creative commons
COMMONS DEED

저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

[UCI]I804:48009-200000109348

Structural and Electrical characterization of CIGS thin films annealed by using RTP method

2018년 07 월

울산대학교 대학원
물리학과
허 록

Structural and Electrical characterization of CIGS thin films annealed by using RTP method

지도교수: 엄 영 호

이 논문을 이학석사학위 논문으로 제출합니다.

2018년 07 월

울산대학교 대학원
물리학과
허 록

허 록의 이학석사학위 논문을 인준함

심사 위원장 : 엄 영 호 (인)

심사 위원 : 김 석 원 (인)

심사 위원 : 신 영 한 (인)

2018년 07 월

울 산 대 학 교 대 학 원

Structural and Electrical characterization of CIGS thin films annealed by using RTP method

허 록

울산대학교 대학원 물리학과

요 약

현재 CIGS 박막 증착시 보편적으로 사용되고 있는 3-stage 공정의 후 열처리 공정의 단점을 보완하기 위하여 Co-evaporation 법을 이용하여 soda-lime glass 기판 위에 $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ layer를 증착시킨 후 RTP(Rapid Thermal Process) 방법으로 열처리 온도를 변화시키며 단시간 내에 후속 열처리를 하였다. 이때 온도 변화 범위는 200 ~ 500 ℃ 이며, 열처리 온도 조건에 따른 구조적 및 전기적 특성을 조사하였다.

구조적 특성을 조사하기 위하여 CIGS layer의 격자상수와 결정 입자의 크기를 계산하였으며, 전기적 특성을 조사하기 위하여 전하운반자 농도, 비저항, 이동도를 측정하였다. 모든 박막에서 chalcopyrite 구조임을 확인할 수 있었으며, 후속 열처리 온도 증가에 따라 격자상수가 5.683 Å 에서 5.729 Å 으로 증가하는 것을 확인하였고, 결정 입자의 크기는 최대 652.6 nm 까지 증가하였다. 전하운반자 농도는 실온에서 500 ℃ 까지 4.24×10^{19} cm^{-3} 로부터 1.72×10^{21} cm^{-3}으로 증가하였고, 이동도는 5.68×10^2 cm^2 / V·s로부터 4.43 cm^2 / V·s로 감소하였다. 비저항 값은 열처리 온도 조건에 따라 2.41×10^{-2}, 2.39×10^{-2}, 1.28×10^{-2}, 2.68×10^{-2}, 그리고 5.07×10^{-2} Ω·cm이었다.

목 차

국문초록 ・・・・・・・・・・・・・・・・・ 03

목 차 ・・・・・・・・・・・・・・・・・ 04

표 차 례 ・・・・・・・・・・・・・・・・・ 05

그림차례 ・・・・・・・・・・・・・・・・・ 06

I. 서 론 ・・・・・・・・・・・・・・・・・ 07

II. 연구배경 ・・・・・・・・・・・・・・・・・ 09

1. CIGS ・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 09

2. CIGS ($CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$)의 구조 및 물성 ・・・・ 11

III. 실 험 ・・・・・・・・・・・・・・・・・ 17

1. 시료 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 17

2. 실험방법 ・・・・・・・・・・・・・・・・・ 17

3. 분석방법 ・・・・・・・・・・・・・・・・・ 18

IV. 결과 및 고찰 ・・・・・・・・・・・・・・ 18

V. 결론 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 26

VI. 참고문헌 ・・・・・・・・・・・・・・・・ 29

표차례

표 1. 이상적인 chalcopyrite 원자 위치 단위 표

표 2-1. CIS 박막의 전기적 특성

표 2-2. $CuInSe_2$ 박막의 일반적인 물리적 성질.

표 3. 다양한 온도조건 에서의 후 열처리 공정에 따른 CIGS 박막의 구조적 특성

표 4. 다양한 온도조건 에서의 후 열처리 공정에 따른 CIGS 박막의 전기적 특성

그림차례

그림.1. (a) (112)와 (220), (312) 피크에서 chalcopyrite 구조상을 보여주는 CIGS 박막의 XRD 패턴. (b) CIS 피크처럼 왼쪽으로 이동하는 (112) 피크. (c) CIS 피크처럼 왼쪽으로 이동하는 (220) 와 (312) 피크

그림.2. 열처리 온도에 따른 격자상수

그림.3. 열처리 온도에 따른 Ga 와 Se의 원자 비

그림.4. CIGS 박막의 단면 사진 (a) RT, (b) 200 ℃, (c) 300℃, (d) 400 ℃, and (e) 500 ℃

그림.5. 표면 거칠기에 대한 CIGS 박막의 AFM 사진 (a) RT, (b) 200 ℃, (c) 300℃, (d) 400℃, and (e) 500 ℃

그림.6. AFM 데이터로부터 얻은 열처리 온도에 따른 CIGS 박막의 결정질 크기

1. 서 론

태양전지는 현재 다양한 분야에서 다양한 형태로 쓰이고 있다. 그 중에서 비정질 실리콘 태양전지는 지금까지 가장 많은 연구결과를 보였으며, 고효율, 저가를 위한 많은 기술이 개발되어 보편화 되고 있으나, 태양광에 장시간 노출 시 효율 감소 등으로 인하여 실용화에 많은 문제점을 가지고 있다[1,2]. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 지금까지 수많은 연구진들이 실리콘 외의 대체 물질을 개발해 왔으며, 대표적인 예로 CIGS($CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$)나 CdTe와 같은 물질을 사용한 박막형 태양전지가 있다. 그러나 CdTe의 경우 옴성 접합(ohmic contact)을 이루는 적절한 후면전극 물질을 찾기 어려우며, 현재의 카본 전극을 후면전극으로 사용할 경우 시간이 경과할수록 변환효율의 저하가 발생하였다[3-6]. 따라서 이러한 문제점을 극복할 수 있는 CIS($CuInSe_2$)박막 태양전지에 지금까지 많은 연구자들의 관심이 집중되고 있다.

CIS 박막은 직접 천이형 반도체로, ~ $10^5 cm^{-1}$의 광 흡수계수를 가지고, III족 또는 VI족 원소(S, Se)를 첨가함으로써 폭넓은 밴드갭을 가질 수 있다 (1.00 ~ 2.07 eV). 또한 열적으로 매우 안정적이기 때문에 태양전지 모듈로 제작된 후 빛에 노출된 상태에서 열을 받을 경우에도 다른 태양전지에 비해 효율감소가 매우 낮으며, 내습성 또한 우수한 것으로 보고되었다[7]. Flexible한 기판에 증착이 가능하여 다양한 응용분야에 적용할 수 있으며 태양전지 셀의 일부분이 파손되더라도 출력 값이 낮아지나 정상 작동하여 유지보수 및 관리에도 용이하다.

