CIGS박막의 특성에 어떠한 영향을 주는지는 명확하지 않다. 본 연구에서는 동시진공증발법을 이용하여 CIGS 박막을 제조하였으며, sodalime glass를 기판으로 이용하여 기판으로부터 확산된 Na이 CIGS박막에 미치는 영향과, Na가 첨가된 CIGS박막에 Cu/(In+Ga)비와 Ga/(In+Ga)비가 어떠한 영향을 주는지에 대해서 연구하였으며, CIGS태양전지를 제조하여 특성분석을 하였다.

2. 실험방법

본 실험에 사용된 장비는 Kwon et al⁸⁾이 이용한 장비와 동일하다. Turbomolecular pump를 이용하며, main chamber의 진공도를 5×10^{-7} torr 이하로 유지하였다. 시편 장착은 loadlock chamber를 이용하여 main chamber의 진공도를 고진공으로 유지하였다. 기판온도는 halogen lamp를 이용하여 가열하였으며, 약 700°C까지 가

열이 가능하였다. 증착되는 박막의 uniformity을 향상시키기 위하여 15 rpm의 속도로 회전하였다. 사용된 source는 99.999%의 고순도의 Cu, In, Ga, Se 원소이며, 각각의 source는 effusion cell을 이용하여 증발하였다. 기판으로는 $5 \times 5 \text{ cm}^2$ 의 corning glass, sodalime glass와 Mo이 증착된 sodalime glass를 사용하였으며, thickness monitor를 사용하여 각 증발물질의 증발률을 확인하였다. 증착 chamber의 base pressure는 5×10^{-7} torr이었으며, 증착중에는 5×10^{-6} torr이었다.

Cu, In, Ga, Se을 동시증발법을 이용하여 three-stage process법²⁾으로 제조하였다. First stage에서는 In, Ga과 Se을 기판온도 350°C 에서 시간을 변화시켜 증착하여 InGa-selenide의 두께와 조성비를 변화시켰다. Second stage에서는 기판온도를 5분안에 550°C 로 하였으며, Cu와 Se를 동시진공증발하여 CIGS박막을 제조하였다. Third stage에서 In, Ga과 Se을 다시 동시에 진공증발하여 표면에 형성되기 쉬운 이차상인 Cu_2Se 를 제거시키며, ordered vacancy compound(OVC)인 $\text{Cu}(\text{In,Ga})_3\text{Se}_5$ 을 형성하였다. Cu, In, Ga의 증착속도를 조절하여 각 박막의 조성을 조절하였다. CIGS 박막을 이용하여 Mo/CIGS/CdS/ZnO 구조의 태양전지를 제조하였다. 후면전극은 약 $1 \mu\text{m}$ 두께의 Mo 박막을 D.C magnetron sputtering법을 이용하여 제조하였으며, 2 mTorr하에서 제조된 Mo 박막의 비저항은 $5 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 이었다. buffer층으로 80 nm의 두께를 가지는 CdS박막을 용액성장법으로 제조하였다. 태양전지의 창층으로 사용되는 i-ZnO(50 nm)와 n-ZnO($1 \mu\text{m}$) 박막은 R.F magnetron sputtering법으로 제조하였다. 각각의 i-ZnO와 n-ZnO 박막의 비저항은 $\sim 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$, $5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 이었으며, 85% 이상의 높은 광투과도를 나타내었다.

제조된 박막의 결정구조를 조사하기 위하여 X-ray diffraction (XRD) 분석을 하였으며, 박막의 표면은 scanning electron microscopy(SEM)

으로 분석하였다. 박막의 조성분석과 결합상태를 분석하기 위하여 secondary ion mass spectroscopy(SIMS)와 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS)를 이용하였다. 광투과도 특성 분석을 위하여 UV-spectroscopy를 이용하였다. 전기적 특성을 측정하기 위하여 four point probe 법과 Hall measurement 측정을 하였다. 태양전지 변환효율은 결정질 실리콘 태양전지로 보정된 100 mW/cm^2 의 광상태에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Na 확산에 의한 CIGS 박막특성

동시진공증발법으로 제조한 CIGS 박막의 기판에 따른 영향을 알아보기 위하여 sodalime glass와 corning glass를 기판으로 이용하였다. 그림 1은 Cu/(In+Ga)비에 따른 전기 비저항값의 변화를 보여주고 있다. 그림에서와 같이 corning glass에서는 Cu양이 감소함에 따라 전기비저항값의 급격한 증가를 보여주고 있다. 이는 CIGS 박막내의 +1가의 Cu자리를 +3가의 In 및 Ga에 의해 치환되는 화학양론의 변화로 인하여 Cu 자리를 차지한 In과 Ga의 결합하지 못하는 여분의 전자들에 의해 p-type의 CIGS 박막내의 정공농도가 상쇄되어 전기비저항값의 증가를 야기시키는 것으로 사료된다. Cu가 극단적으로 적은 ordered vacancy compound(OVC)박막의 경우에 전기적으로 n-type의 특성을 보고하고 있다.⁹⁾ 그러나, sodalime glass를 사용한 경우 전 조성영역에서 $1 \sim 15 \Omega \cdot \text{cm}$ 이하의 전기비저항값을 보임을 알 수 있다. 그림 2는 Cu/(In+Ga)비에 따른 전하농도를 보여주고 있다. Corning glass의 경우 Cu-poor로 진행함에 따라 10^{10} cm^{-3} 정도의 낮은 정공농도를 가지나, sodalime glass의 경우 10^{16} cm^{-3} 정도의 균일한 정공농도를 보이고 있다. 또한, Cu-rich의 경우 10^{20} cm^{-3} 정도의 정공농도를

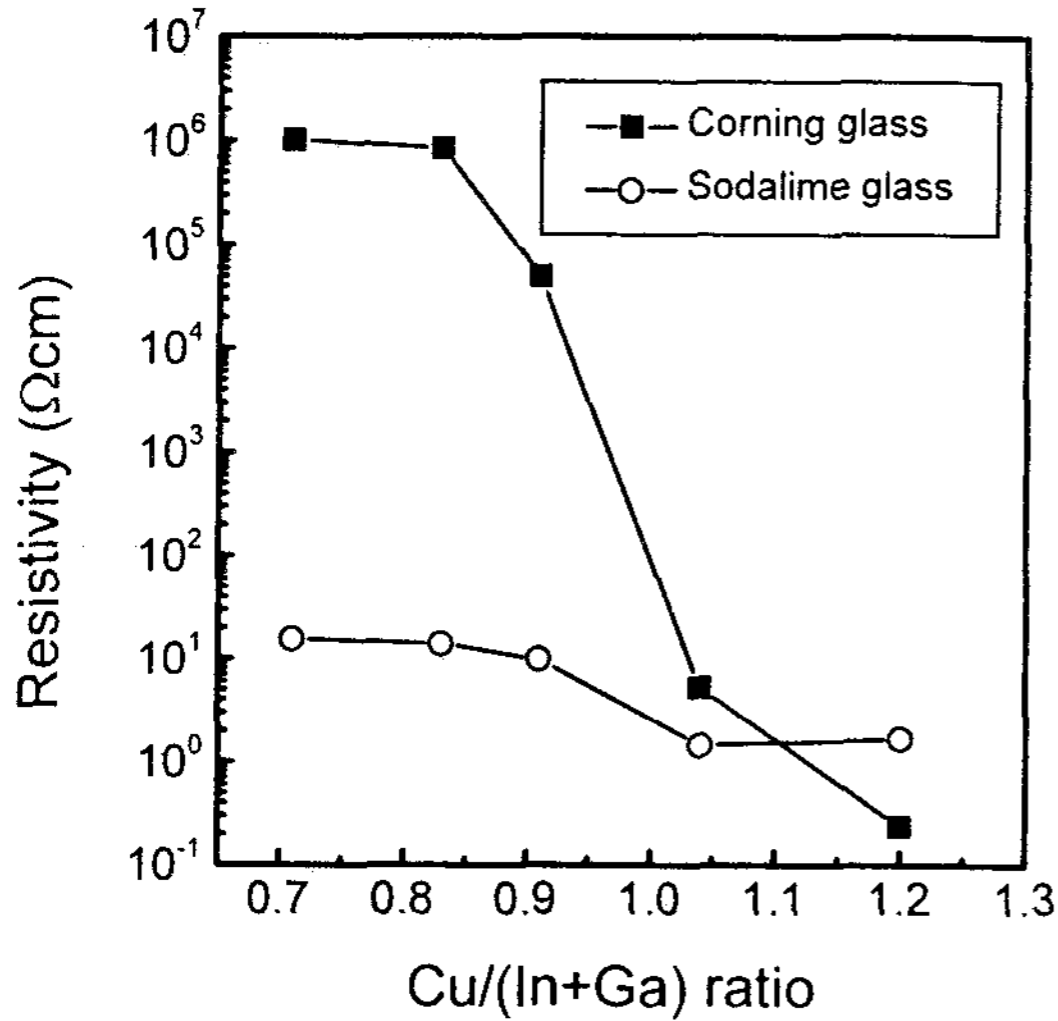


Fig. 1. Resistivity of CIGS films as a function of Cu/(In+Ga) ratio.

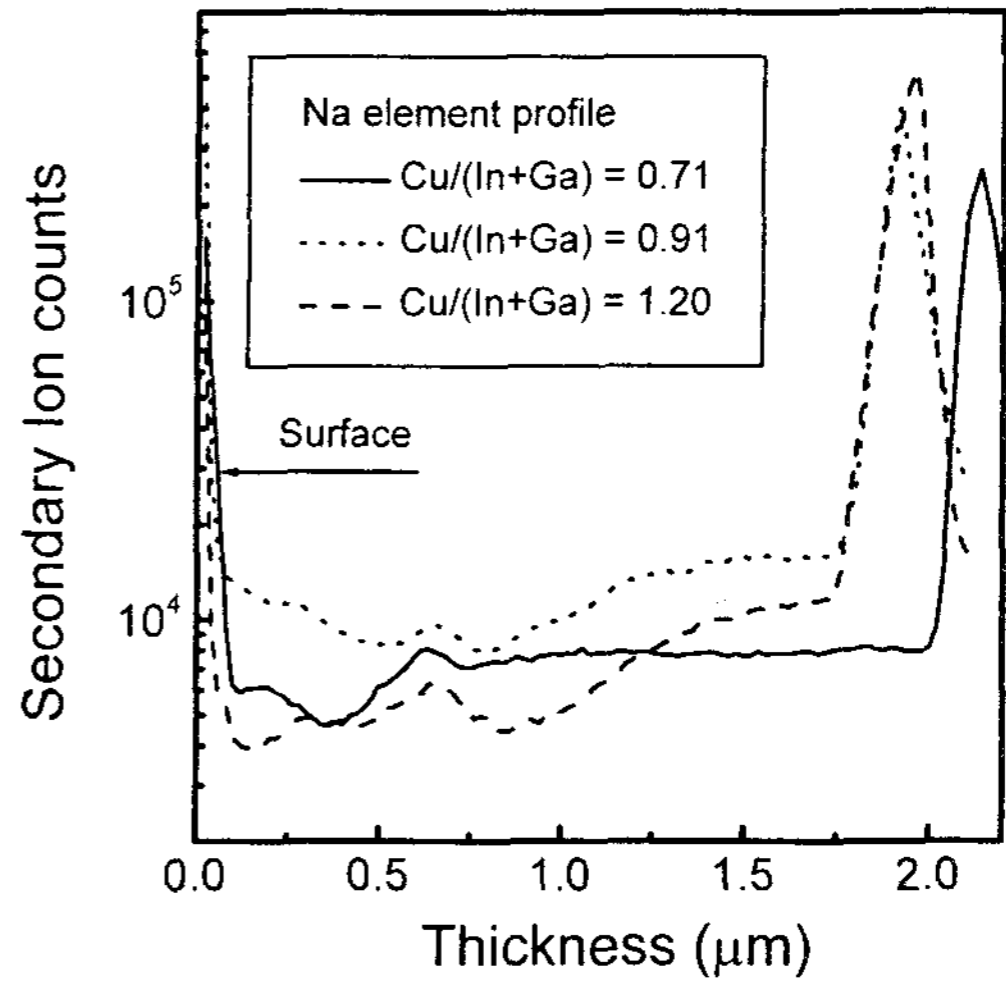


Fig. 3. SIMS depth profile of Na element with various Cu/(In+Ga) ratios.

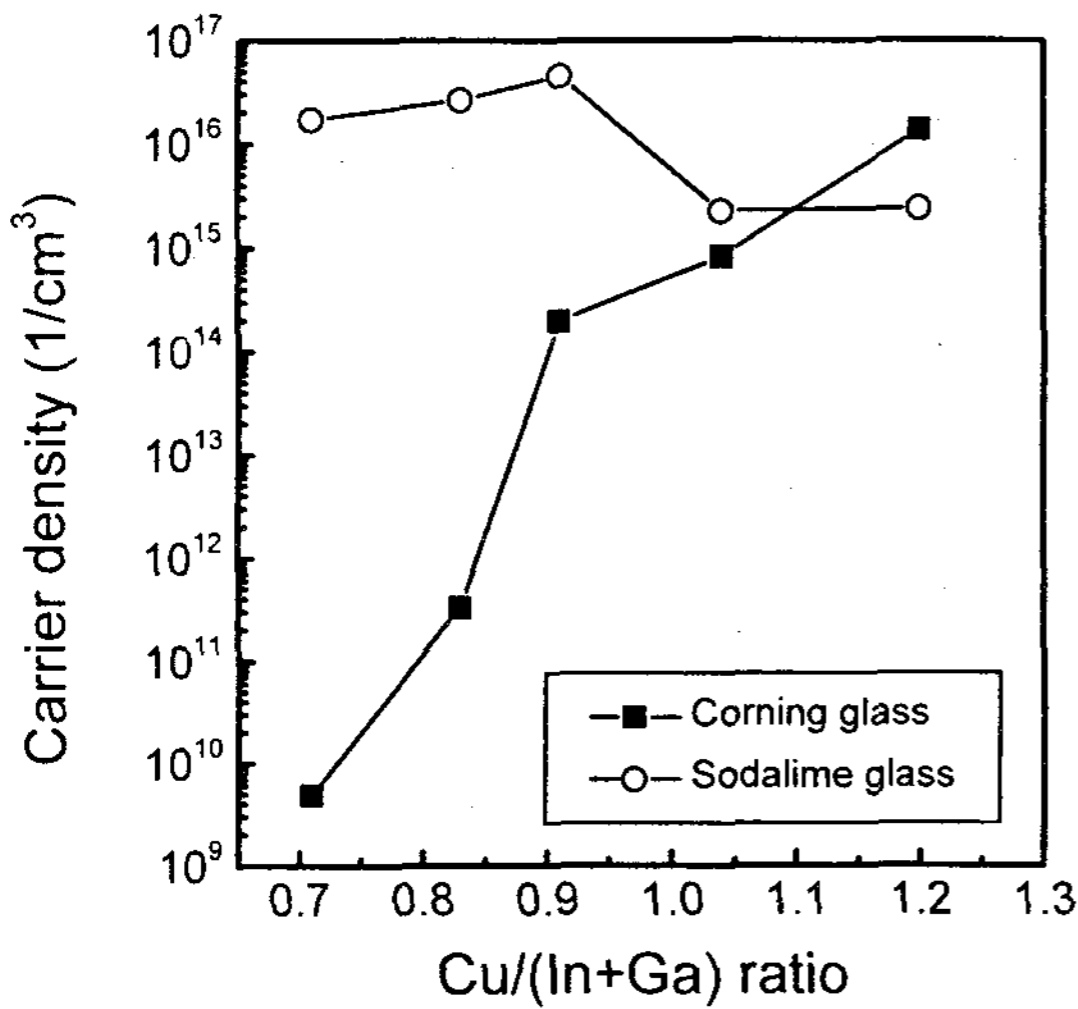


Fig. 2. Carrier concentration of CIGS films as a function of Cu/(In+Ga) ratio.