2014년 독일 Stuttgart의 ZSW 에서는 0.5 cm^2크기의 단일접합 소면적 박막 태양전지에서 세계 최고 효율인 21.7%를 기록한 바 있다[8]. 또한 NREL 공식 Best research-Cell Efficiencies 2017에서 Solexel 사의 23.3%(concentrator), ZSW 에서 21.7%를 기록한 바 있다[9]. 그러나 이러한 CIGS($CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$) 태양전지를 상용화하기 위해서는 구성하고 있는 제조 기법 및 물성 제어 등 앞으로 연구해 나가야 할 문제가 많다. 이러한 기술 개발은 미국이나 독일 등 선진국을 중심으로 이루어지고 있으나, 국내의 경우 아직까지 대면적화에 대한 분석 및 연구가 충분히 이루어 지지 않고 있어 선진국과의 기술격차가 상당히 나고 있는 상황이다.

현재 전 세계적으로 개인 휴대용 전자기기가 상용화 되고 있으며 이러한 휴대용 기

기의 기술개발 또한 꾸준히 이루어지고 있다. 그에 따라 휴대용 기기의 성능은 하루가 다르게 발전하고 있으나, 이를 구동 시킬 에너지원의 개발은 미비한 단계이다. 휴대용 기기의 특성은 말 그대로 휴대가 가능하다는 이점이나, 전력공급원의 문제가 있어 아직까지 많은 연구가 필요한 단계이다. 따라서 고정된 전력공급원이 아닌 휴대용 전력공급원을 이용하여 상시 충전, 전력 공급이 가능한 태양전지의 구현은 휴대용 기기의 기술 개발만큼 중요한 부분이 되고 있으며, 이를 위하여 각국에서 꾸준한 연구가 진행되고 있는 추세이다.

현재 CIGS 박막 태양전지 제작 시 가장 보편적으로 사용되고 있는 방법은 미국의 NREL(National Renewable Energy Laboratory)의 3-stage 공정이다. 이 공정에서는 마지막 3^{rd} stage이후 공정이 끝나더라도 고온상태인 기판에서의 Se 및 $In_2Se(g)$의 확산에 따른 Se 및 In 손실을 최소화하여 원하는 조성을 일정하게 유지하기 위해서 Se annealing을 실시한다[10]. 그러나 충분한 열에너지의 부족 현상으로 CIGS 박막 사이 사이에 void가 발생하고 있다. 이러한 점을 보완하기 위하여 충분한 시간동안 고온에서의 후 열처리 과정을 포함시킬 경우 물성 비 변화로 인하여 CIGS 박막 자체가 손상을 입게 된다.

본 연구에서는 기존의 CIGS 박막 제작 후 Se annealing process를 이용한 열처리 공정이 아닌, RTP system을 이용하여 짧은 시간 내에 각 온도 조건별 열처리를 통하여 CIGS 박막의 구조적 및 전기적 특성 변화에 대하여 조사 하였다.

2. 연구배경

2-1. CIGS ($CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$)

화합물 반도체 태양전지는 광흡수층과 전면전극층의 p-n 접합 형태로 이루어진다. 이중 4원소(quaternary) 화합물 반도체 $CuInGaSe_2$ 태양전지는 다층 박막의 형태로 구성된다. Soda-lime glass 기판 위에 Mo 후면전극층, CIGS 광흡수층, CdS 버퍼층, n-ZnO 전면전극층, 반사방지막층과 그리드 전극(Al/Ni)을 형성하여 제작하며, 통상적인 IT-반도체 소자와 달리 소자 패턴이 전혀 필요 없는 단순한 구조이다. 구조의 측면에서 가장 큰 차이점은 동일한 물질로 p-n 접합을 구성하는 것이 아니라 n-type CdS라는 반도체와의 이종접합을 형성한다는 것이다. 따라서 CdS 박막의 특성 및 이종접합의 계면 극성이 태양전지 특성을 결정하는 중요한 요소가 된다.

CIGS 소재는 CuInSe2의 3원소 반도체에 Ga 원소를 도핑 하여 효율을 증가시킨 것이다. 지금까지 최고의 셀 효율은 NREL 공식 Best research – Cell Efficiencies 2017에서 Solexel 사의 23.3%(concentrator), ZSW 에서 21.7%를 기록한 바 있다.

이 소재는 화합물이기 때문에 인위적인 밴드갭 조작을 통하여 에너지갭을 1.0 ~ 2.7 eV 까지 광대역으로 변환시킬 수도 있다. 이로써 직접적으로 효율을 향상시키거나, 광대역 밴드갭의 선택적 광 투과특성을 이용하여 다중 p-n 접합 구조인 탠덤 태양전지의 상층부 셀을 구성함으로써 효율을 향상시킬 수도 있으며, 염료감응형 태양전지(DSSC)와 같은 서로 다른 소재의 태양전지와 결합하여 이종접합 탠덤 태양전지의 제작도 가능하다. 4원소 화합물인 CIGS 광흡수층의 제조 방법으로는 가장 흔하게 사용되고 있는 동시증발법(co-evaporation)과 전구체의 증착 후 열처리에 의한 2-stage 공정법, 이 두 가지가 대표적인 공정으로 알려져 있다.

동시 증발 법은 단위 원소인 Cu, In, Ga 및 Se를 열 증발원 (thermal evaporator 혹은 Knudsen cell)을 이용하여 동시에 증발시켜 고온 기판에 박막을 형성하는 방법이다. 이는 1982년 미국 보잉사에서 개발된 방법으로, 각각의 증발원을 독립적으로 설치하여 사용하기 때문에 원소의 조성제어가 용이하고, 특히 도핑 소재인 Ga의 최적 비율 (Ga/(In+Ga)=0.3)을 제어하는 데 편리하다. 그러나 기본적으로 증발원이 점원이 되

기 때문에 대면적 기판에 박막을 형성하기에는 불리한 점이 많다. 따라서 대면적 박막 제작을 위해서는 선형 증발원의 개발이 시급한 실정이다. 대면적 박막의 대량 생산을 위해서는 기판이 선형 증발원 위에서 인라인으로 수평 이동하면서 박막이 제작되어야 하는데, 이 경우 조성 제어가 정지 상태에서 보다 매우 어려우며, 이는 효율 향상에 가장 큰 장애요인이 되고 있다. 기판의 온도 역시 중요한 변수이다.

CIGS 결정을 최적화하기 위하여 박막이 증착되는 동안 기판의 온도를 3단계로 변화시켜 주며 형성시키는데, 이를 3-stage 공정법이라 한다. 이는 1996년 미국 에너지연구소(NREL)에서 개발되었다. 마찬가지로 대면적화를 위한 인라인 공정에서는 온도제어도 정지 상태와 달라야 하며 역시 태양전지의 성능에 큰 변수로 작용한다.

기판의 종류로는 통상 soda-lime glass가 사용되고 있으며, 이외에 금속포일, 플라스틱, 폴리머 등 유연기판들이 다양하게 활용되고 있다. 특히, 유연 기판을 사용할 경우 roll-to-roll 공정에서 양산성이 대폭 증대된다는 장점이 있어, 스테인리스 스틸 포일을 기판으로 사용한 CIGS 태양전지의 양산이 일반화 되고 있다(미국 Global Solar Energy, 중국 Miasole).