보이나, 그 이상에서는 큰 증가가 일어나지 않았다. 이와같이 기관에 따른 전기적 특성의 변화를 원인을 확인하기 위하여 Na원소의 SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) depth

profile을 측정하여 그림 3에 나타내었다. 모든 CIGS박막에서 표면에 Na원소가 축적되는 것을 확인할 수 있으며, 특히 Cu/(In+Ga) = 0.91일 때 가장 많은 축적이 일어남을 알 수 있다. 이는 Na의 확산 경로가 보고된 바와같이 결정립계를 통하여 일어나기 때문에 Cu-rich CIGS에서는 결정립계의 밀도가 낮아서 확산량이 감소하며, Cu함량이 매우 적은 CIGS에서는 결정립계는 많으나, 내부 defect가 많이 존재하여 그 위치에 축적되어서 일어나는 현상으로 사료된다.¹⁰⁾ 이처럼 sodium의 확산은 Cu-rich CIGS 박막에서는 Cu의 자리에 Na이 치환되어 표면에서의 Cu₂Se의 형성을 방해하기 때문에 전하농도의 증가가 일어나지 않는 것으로 사료된다.¹¹⁾ 그림 4는 Cu/(In+Ga)비에 따른 CIGS 박막내의 Se 원소의 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy) depth profile을 보여주고 있다. Cu/(In+Ga)비가 0.91이하에서는 CIGS 박막표면에 Na가 산소와 반응하였을 때 형성되는 Na₂s satellite가 형성됨을 확인할 수 있었으며, 박막내부에서는 거의 관찰이

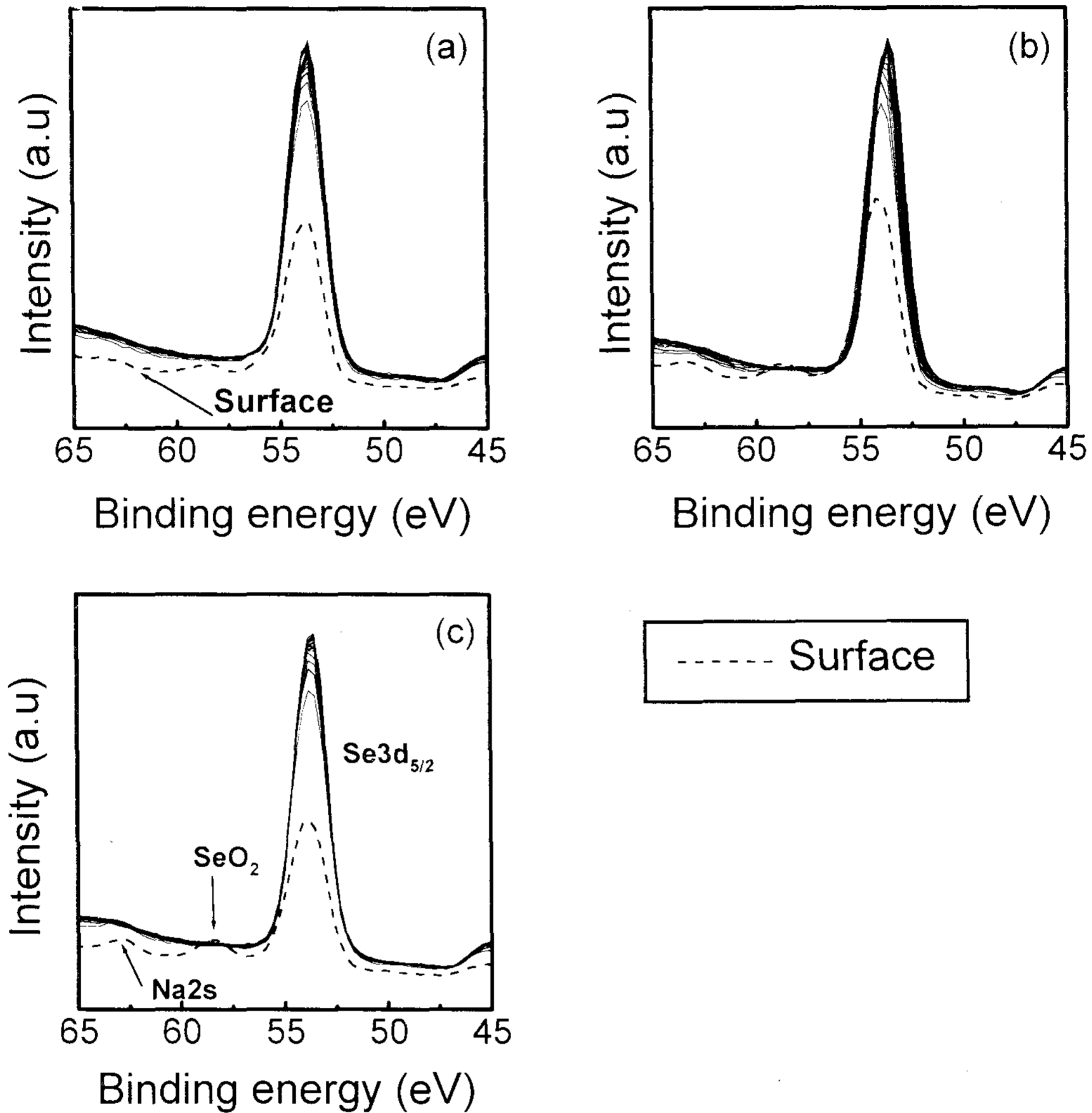


Fig. 4. Se 3d core-level XPS spectra at the surface of the CIGS film at Cu/(In+Ga) ratio of (a) 1.20, (b) 0.91, and (c) 0.71.

되지 않았다. 이처럼 Na원소는 수분과의 친화성 때문에 표면에 존재할 시는 산소와 반응함을 알 수 있다. 그러나, 그 반응은 표면의 수십 Å 내에서 이루어지며 그 내부에서는 Na원소로 존재함을 알 수 있다. Se원소는 모든 경우에 표면에 SeO₂의 peak이 관찰되었으며, 박막내부에서는 관찰되지 않았다.¹²⁾

그림 5는 20~41° 사이에서 측정된 CIGS박막의 XRD회절패턴을 보여주고 있다. Cu-rich CIGS

박막에서는 기판에 관계없이 38° 부근에 peak이 존재하지 않으나, Cu-poor로 진행함에 따라 sodalime glass에서 증착된 경우 작은 peak이 형성됨을 알 수 있다. 이는 CIGS박막에서는 존재하지 않는 peak으로 +1가인 Na에 의하여 Cu_uNa_v(In,Ga)_wSe₂상의 이차상의 형성 내지는 CIGS 박막의 구조의 변화로 사료된다.¹³⁾ Cu가 부족한 CIGS 박막내에는 다량의 V_{Cu}가 존재할 수 있으

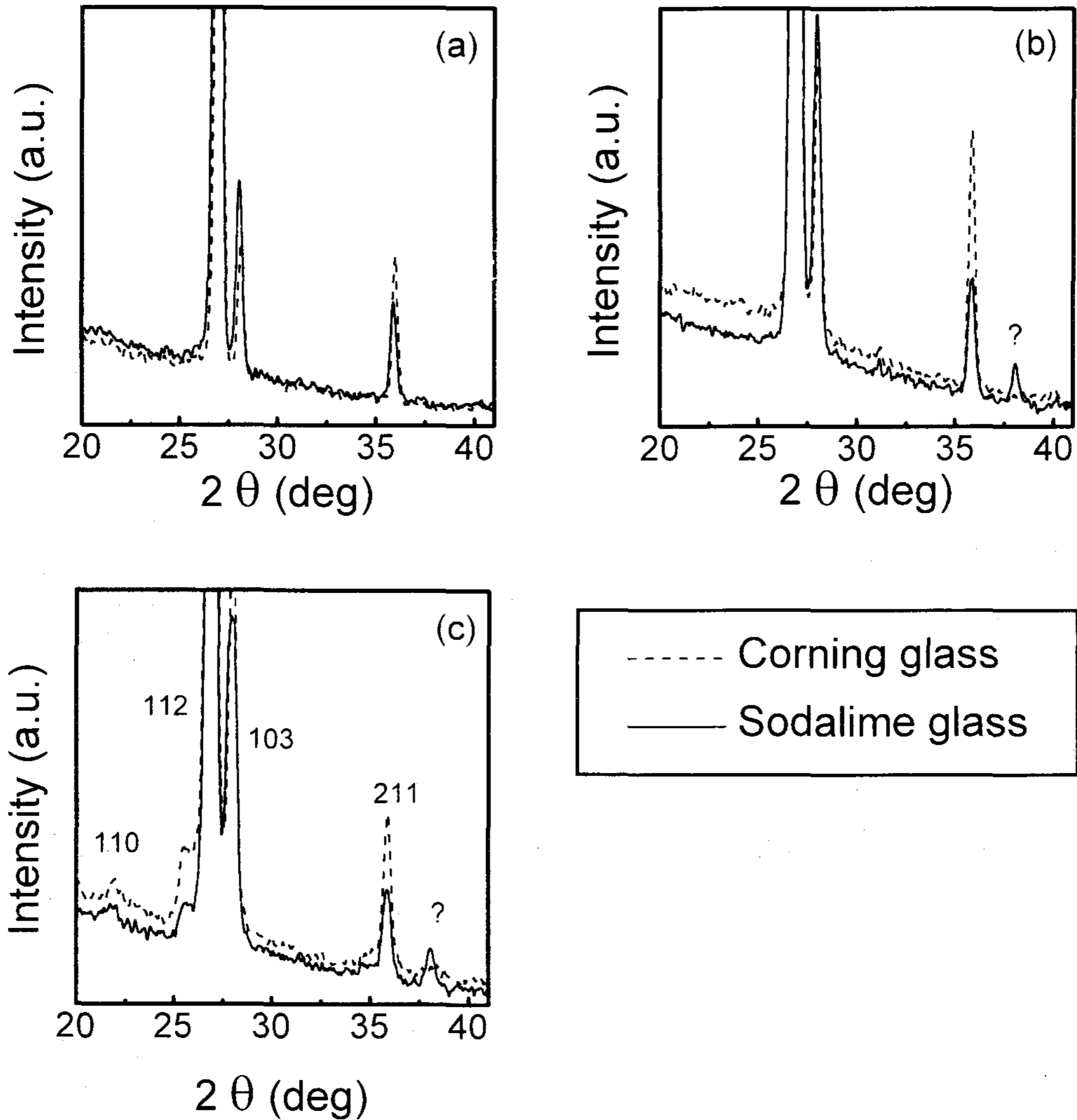
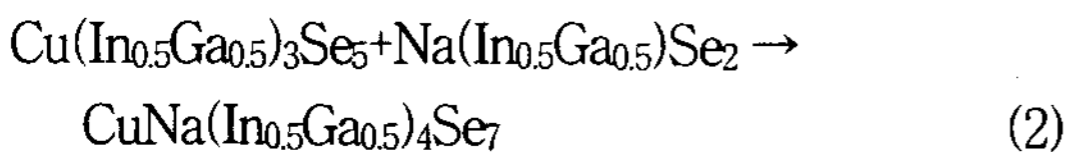
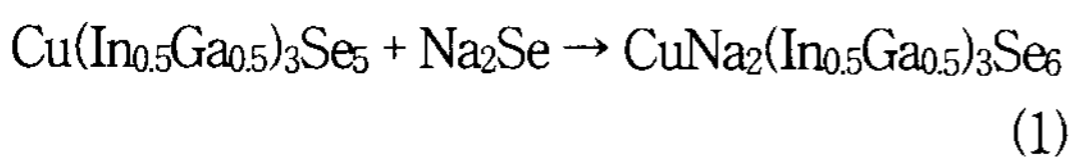


Fig. 5. XRD patterns of CIGS films with various Cu/(In+Ga) ratios in the range of 2 = 20 to 41o. : (a) 1.20, (b) 0.91, and (c) 0.71.

며, 이러한 위치에 Na의 치환이 가능하다. Cu가 부족한 CIGS 박막과 Na를 함유한 화합물간의 결합가능성을 다음 관계식으로 나타낼 수 있다.



Sodium의 확산은 온도에 민감하며, 증착하는 기판온도에 따라 적정함량이 확산한다고 보고하고 있다.¹⁴⁾ Corning glass를 사용하고 임으로 sodium을 첨가한 경우 일정값에서 최고의 효율을 보이고 그 이상에서는 감소하는 현상을 보고하고 있다.¹⁵⁾ 그러므로 sodalime glass를 사용하는 경우 sodium양에 따라 최고 효율을 보이는 CIGS의 I/III비가 변한다고 사료된다.¹⁰⁾ CIGS

박막의 대면적화시 야기되는 조성불균일성 문제에 있어 광범위한 조성범위에서 균일된 전기적 특성을 확보할 수 있는 sodalime glass 기판의 이용은 태양전지 제조에 있어 매우 중요한 장점이 될 수 있다. 따라서 이후의 실험은 sodalime glass를 기판으로 하여 CIGS 박막을 제조하였다.

3.2 Ga함량에 의한 CIGS박막

그림 6은 기판으로 soda-lime glass를 이용하고, Cu/(In+Ga)비를 0.91로 고정한 경우에 Ga함량에 따른 CIGS박막의 XRD회절패턴을 보여주고 있다. CIGS 박막의 우선배향은 Ga 첨가되지 않은 경우 112를 가지며, Ga/(In+Ga)비가 0.3에서 220으로 변화함을 알 수 있다. 그러나, Ga/(In+Ga)비가 0.68로 다량의 Ga이 첨가됨에 따라 우선배향성은 220에서 112로 변함을 알 수 있다. 일반적으로 CIGS박막의 우선배향은 Ga의 첨가와는 무관하게 112로 보고되고 있다.¹⁶⁾ 그러나 본 실험에서는 소량의 Ga의 첨가시에 우선배향성의 변화가 관찰되었으며, 이는 three-stage process의 과정중 1st stage에서 형성되는 InGa-selenide박막의 우선배향과 관련이 있는 것으로 사료된다. Ga/(In+Ga)의 비가 증가할수록 112 peak의 2θ 위치는 높은 회절각으로 이동하며, 이는 Ga원자와 In원자의 원자반경의 차이에서 기인된다. 상대적으로 작은 Ga원자의 첨가는 CIGS 박막의 unit cell size를 감소시킨다.¹⁷⁾ 또한 tetragonal 구조의 CIGS 박막의 c/a값은 감소하게 되어 초격자 특성 peak들인 220/204, 116/312, 400/008의 분리가 발생하며, 이를 그림 7에 나타내었다. Ga/(In+Ga)비가 증가할수록 강도가 가장 큰 회절 peak의 FWHM(Full Width at Half Maximum)의 값은 증가하며 이는 CIGS 박막의 결정립 크기의 감소를 의미한다. 그러나 Ga/(In+Ga)비가 1인 경우 FWHM은 다시 감소한다.¹⁶⁾

그림 8은 Ga/(In+Ga)의 비를 변화시키면서 증착한 CIGS박막의 단면 SEM(Scanning Electron

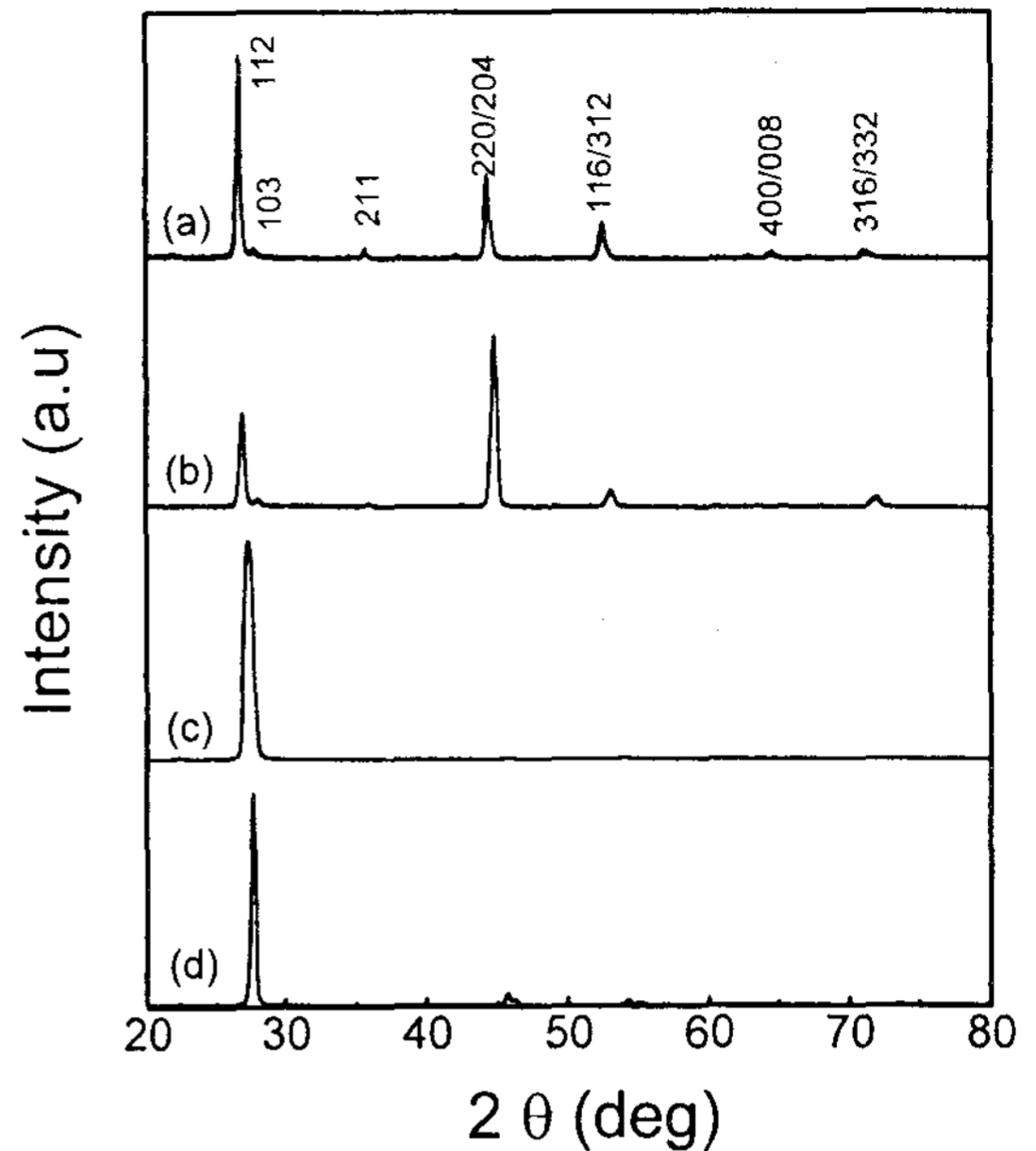


Fig. 6. XRD patterns of CIGS films with Ga/(In+Ga) ratio of. (a) 0, (b) 0.3, (c) 0.68, and (d) 1.