다음은 2-stage 공정 방법이다. 대표적으로 알려진 것은 스퍼터링법에 의한 프리커서 증착과 화학조성을 완성하기 위하여 RTP system을 이용하는 것이다. 첫 번째 단계에서는 단위 원소인 Cu, In, Ga 혹은 Se이 스퍼터링 증착에 의해 순차적으로 기판 위에 프리커서 박막으로 형성된다. 다음 단계로는 CIGS 박막의 조성을 맞추기 위하여 고온전기로에서 하이드라이드 가스(H_2Se, H_2S)분위기에서 열처리를 하거나 RTP system을 이용하여 셀렌화를 하게 된다. 사용 소재에 따라 셀렌화(selenization) 혹은 황화(sulfurization) 열처리 공정법이라 불린다. 이 방법은 동시 증발법에 비하여 박막의 균일성이 좋고 소재의 활용도도 높일 수 있기 때문에 제작공정의 저가화 가능성이 크다. 이 방식의 양산화 기술은 1980년대 ARCO Solar (미국)에서 개발되었으며, 일본에 기술이 도입되어 Showa Shell에서 대면적 CIGS 모듈 효율 13.4%를 얻은 바 있다. 그러나 동시 증발법에 비하여 기술이 상대적으로 잘 알려져 있지 않기 때문에 초기 개발에 문제가 발생된다.

기타 전구체를 만드는 방법으로 CIGS 나노입자를 이용한 잉크 프린팅 법과 전기화학증착법 등이 이용되고 있다. 이 기술의 가장 큰 장점은 소재의 활용률이 높다는 것으로, 진공증착 방식에서의 소재 활용률은 30%대인 것에 비하여 90% 이상의 소재 활용이 가능하다.

2-2. CIGS ($CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$)의 구조 및 물성

I-III-VI_2 3원소 chalcopyrite 반도체 연구의 시초는 non-linear optics와 태양전지를 위한 것이었다. I-III-VI2 chalcopyrite 결정구조는 2원소 화합물과는 다르게 구성되어 있다[11]. 즉 Zinc-blende 구조에서는 가전자대(valence band)가 s와 p-orbital로 구성되어 있으나, 3원소 chalcopyrite 구조는 d-orbital이 s와 p-orbital로 이종교배 되어 있다. 또한 직접천이형 에너지 밴드갭을 가지고 있으며, 가장 낮은 에너지 밴드갭은 1.0 eV이상을 나타내고 있다[12]. I-III-VI_2 화합물은 이온성이 높기 때문에 가전자대의 정점이 평탄하다. 이는 I-III-VI_2와 2원소 반도체보다 낮은 정공 이동도를 가짐을 의미한다. 따라서 태양전지에 사용할 때 이 물질은 높은 이동도와 소수 전자의 확산 거리를 크게 하는 것이며, 따라서 전기적으로 n-type보다는 p-type을 갖는 것이 유리하게 된다.

I-III-VI_2 chalcopyrite 상은 원형 형태의 광물질 chalcopyrite인 $CuFeS_2$로서 142d space group에 속한다. 이 단위격자에서 4개의 VI족 원자들은 다시 각각 2개씩의 I, II족 원자들로 사면체로 구성되어 있음을 볼 수 있다. 이때 I, II족 원자들이 무작위하게 분포되어 있다면, cubic zinc blende 구조를 형성하게 되므로, 이러한 chalcopyrite 결정구조는 c / a = 2인 ZnS 초격자 결정구조를 가짐을 알 수 있다.

표 1에서와 같이 이상적인 chalcopyrite 원자 위치가 있다. 여기서 j는 VI족 원자의 변이인자로서 I-III-VI_2 화합물에 따라 다른 값을 가지며, CIS 박막의 경우 0.0015의 값을 가진다.

표 1. 이상적인 chalcopyrite 원자 위치 단위 표

I족 원자	(0, 0, 0), (1/2, 0, 1/4), (1/2, 1/2, 1/2), (0, 1/2, 3/4)
III족 원자	(1/2, 1/2, 0), (0, 1/2, 1/4), (0, 0, 1/2), (1/2, 0, 1/2)
VI족 원자	(3/4, 1/4+j, 1/8), (3/4, 3/4-j, 1/8), (1/4-j, 1/4, 3/8), (3/4+j, 3/4, 3/8), (3/4, 3/4-j, 5/8), (1/4, 3/4+j, 5/8), (1/4+j, 1/4, 7/8), (3/4-j, 3/4, 7/8)

이와 같은 특성들로 인하여 XRD 상에서 초격자 특성 피크의 존재와 <204, 220>, <116, 312> 피크와 같은 피크의 중복 형성으로 chalcopyrite 구조를 확인 할 수 있다. CIS의 녹는점은 986℃로서 비합치 녹는점을 가지며, cubic 걸정구조인 sphalerite 상을 나타내다가, 이 온도이하에서는 정방 정계 결정구조인 chalcopyrite 상으로 고상변태를 하는 재료이다. 이종접합 태양전지 구조에서는 광흡수층 재료로 사용되는 CIS는 chalcopyrite 상을 나타내는데, 상은 3가 요소(In^{+++})쪽으로 확장되어 존재하고, 600℃ 부근에서 가장 넓은 조성범위를 보이고 있다. 1가 원소인 Cu가 11:2의 조성비에서 Cu-rich로 진행함에 따라 Cu_2Se와 CIS의 혼합물 형태로 존재한다는 것을 알 수 있다. 그리고 In-rich로 진행함에 따라 ordered vacancy compound(OVC) 결함 chalcopyrite라 명칭 하는 구조를 가지게 된다. 또한 이차상인 In과 Cu의 셀렌화는 CIS 박막의 기준 Gibbs 자유 에너지보다 낮기 때문에 CIS 박막 제조 시 제 2차상들이 형성될 가능성이 크다.

CIS는 chalcogen pressure의 유무에 따라 n 또는 p-type 반도체로 변화가 가능하다. 이종접합 태양전지를 제조하는데 있어서 CIS 재료의 전기적 성질을 조절하는 기술이 태양전지의 최종 변환효율에 많은 영향을 준다고 알려져 있다[11]. 보고된 단결정 CIS의 전기적 특성의 이론적 최댓값은 표 2-1에서 나타낸 다음과 같다.

표 2-1. CIS 박막의 전기적 특성

ρ_n	0.05 Ω - cm	ρ_p	0.5 Ω - cm
$N_d - N_a$	4 x 10^{17} cm^3	$N_a - N_d$	1 x 10^{18} cm^3
μ_n	320 cm^2/Vs	μ_p	10 cm^2/Vs

그러나, co-evaporation 방법에 의해 증착된 CIS 박막은 제조조건에 따라 다양한 조성비를 가지는 박막제조가 가능하며, 박막의 조성은 CIS 박막의 전기적 특성 또한 매우 민감한 변화율을 보인다. 특히 Cu/In비가 전기적 특성에 가장 많은 영향을 미친다. CIS 박막의 일반적인 물리적 성질을 표 2-2에 요약하여 나타내었다.