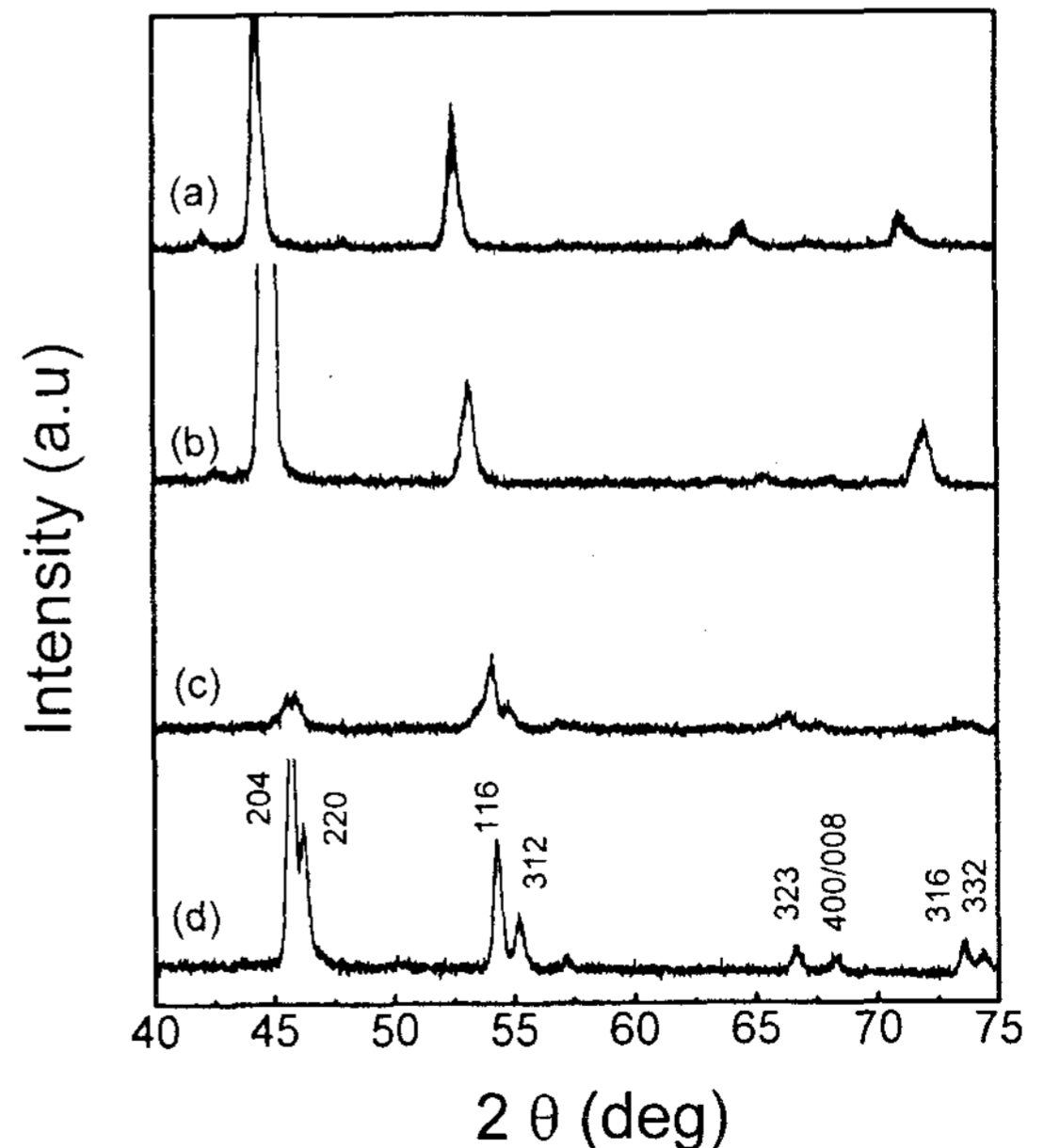


Fig. 7. XRD patterns of CIGS films with various Ga/(In+Ga) ratios in the range of $2 = 40$ to 75 . : (a) 0, (b) 0.3, (c) 0.68, and (d) 1.

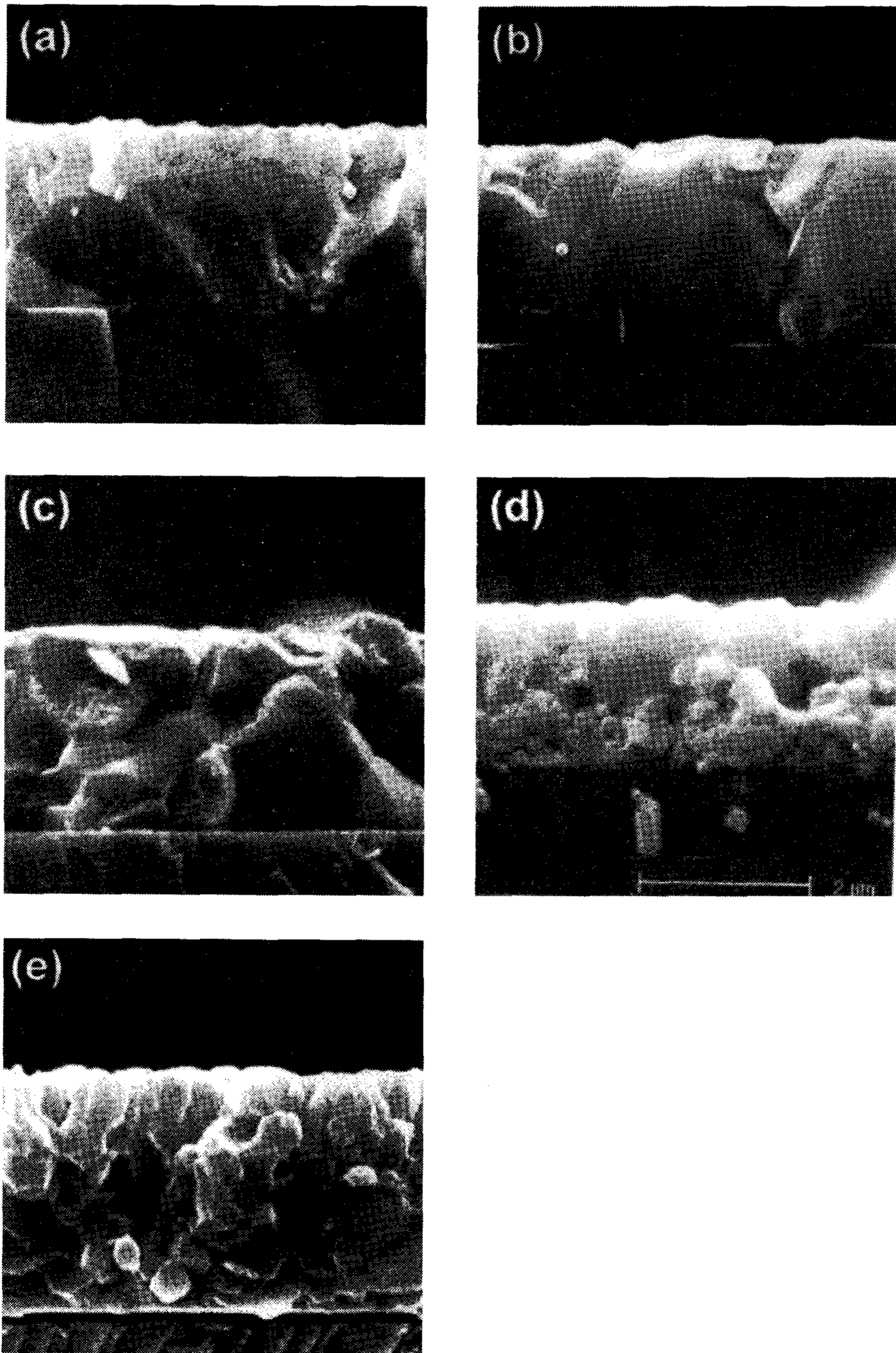


Fig. 8. Cross sectional SEM micrographs of CIGS films with Ga/(In+Ga) ratio of (a) 0, (b) 0.19, (c) 0.3, (d) 0.68, and (e) 1.

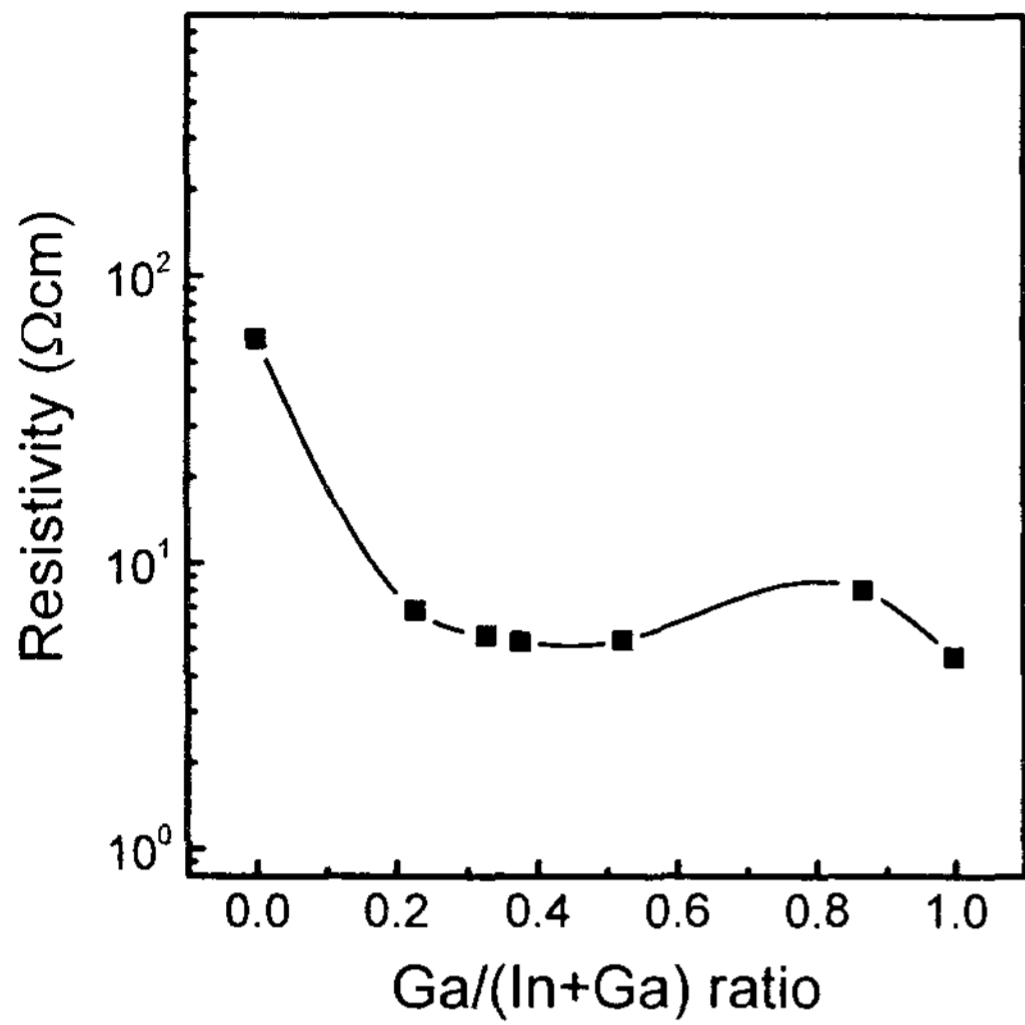


Fig. 9. Resistivity of CIGS films as a function of Ga/(In+Ga) ratio.

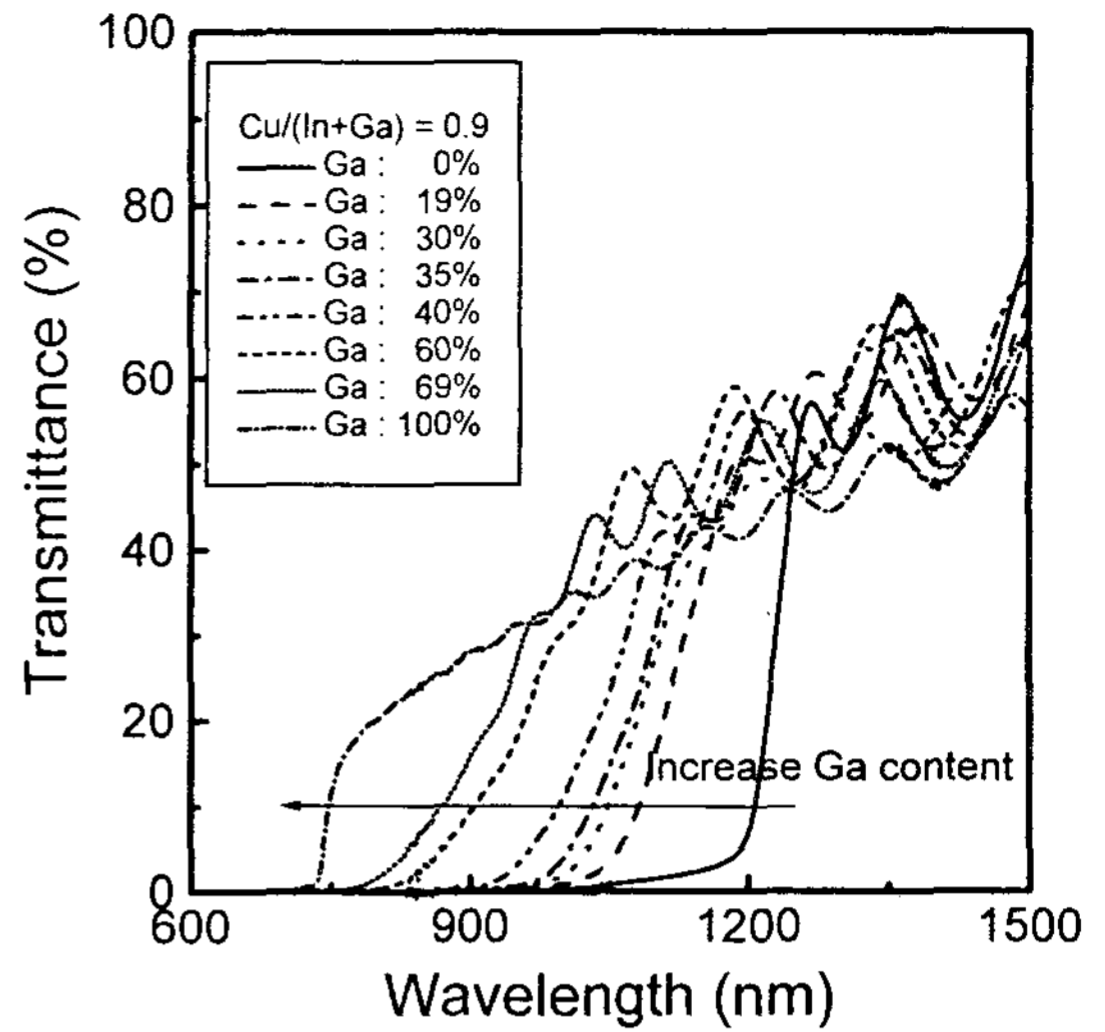


Fig. 11. The optical transmittances of CIGS film with various Ga/(In+Ga) ratios.