표 2-2. $CuInSe_2$ 박막의 일반적인 물리적 성질.

Physical properties	Values
Density	5.77 g/cm^{-3}
Transition temp. to shalerite structure	810 ℃
Melting temperature	986 ℃
Lattice parameters ao co	 5.789 Å 11.62 Å
Thermal expansion coeff. (@ 273K) a axis c axis	 8.32 x 10^{-6} / K 7.89 x 10^{-6} / K
Thermal conductivity	0.086 W / cm · K
Compressibility	1.4 x 10^{-11} m^2 / N
Dielectric constant Low freq. High freq.	 1.36 ± 2.4 8.1 ± 1.4
Sound velocity (longitudinal)	2.2 x 10^5 cm / s
Effective Mass Electrons Holes (Heavy) (Light)	 0.09 m_e 0.71 m_h 0.092 m_h
Pressure dependance of gap dEg / dP	2.8 x 10^{-11} eV / K
Temperature dependance of gap dEg / dT (77~300K)	-2 ± 1 x 10^{-4}
Symmetry	chalcopyrite
Electrical resistivity (polycrystalline thin films)	Cu rich : 0.001 Ω · cm In rich : >100 Ω · cm

또한 CIS상을 형성하기 위해서는 다음과 같은 반응식을 이용할 수 있다.

$$Cu_2Se + In_2Se_3 \rightarrow {}_2CuInSe_2$$
$$2CuSe + In_2Se_3 \rightarrow {}_2CuInSe_2 + Se$$
$$CuSe + InSe \rightarrow CuInSe_2$$

그러나 CuSe나 Cu_2Se 등은 낮은 온도에서 안정한 상으로 고온으로 상승할 시 $Cu_{2-x}Se$로 Se의 분해가 일어난다. 그러므로 가장 안정된 반응은 Cu_2Se와 In_2Se_3와의 반응으로 이루어진다.

$$Cu_2Se + In_2Se_3 \rightarrow 2CuInSe_2$$
$$Cu_2Se + In_2Se_3 \rightarrow Cu2In4Se_7$$
$$Cu_2Se + 3In_2Se_3 \rightarrow 2CuIn3Se_5$$
$$Cu_2Se + 5In_2Se_3 \rightarrow 2CuIn_5Se_8$$

이처럼 In이 과잉으로 반응한 상을 OVC 라고 한다. 일반적으로 3-stage 공정에서 두 번째 단계까지 형성된 Cu-rich한 CIS 박막에 세 번째 단계에서 In과 Se을 공급하여 표면에 In-rich한 CIS 박막을 형성시킨다. 이때 세 번째 단계에서의 In과 Se의 증착은 박막표면에서 Cu-poor한 CIS 박막을 형성하게 되는데 이때 Cu의 조성비의 10% 이하의 값을 나타내게 되면, 이는 $CuIn_3Se_5$에 해당하는 조성을 가지게 된다. 따라서 $CuIn_3Se_5$ 상은 In-rich 한 상으로, Cu나 Se의 결함이 있는 vacancy가 존재하는 상이다.

일반적으로 Se vacancy와 Cu vacancy가 같은 경우 OVC의 두께가 증가함에 따라 개방전압은 감소하며, 단락전류는 증가하게 된다. 단락전류의 증가는 장파장의 광특성이 우수하기 때문이다. 따라서 두께가 얇은 OVC는 재결합이 bulk CIS에서 일어나기 때문에 개방전압을 증가시킨다. 그러나 단락전류는 반대로 감소하기 때문에 최고의 효율을 얻기 위해서는 적절한 두께가 필요하다. Cu vacancy가 Se vacancy의 농도를 초과하여 p-type 특성을 보일 때 Cu의 농도가 증가함에 따라 약한 p-type에서 강한 p-type으로 캐리어 농도가 증가하며, 공핍영역이 감소하게 된다. 이는 개방전압을 향상시키며, 단락전류가 감소하는 현상을 나타낸다. 반대로 Se vacancy의 농도가 Cu

vacancy의 농도보다 높아지면 OVC와 CIS로 변화하며, 동종접합을 보이게 된다. 이러한 경우는 p-n 접합이 OVC와 CIS 사이에 형성됨으로써 캐리어의 재결합이 CdS/CIS 계면에서 일어나기 때문에 단락전류의 감소현상으로 나타난다[12].

$$\triangle s = [Cu] / [In] - 1$$

$$\triangle m = 2[Se] / ([Cu] + 3[In]) - 1$$

여기서, [Cu], [In], [Se]는 Cu, In, Se의 농도이다. 비분자성(△m) 은 이온결함의 농도에 영향을 주어 결국 이온 전도와 자기확산에 영향을 끼치지만 페르미 준위를 변화시키지는 못한다. 이 값은 음의 값으로 증가할 경우에 $CuInSe_2$의 전기비저항은 증가하며, 양의 값으로 증가할수록, 전기비저항은 감소하게 된다. 화학양론으로부터의 편차(△s)는 전자결함의 농도와 이온결함의 농도 모두에 영향을 주어 결국 페르미 준위와 이온전달에 영향을 끼치게 된다.

Groenink와 Janse[13]는 ABX_2로 표현되는 3원계 화합물의 defect chemistry를 계산하였다. 그들은 X_2 분압에 대한 거의 모든 가능한 결함들의 농도의존성과 상이한 주요 결함 쌍들에 대하여 형성에너지와 전기적 활동을 결정했다. 또한 특정 결함 쌍들이 존재할 조건(△m, △s)을 유추해 냈는데, △m > 0 일 때는 Cu_xSe의 초과에 해당하고, △s > 0일 때는 고정된 분자성에서 음이온의 초과를 의미한다. 즉, metallic vacancy (acceptor)가 존재하면 p-type을 형성하며, Se vacancy가 존재하면 n-type을 형성함을 의미한다.

3. 실 험

3-1. 시료

본 연구에서는 dc-sputter system을 사용하여 세척된 soda-lime glass 위에 후면전극으로 사용할 Mo 박막을 1 ㎛로 증착시켜 기판으로 사용하였다. CIGS 박막을 증착시키는데 사용된 co-evaporation 시스템은 4개의 Knudsen type MBE용 effusion 셀을 이용하여 0.5 ~ 4 ㎛ 두께의 CIGS 박막을 1 ~ 5 Å/s의 증착 속도로 증착하게 한다. 증착 공정의 기본압력은 $3x10^{-6}$ Torr이다. 기본 물질로는 고순도 Cu (iNexus, 99.997%), In (iNexus, 99.99%), Ga (iNexus, 99.9999%), 그리고 Se (Alfa Aesar, 99.999%)을 사용하였으며, MBE용 effusion cell을 써서 동시에 모든 물질을 co-evaporation 하여 증착시켰다.