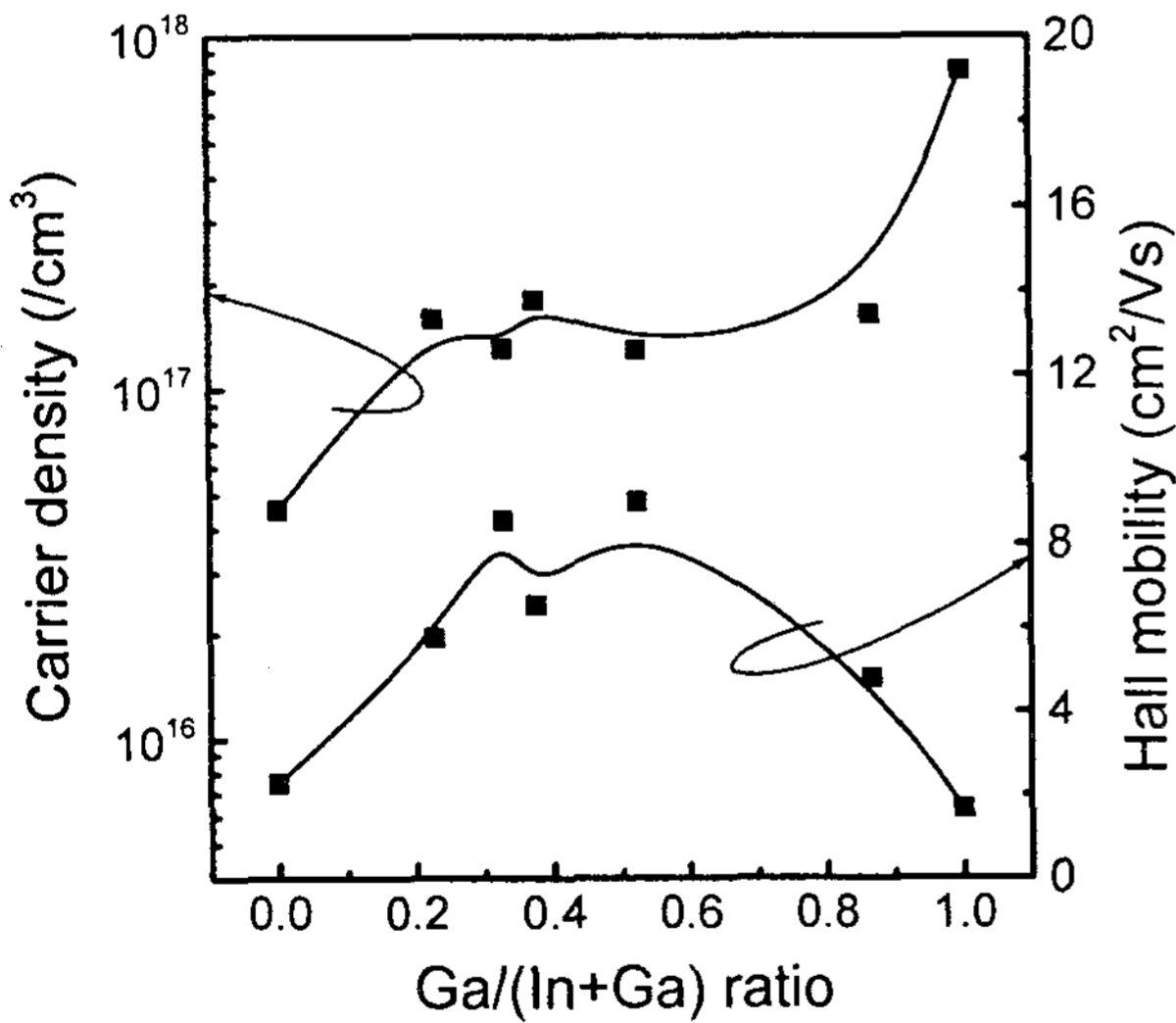


Fig. 10. Carrier concentration of CIGS films as a function of Ga/(In+Ga) ratio.

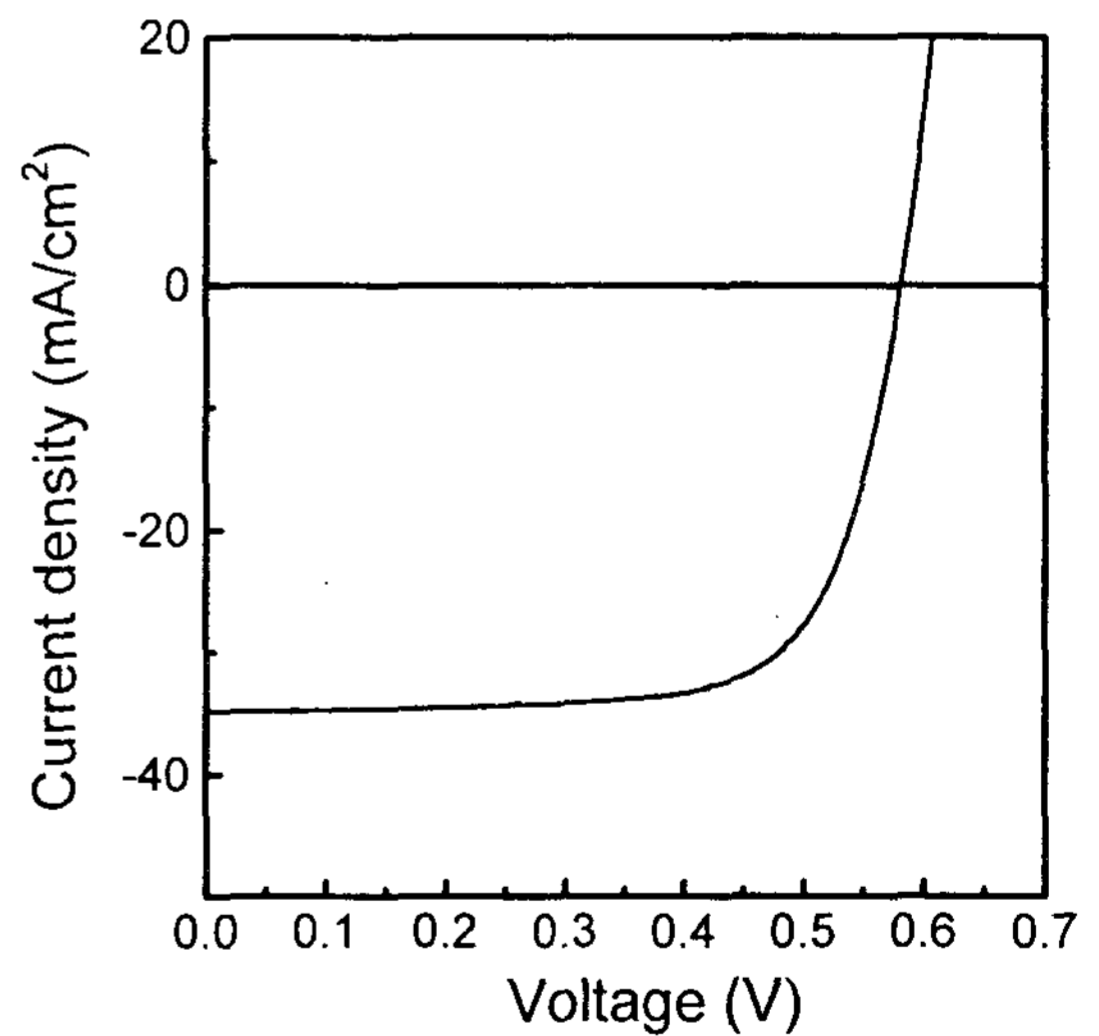


Fig. 12. Illuminated J-V curves of Ag/n-ZnO/i-ZnO/CdS/Cu_{0.91}(In_{0.7}Ga_{0.3})Se₂/Mo solar cells

Microscopy) 사진을 보여주고 있다. Ga/(In+Ga)의 비가 0인 CuInSe₂(CIS) 박막은 큰 결정립을 가지며, Ga 함량의 증가할수록 Ga/(In+Ga)의 비가 1인 경우를 제외하고 CIGS 박막의 결정립 크

기는 감소하였다. 이러한 결과는 그림 6의 XRD 분석에서 관찰된 결과와 잘 일치한다. 이러한 결과는 rf sputtering 법으로 제조한 CIGS 박막에서

도 관찰되고 있다.¹⁶⁾

그림 9는 Ga 함량에 따른 CIGS박막의 비저항을 보여주고 있다. Ga 함량이 0인 CIS 박막은 $70 \Omega \cdot \text{cm}$ 의 비저항을 나타내고 있다. Ga 함량이 23% 첨가된 경우에 CIGS 박막의 비저항은 10이하의 값으로 감소하였으며, 이 후 Ga 함량이 더욱 더 증가하여도 비저항값은 크게 변화하지 않고 $4 \sim 8 \Omega \cdot \text{cm}$ 의 값을 나타내었다. 그림 10에 Ga 함량에 따른 CIGS 박막의 정공농도와 Hall mobility를 나타내었다. In_{Cu} 의 defect보다 Ga_{Cu} 의 defect는 높은 형성에너지를 가지는 것으로 보고되고 있다.¹⁸⁾ V_{Cu} 와 In_{Cu} 는 CIS 박막내에서 형성되기 용이한 defect로 알려져 있으며, acceptor-like의 V_{Cu} 와 donor-like의 In_{Cu} 는 defect pair ordering¹⁹⁾에 의하여 defect로서 역할을 하지 못하여 CIS의 전기적 특성에 큰 영향을 주지 못한다.^{18,19)} 그러나, Ga의 첨가시 In_{Cu} 의 양은 감소하며, Ga_{Cu} 는 형성에너지가 In_{Cu} 에 비하여 높기 때문에 거의 생성되지 않을 것으로 사료된다. 이러한 경우 donor type의 defect와 pair를 이루지 못하는 V_{Cu} 는 전기적으로 정공을 생성시키며, CIGS 박막의 p-type 전도도를 증가시킬 것으로 사료된다. 박막내의 I/III 비가 거의 일정하므로 V_{Cu} 농도는 크게 변하지 않을 것이나, Ga의 첨가는 상대적으로 V_{Cu} 를 증가시키는 효과를 주기 때문에 정공농도의 증가에 기여를 할 것으로 사료된다.