3-2. 실험방법

CIGS 박막이 성장되는 동안 모든 재료의 source 온도는 T_{so}(Cu)=1,300℃, T_{so}(In)=1,010℃, T_{so}(Ga)=1,050℃, 그리고 T_{so}(Se)=350℃로 설정하였다. 기판 온도는 400 ~ 600 ℃ 로 설정하였으며, 증착 시간은 약 40분으로 하였다. CIGS 박막 증착 후 RTP 시스템 내에서의 열처리공정은 기본 압력 760 Torr에서 진행하였으며, 각 시료의 열처리 온도는 RT(실온, 열처리 하지 않은 시료), 200, 300, 400, 그리고 500 ℃에서 1분간 승온 시킨 뒤 2분간 유지한 후 열처리 과정을 실행하였다.

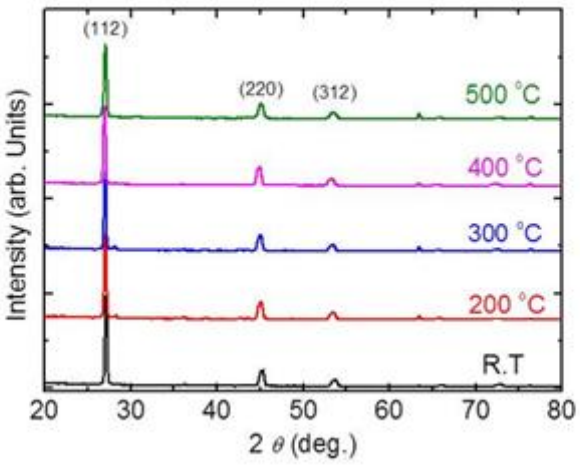
3-3. 분석방법

성장시킨 CIGS 박막의 구조적 특성을 분석하기 위하여 X-ray diffractometer (XRD, Rigaku RAD-3D, Japan)를 사용하였으며, 박막의 단면을 이용한 두께, 표면의 거칠기 및 결정의 크기를 관찰하기 위하여 field emission scanning electron microscope (FE-SEM)과 atomic force microscope (AFM, Nanodute with Nanonavi 2 station)를 사용하였

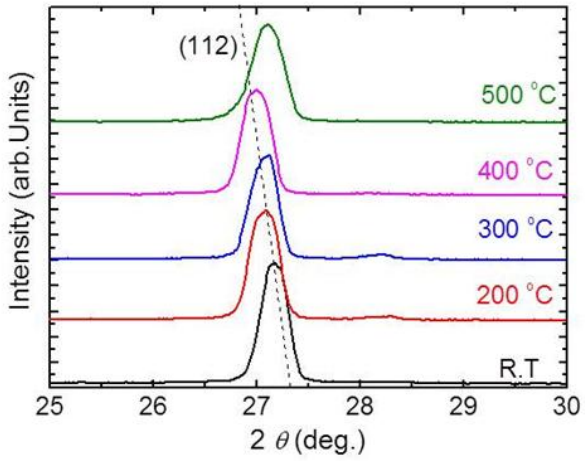
다. 시료의 조성비 분석을 위해서는 FE-SEM에 장착된 energy dispersive spectroscopy (EDS)를 사용하였으며, 전기적 특성은 Hall 효과 측정 장치(HMS-5000, Ecopia, Korea)를 사용하여 시료의 운반자 농도, 이동도 및 비저항 값을 측정하여 분석하였다.

4. 결과 및 고찰

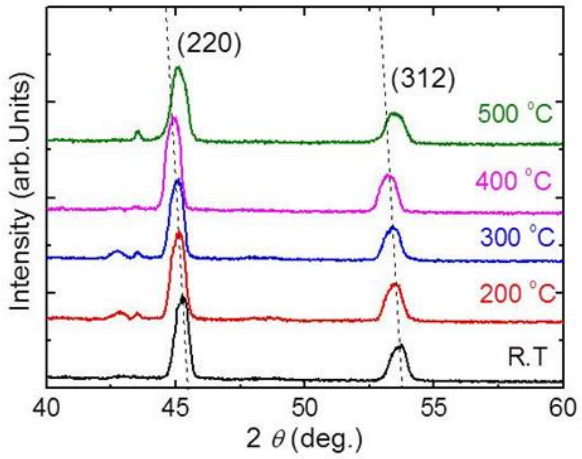
그림 1은 CIGS 박막의 열처리 온도에 따른 θ-2θ X-선 회절 스펙트럼을 보여주고 있다. (112), (220), 그리고 (312) 면에 대한 피크가 확인 되었으며, 이를 이용하여 chalcopyrite 구조를 가지고 있음을 확인할 수 있었다[11]. (112) 피크의 경우 열처리 온도에 따라 위치가 27.123° 에서 27.071° 까지, (220) 피크의 경우 45.080° 에서 44.986° 까지, 그리고 (312) 피크의 경우 53.651° 에서 53.650° 까지, 왼쪽으로 이동되는 형태로 보아 열처리 온도가 높아질수록 박막이 CIS화 하는 것을 알 수 있으며, 이는 조성비 변화에 의한 영향으로 보인다[12,13].



(a)



(b)



(c)

그림.1. (a) (112)와 (220), (312) 피크에서 chalcopyrite 구조상을 보여주는 CIGS 박막의 XRD 패턴. (b) CIS 피크처럼 왼쪽으로 이동하는 (112) 피크. (c) CIS 피크처럼 왼쪽으로 이동하는 (220) 와 (312) 피크.

각 Miller 지수에 대한 회절각 2θ에 대응하는 격자상수 a를 식(1)을 이용하여 계산하였다.

$$a = \frac{\lambda\sqrt{h^2+k^2+l^2}}{2\sin\theta} \quad (1)$$

이때 λ는 XRD 분석시 사용한 광원의 파장값(1.5416 Å)이며, θ는 각 피크 값에 대응하는 회절각, 그리고 (hkl)은 각 피크에 대한 2θ에 대응하는 Miller 지수를 뜻한다.

표 3과 그림 2는 후 열처리 온도 변화에 따른 격자상수를 나타낸 것이다. 후 열처리 온도가 증가함에 따라 5.683 Å에서 5.729 Å까지 격자상수가 증가함을 알 수 있다. 후 열처리 온도가 증가할수록 In 조성비 x = 0 ~ 1로 변하며 격자상수 값이 CIS에 가까워짐을 알 수 있다. 또한 격자상수가 커지는 이유는 chalcopyrite 구조에서 치환된 In의 이온반경(1.67 Å)이 Ga의 이온반경(1.35 Å)에 비해 더 크기 때문이기도 하다. 그리고 후 열처리 과정에서 CIGS layer의 상층 부분에 있는 Ga이 표면에서 layer 내부로 녹아 들어가서 Ga과 In의 조성비 변화가 발생하게 되며, 이는 그림 3에서 확인할 수 있다. 입자 크기(D_G)가 커지면 트랩 상태 밀도(N_T)는 감소하게 되고, 이는 보다 큰 입자에서 disorder의 감소 결과로 볼 수 있다. 이 효과는 다음의 N_T와 D_G사이의 경험식을 사용하여 표현할 수 있다[14].

$$N_T = (35 + 2.55D_G - 0.363) \times 10^{10}(cm^{-3}) \quad (2)$$

따라서 후 열처리를 통하여 격자 상수의 값이 증가함에 따라 결정의 크기 또한 증가함을 알 수 있다. 그러나 500 ℃에서는 Se 조성비의 급격한 변화와 CIGS 박막의 변형이 일어났으며, 격자 상수 값이 다시 줄어드는 경향성을 보였다.

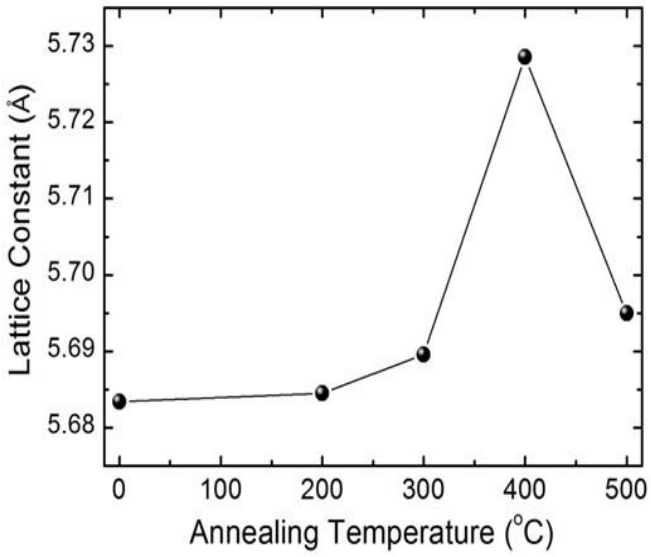


그림.2. 열처리 온도에 따른 격자상수

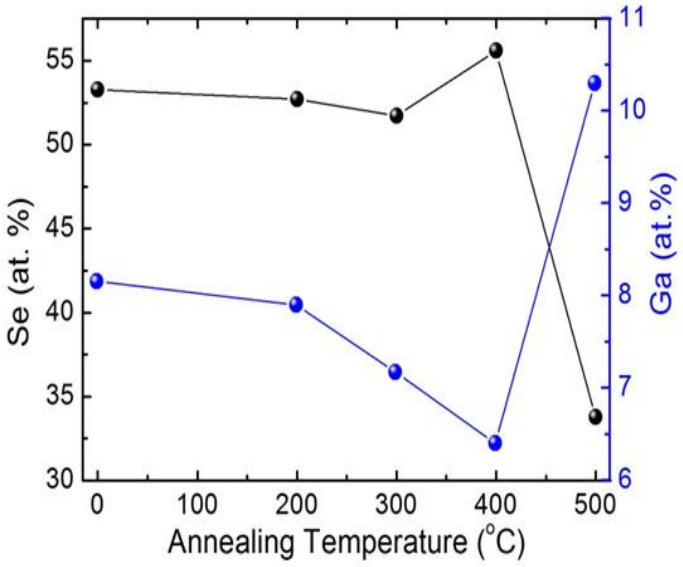


그림.3. 열처리 온도에 따른 Ga 와 Se의 원자 비

표.3. 다양한 온도조건 에서의 후 열처리 공정에 따른 CIGS 박막의 구조적 특성

After annealing Temp. (℃)	Lattice Constant a (Å)	Roughness (nm)	Grain Size (nm)	Thickness (μm)
RT	5.683	39.92	495.0	4.95
200	5.685	31.47	537.6	5.03
300	5.690	41.57	547.3	4.88
400	5.729	35.67	652.6	4.72
500	5.695	38.33	586.8	4.48

그림 4는 FE-SEM을 사용하여 열처리 온도에 따른 단면을 측정한 것이다. 열처리 온도가 증가할수록 결정 입자들의 크기가 커지면서 CIGS 층의 void가 확연히 줄어드는 모습을 확인할 수 있었다. 또한 표 3에서와 같이 후 열처리 온도가 높아질수록 두께 또한 줄어들었으며, 이는 void가 줄어들면서 CIGS 박막이 전체적으로 소결되었다고 판단된다. 또한 AFM 현미경을 이용한 결정크기 결과에도 부합된다.

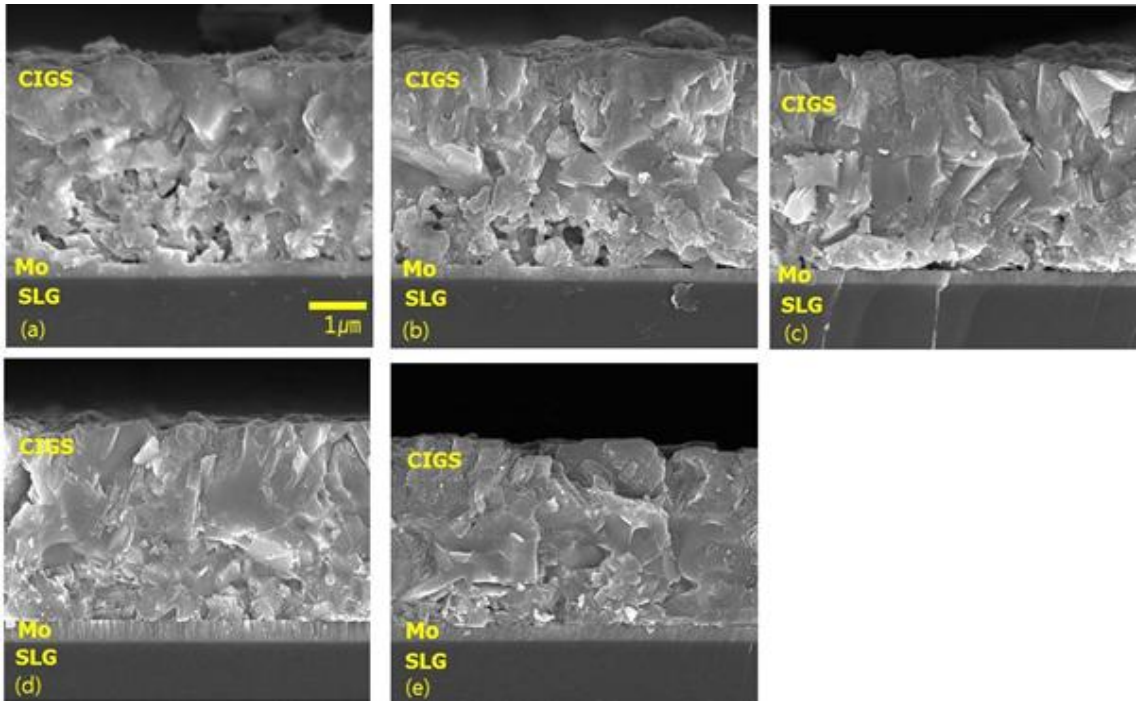


그림.4. CIGS 박막의 단면 사진

(a) RT, (b) 200 ℃, (c) 300℃, (d) 400 ℃, and (e) 500 ℃

그림 5는 AFM 현미경 사진으로 CIGS 박막의 표면 거칠기를 보여주고 있다. 열처

리를 하지 않은 시료부터 500 ℃까지 표면 거칠기는 39.92 nm, 31.47 nm, 41.57 nm, 35.67 nm, 그리고 38.33 nm 의 값을 나타냈으며, 그림 6에 열처리 온도에 따른 결정 크기 변화를 보였으며, 각각 495.6 nm, 537.6 nm, 547.3 nm, 652.6 nm 그리고 586.8 nm 이었다. 표면 거칠기의 경우 200 ℃와 400 ℃의 조건에서 낮은 값을 나타냈으며, 400 ℃일 때 가장 큰 결정 크기를 갖는 것을 확인할 수 있었다.