그림 9와 10의 결과로부터 CIGS 박막의 비저항 변화는 Ga이 100%인 CGS 박막을 제외하고는 정공농도의 변화와 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다. CGS의 높은 정공농도는 Ga 함량에 따른 CIGS 내의 acceptor 준위농도의 증가와 관련이 있을 것으로 사료되며,¹⁹⁾ epitaxial하게 제조된 CGS는 높은 정공농도를 가지는 것으로 보고되고 있다.¹⁹⁾ Ga 함량이 증가할수록, Hall mobility는 증가하다가 감소하는 형상을 나타내었다. Ga 함량이 30 이상에서의 Hall mobility의 감소는

CIGS박막의 결정립의 감소에 의한 효과에 의한 것으로 사료되며, Ga 첨가되지 않은 CIS에서의 낮은 Hall mobility와 Ga의 소량 첨가시 Hall mobility의 증가는 결정립에 의한 기여분보다 ionized 된 defect에 의한 scattering이 감소하기 때문인 것으로 사료된다.

그림 12는 Ga/(In+Ga)의 비에 따른 CIGS 박막의 광투과도곡선을 보여주고 있다. Ga/(In+Ga)비가 증가할수록 CIGS박막의 흡수선단은 단파장으로 이동하며, 광투과도 곡선의 투과되는 절대값이 점차 낮아지는 것을 알 수 있다. 흡수선단의 단파장으로의 이동은 광학적 에너지 금지대폭의 증가와 관련되며, 이는 다른 연구자들의 결과와도 일치된다.²⁰⁾ 투과량의 감소는 그림 8의 SEM사진에서 관찰하였듯이 Ga/(In+Ga)의 비가 증가함에 따른 결정립크기의 감소와 관련된다. 투과량의 감소는 Ga함량이 많은 CIGS 박막의 낮은 결정성으로 인한 광산란량의 증가 때문인 것으로 사료된다.

지금까지의 실험결과를 토대로 Mo가 증착된 sodalime glass 기판위에서 제조된 최적의 CIGS 박막을 이용하여 Ag/n-ZnO/i-ZnO/CdS/CIGS/Mo/glass 구조의 태양전지를 제조하였다. Mo는 Na의 확산은 억제하지만, CIGS 박막내에서 Na의 검출이 확인되었다.²¹⁾ 그림 13에 CIGS 태양전지의 광상태하에서의 J-V 곡선을 나타내었다. 직렬저항이 $0.36 \Omega \text{cm}^2$, shunt저항이 $632 \Omega \text{cm}^2$, 변환효율 14.48%, 단락전류 34.88 mA/cm^2 , 개방전압 581.5 mV, 충실도 0.714을 나타내었다. 일반적으로 15%이상의 태양전지 제조를 위하여서는 0.1Ω 이하의 직렬저항값이 필요하므로 개선이 필요하다고 생각한다.

4. 결 론

금속원소의 동시진공증발법을 이용하여 $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ (CIGS) 박막을 제조하였다.

Sodalime glass기판위에서 제조된 CIGS 박막의 전기비저항은 Cu/(In+Ga)비에 거의 영향을 받지 않았으며, Cu가 부족한 경우에도 $15 \Omega \cdot \text{cm}$ 의 낮은 전기비저항값을 나타내었다. 이는 기판으로부터 확산해온 Na와 관련이 있는 것으로 확인되었다. Sodalime glass 기판에서 제조된 CIGS 박막내 및 표면에 기판으로부터 확산한 다량의 Na가 검출되었으며, 표면의 Na의 과도한 농도는 CIGS 박막표면의 산소와 관련있는 것으로 확인되었다. Sodalime glass 기판에서 제조된 CIGS 박막은 Cu가 부족한 경우에 새로운 이차상을 형성하였다. Ga/(In+Ga)비가 증가할수록 CIGS 박막은 $112 \rightarrow 220 \rightarrow 112$ 의 우선배향의 변화를 보이며, 회절각의 증가와 초격자 peak들의 분리가 관찰되었다. 또한 결정성이 저하되며, 전기비저항은 전체적으로 감소하는 경향을 보이고 있으며, 이는 박막의 In 대 Ga의 조성비 및 Se 함량에도 관련되었다. CIGS 박막내의 Ga함량의 증가에 따라 흡수선단이 단파장으로 이동하였다. 최적 조건의 CIGS박막을 이용한 Ag/n-ZnO/i-ZnO/ CdS/CIGS/Mo/glass 구조의 태양전지에서 태양전지 변환효율 14.48%, 단락전류밀도 34.88 mA/cm^2 , 개방전압 581.5 mV, 충실도 0.714, 을 나타내었다.

참 고 문 헌

1. J. E. Rannels, Technical Digest of the 11th Int. PV Sci. and Eng. Conf., Sapporo, Japan, (1999) 9.
2. Y. Hagiwara, T. Nakada, and A. Kunioka, Technical Digest of the 11th Int. PV Sci. and Eng. Conf., Sapporo, Japan, (1999) 83.
3. J. W. Park, G. Y. Chung, B. T. Ahn, H. B. Im, and J. Song, Thin Solid Films 235, (1993) 173.
4. M. Nishtani, T. Negami, M. Terauchi and T. Hirao, Jpn. J. Appl. Phys. 31, (1992) 192.
5. National Renewable Energy Laboratory Press Release. www.nrel.gov/ncpv/recordcell.html. February, 25, (1999).
6. M. Ruckh, D. Schmid, M. Kaiser, R. Schaffler, T. Walter, W. Schock, Proc. 1st WCPEC., (1994) 156.
7. V. Probst, J. Rimmasch, W. Stetter, H. Harms, W. Riedl, J. Holz, F. Karg, Proc. 13th EC Photov. Sol. En. Conf., Nice, (1995) 2123.
8. S. H. Kwon, B. T. Ahn, S. K. Kim, K. H. Yoon and J. Song, Thin Solids Films 323 (1998) 265.
9. M. A. Contreras, H. Wiesner, R. Matson, J. Tuttle, MRS symposium proceedings volume 426, San francisco, USA, (1996) 243.
10. M. Ruckh, D. Schmid, M. Kaiser, R. Schaffler, T. Walter, and H. W. Schock, 1st WCPEC, Hawaii, USA, (1994) 156.
11. V. Probst, F. Karg, J. Rimmasch, W. Riedl, W. Stetter, H. Harms, O. Eibl, MRS symposium proceedings volume 426, San francisco, USA, (1996) 165.
12. C. Heske, R. Fink, E. Umbach, W. Riedl, and F. Karg, J. Appl. Phys. Lett. 68 (24) 1996.
13. B. J. Stanbery, A. Davydov, H. Chang, and T. J. Anderson, NREL/SNL photovoltaics program review, procedding of the 14th conference a joint metting, Lakewood, (1996) 579.
14. D. Schmid, M. Ruckh, H. W. Schock, 1st WCPEC, Hawaii, (1994) 198.
15. T. Nakada, H. Fukuda, A. Kunioka, S.

- Niki, Proc. 13th European Photovoltaic Solar Energy Conf., (1995) 1597.
16. T. Yamaguchi, J. Matsufusa, A. Yoshida, J. Appl. Phys. 72 (12), (1992) 5657.
17. M. A. Contreras, B. Egass, P. Dippo, J. Webb, J. Granata, K. Ramanathan, A. Swartzlander, and R. Noufi, 26th IEEE PVSC,
18. S. B. Zhang, S. H. Wei, and A. Zunger, Phys. Rev. Lett. 78, (1997) 4059.
19. D. J. Schroeder, J. L. Hernandez, G. D. Berry, and A. A. Rockett, J. Appl. Phys. 83, (1998) 1519.
20. 박막태양전지 제조기술 실용화 연구, 동경공과대학 1996년 3월 보고서.
21. J. H. Scofield, S. Asher, D. Albin, J. Tuttle, M. Contreras, D. Niles, R. Reedy, A. Tennant, and R. Noufi, 1st WCPEC, Hawaii, USA, (1994) 164.