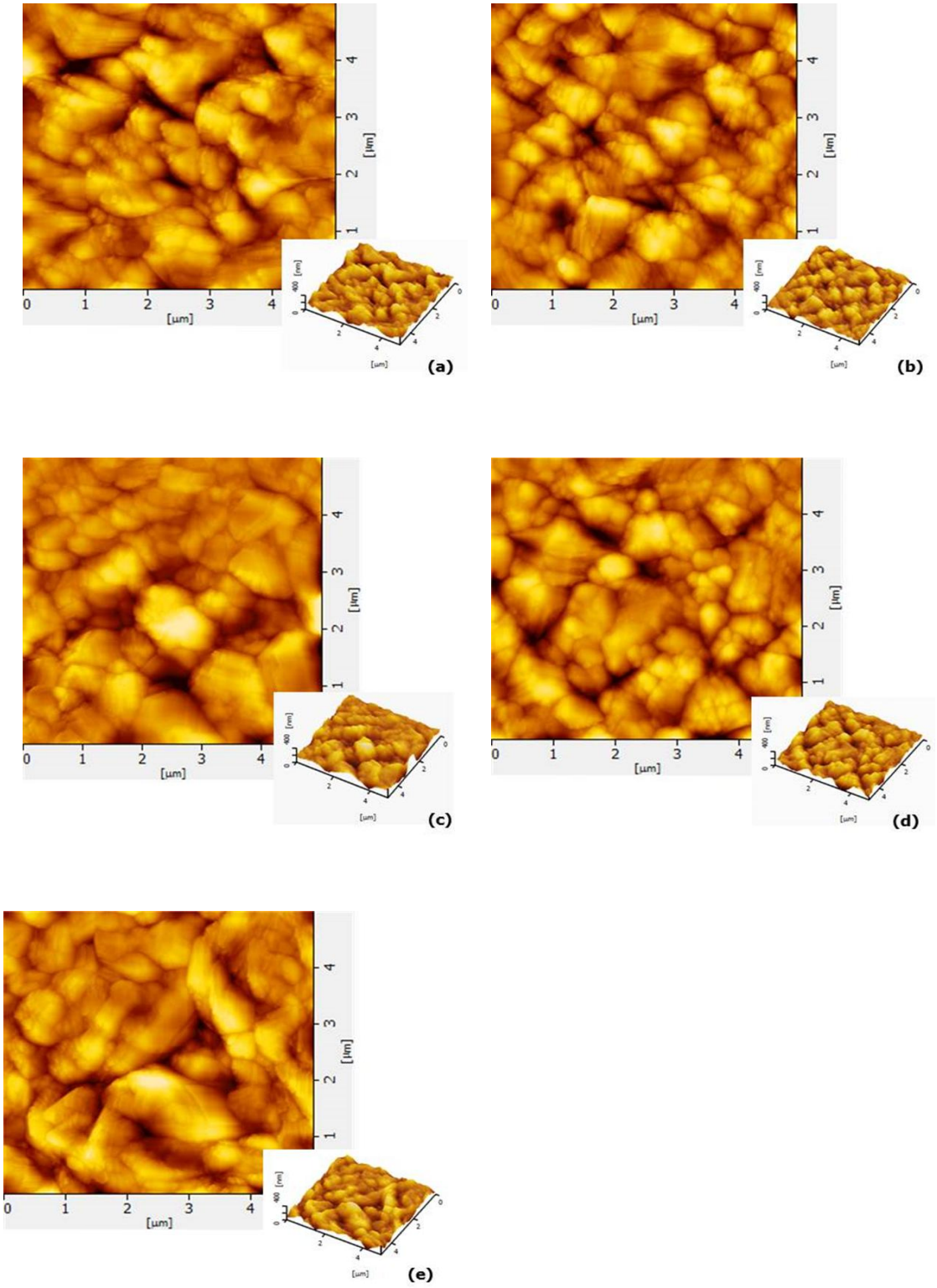


그림.5. 표면 거칠기에 대한 CIGS 박막의 AFM 사진

(a) RT, (b) 200 ℃, (c) 300℃, (d) 400℃, and (e) 500 ℃

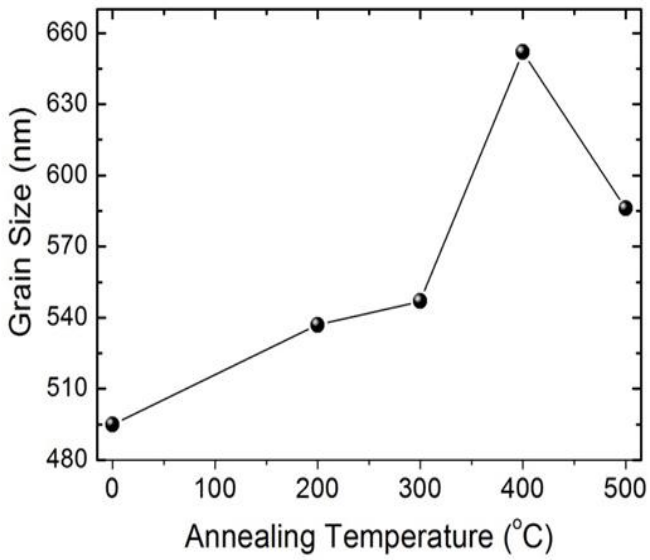


그림.6. AFM 데이터로부터 얻은 열처리 온도에 따른 CIGS 박막의 결정질 크기

표 4 는 CIGS박막의 후속 열처리 온도에 따른 전기적 특성 변화를 나타내고 있다. 후속 열처리 온도가 높아질수록 운반자 농도는 $4.24 \times 10^{19}cm^{-3}$ ~ $1.72 \times 10^{21}cm^{-3}$로 증가하며, 일반적으로 버퍼층과 광흡수층의 운반자 농도가 ~ $10^{21}cm^{-3}$인 것을 감안하면 흡수층 으로써 적절한 운반자 농도를 갖기 위해서는 200 ℃ 이상의 후속 열처리 온도가 적합하다는 것을 알 수 있다[15]. 또한 운반자 농도가 증가함에 따라 이동도는 감소하는 모습을 나타내었으며, 최소 4.43 $cm^2/V{\cdot}s$를 나타내었다[16]. 비저항의 경우 후속 열처리 온도가 증가할수록 커지는 경향을 보였으며, 300 ℃일 때 1.28×10^{-2} Ω.cm로 가장 큰 값을 나타내었다. 그러나 400 ℃에서 다시 감소하기 시작하여 500 ℃에서는 5.07×10^{-2} Ω.cm으로 가장 낮은 값을 보였으며, 따라서 400 ℃ 부근이 가장 적합한 열처리 환경이라고 판단된다.

Annealing Temp. (℃)	Carrier Concentration (cm^{-3})	Mobility ($cm^2/V{\cdot}s$)	Resistivity (Ω·cm)
RT	4.24×10^{19}	5.68×10^{2}	2.41×10^{-2}
200	7.90×10^{20}	3.22×10^{1}	2.39×10^{-2}
300	2.34×10^{20}	2.01×10^{1}	1.28×10^{-2}
400	9.95×10^{20}	3.07×10^{1}	2.68×10^{-2}
500	1.72×10^{21}	4.43×10^{0}	5.07×10^{-2}

표.4. 다양한 온도조건 에서의 후 열처리 공정에 따른 CIGS 박막의 전기적 특성

5. 결 론

Co-evaporation 방법으로 유리기판 위에 CIGS 박막을 증착 시킨 후 RTP system을 이용하여 후속 열처리 온도에 따른 박막의 특성을 확인하였다. 후속 열처리 온도가 증가할수록 격자상수가 증가하였으며, 점차 CIS화 한다는 것을 확인하였다. 또한 열처리 온도가 증가할 때마다 결정의 크기가 커지면서 운반자 농도가 4.24 × 10^{19} cm^{-3}으로부터 1.72 × 10^{21} cm^{-3}으로 증가하였으며, 이에 따라 이동도는 5.68 × $10^{2}cm^{2}$ / V·s로부터 4.43 cm^{2} / V·s 으로 감소하였다. 비저항 값은 RT ~ 500 ℃까지 5.07 × 10^{-2} Ω·cm로부터 2.41 × 10^{-2} Ω·cm까지로 감소하였으며, 400 ℃에서 2.68 × 10-2 Ω·cm 이었다. 본 논문의 연구결과를 통하여 박막 태양전지의 흡수층인 CIGS 박막에 대한 400 ℃ 부근에서의 후속 열처리 공정이 결정성 및 전기적 특성을 향상시키는데 가장 적합한 온도임을 알게 되었으며, 이를 바탕으로 저가형 CIGS 셀 양산공정에 도입하여 한층 안정화된 cell 연구 및 개발에 도움이 될 것으로 판단된다.

6. 참고문헌

[1] D. L. Staebler et al., Stability of N-I-P Amorphous Silicon Solar Cell, Appl. Phys. Lett. 39 (9) (1981) 733.

[2] S. Guha et al., Enhancement of open circuit voltage in high efficiency amorphous silicon alloy solar cells, Appl. Phys. Lett. 49 (4) (1986) 218.

[3] D.L. Batzner et al., Development of efficient and stable back contacts on CdTe/CdS solar cells, Thin Solid Films 387 (2001) 151.

[4] P. Nollet et al., The back contact influence on characteristics of CdTe/CdS solar cells, Thin Solid Films 361-362 (2000) 293-297

[5] K. Durose et al., Materials aspects of CdTe/CdS solar cells, Journal of Crystal Growth 197 (1999) 733-742

[6] S.H. Demtsu, J.R. Sites et al., Effect of back contact barrier on thin film CdTe solar cells, Thin Solid Films 510 (2006) 320-324

[7] L. M. Woods et al., Wide-bandgap CIAS thin film photovoltaics with transparent back contacts for next generation single and multi-junction devices, Materials Science and Engineering B 116 (3) (2005) 297.

[8] P. Jackson et al., Properties of Cu (In, Ga) Se2 solar cells with new record efficiencies up to 21.7%, Phys. Status Solidi RRL, 1−4 (2014)

[9] M. A. Green et al., Solar cell efficiency tables (version 50), Wiley, 10. 1002/pip. 2909

[10] K. Otte et al., Flexible Cu(In,Ga)Se2 thin film solar cells for space application, Thin Solid Films 511 − 512 (20026) 613 − 622

[11] K. Zweibel, R. Michell, and A.hermann, Proc.n 18th IEEE Photovoltaic Specialists Conf., (1985) p. 1393.

[12] 권세한, “Co-evaporation 방법을 이용한 $Cu(In_x,Ga_{1-x})Se_2$ 태양전지의 제조 및 특성에 관한 연구”, 한국과학기술원 박사학위논문 (1998).

[13] Groenink and Janse, J of Phys. Chem. 110, (1978) p. 17.

[14] M. Park et al., Characteristics of Cu(In,Ga)Se2 (CIGS) thin films deposited by a direct solution coating process, Journal of Alloys and Compounds 513 (2012) 68 − 74

[15] F. Ping et al., Growth and Characterization of CIS Thin Films Prepared by Ion Beam Sputtering Deposition, CHIN. Phys. Lett. Vol. 27, No. 4 (2010) 046801

[16] M. A. Padmanabha Rao et al., UV dominant optical emission newly detected from radioisotopes and XRF sources, Brazilian Journal of Physics, vol. 40, no. 1, March, 2010

[17] Navneet Gupta and B. P. Tyagi et al., Effect of grain size on the mobility and transfer characteristics of polysilicon thin-film transistors, Indian Journal of Pure & Applied Physics Vol. 42, July 2004, pp 528-532

[18] K Matsumura et al., Characterization of carrier concentration in CIGS solar cells by scanning capacitance microscopy, Meas. Sci. Technol. 25 (2014) 044020 (5pp)

[19] S. A. Dinca, E. A. Schiff, W. N. Shafarman, B. Egaas, R. Noufi et al., Electron drift mobility measurements in polycrystalline $Cu(In_{1-x},Ga_x)Se_2$ solarcells, Appl. Phys. Lett. 100, 103901 (2012)

Structural and Electrical characterization of CIGS thin films annealed by using RTP method

Rock Huh

Department of Physics, University of Ulsan 44610

A $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ light absorber layer which was deposited on the soda-lime glass substrate by using the co-evaporation method was post-annealed at various temperatures by using a rapid thermal process method. The structural and the electrical properties of the deposited layer annealed at temperatures in the range of 200 ℃ ~ 500 ℃ were investigated. The lattice constant and the grain size were calculated to investigate the structural properties, and the deposited film showed a chalcopyrite structure, and the lattice constant and the grain size increased from 5.683 Å to 5.729 Å and up to 652.6 nm, respectively, with increasing post-annealing temperature. Moreover, the charge carrier concentration increased from 4.24 x 10^{19} cm^{-3} to 1.72 x 10^{21} cm^{-3}, while the mobility decreased from 5.68 x 10^2 $cm^2/V.s$ to 4.43 $cm^2/V·s$. The resistivities of the films were 2.41 x 10^{-2}, 2.39x10^{-2}, 1.28x10^{-2}, 2.68x10^{-2}, and 5.07x10^{-2} Ω.cm, at post-annealing temperatures of RT, 200 ℃, 300 ℃, 400 ℃, and 500 ℃, respectively.