

ZnO:Al 투명전도막을 이용한 높은 개방전압을 갖는 비정질 실리콘 박막 태양전지 제조

이정철*, 안세진, 윤재호, 송진수, 윤경훈

Amorphous silicon thin-film solar cells with high open circuit voltage by using textured ZnO:Al front TCO

Jeeong Chul Lee*, Sehin Ahn, Jae Ho Yun, Jinsoo Song, and Kyung Hoon Yoon

Abstract Superstrate pin amorphous silicon thin-film (a-Si:H) solar cells are prepared on SnO₂:F and ZnO:Al transparent conducting oxides (TCO) in order to see the effect of TCO/p-layers on a-Si:H solar cell operation. The solar cells prepared on textured ZnO:Al have higher open circuit voltage V_{oc} than cells prepared on SnO₂:F. Presence of thin microcrystalline p-type silicon layer (μ c-Si:H) between ZnO:Al and p a-Si:H plays a major role by causing improvement in fill factor as well as V_{oc} of a-Si:H solar cells prepared on ZnO:Al TCO. Without any treatment of pi interface, we could obtain high V_{oc} of 994mV while keeping fill factor (72.7%) and short circuit current density J_{sc} at the same level as for the cells on SnO₂:F TCO. This high V_{oc} value can be attributed to modification in the current transport in this region due to creation of a potential barrier.

Key words 비정질 실리콘(a-Si:H), 박막(thin-film), 태양전지(solar cell), ZnO:Al, 개방전압(V_{oc})

* 한국과학기술연구원 시스템 연구부
 ■E-mail : jcleee@kier.re.kr ■Tel : (042) 860-3415 ■Fax : (042) 860-3739

1. 서론

실리콘 박막 태양전지는 CuInGaSe₂ 화합물 박막과 함께 차세대 저가, 고 효율 태양전지로 관심을 모으고 있다. 다양한 구조의 실리콘 박막 태양전지 중 비정질 실리콘(amorphous silicon, a-Si:H) 박막 태양전지는 오래전 상용화에는 성공하였으나, 여전히 변환효율이 낮고 빛에 의한 열화현상(Staebler Wronski Effect)⁽¹⁾으로 인해 기존의 결정질 실리콘(c-Si) 태양전지에 비해 시장 점유율이 매우 낮은 실정이다.

비정질 실리콘 박막 태양전지의 효율을 높이기 위해 a-Si/a-SiGe, a-Si/ μ c-Si 2중(tandem) 또는 a-Si/a-SiGe/a-SiGe 3중(triple) 구조의 태양전지가 개발되고 있으나 변환효율(15% 이하)⁽²⁾이 c-Si 태양전지(24%)에 비해 여전히 낮다. 적층형 박막 태양전지의 개방전압(V_{oc})은 단위전지 개방전압의 합으로 나타나므로, 적층형 태양전지의 효율을 높이기 위해서는 단위전지의 V_{oc} 를 높이는 것이 매우 중요하다. a-Si:H 태양전지의 V_{oc} 는 사용되는 p층의 두께, 이동도 갭(mobility gap), 활성화 에너지(activation energy)⁽³⁻⁵⁾와 i a-Si:H 광 흡

수층과의 계면 특성⁶⁾에 크게 의존하며, i층의 이동도 값이 클수록 높은 값을 갖는 것으로 보고되고 있다⁷⁾. 또한 전면 투명전도막(TCO)과 p층의 접합특성 또한 a-Si:H 태양전지의 Voc와 매우 밀접한 관계가 있는 것으로 보고되고 있다⁸⁻⁹⁾.

유리를 기판으로 사용하는 pin 구조의 superstrate형 a-Si:H 태양전지의 전면 투명전도막으로 SnO₂:F와 ZnO가 가장 많이 사용되고 있다. ZnO는 SnO₂비해 전기, 광학적 특성이 우수하고 수소 플라즈마에 대한 안정성이 높은 장점이 있다. 또한 texturing에 의한 표면 거칠기 제어가 용이하여 입사광의 산란(scattering)을 증가시켜 광 흡수층 내부에서 높은 광 포획(light trapping)을 얻을 수 있는 장점이 있다. 따라서 ZnO 투명전도막은 광 흡수계수가 낮고 증착중 수소 플라즈마를 이용하는 μ c-Si:H 태양전지 및 a-Si:H/ μ c-Si:H 적층형 태양전지의 전면 투명전도막으로 많이 사용된다.

그러나 a-SiC:H을 p층으로 사용하는 pin a-Si:H 박막 태양전지에서 ZnO를 투명전도막으로 사용할 경우 Voc와 충진율(FF)이 SnO₂:F에 비해 크게 감소하는 것으로 보고되고 있다. 일반적으로 n형의 SnO₂:F와 ZnO가 p형의 a-SiC:H와 접합을 형성할 때 두 물질의 일함수(work function) 차이에 의해 접촉 전위가(contact potential) 생기게 되며, 이러한 접촉 전위는 일함수가 작은 ZnO와 p a-SiC:H 접합에서 더욱더 증가하여 Voc와 FF의 감소를 가져오는 것으로 보고되고 있다.

본 논문에서는 SnO₂:F와 ZnO:Al 투명전도막을 사용하여 pin a-Si:H 태양전지를 제조하고 Voc 및 FF 특성변화를 관찰하였다. 투명전도막과 p a-SiC:H사이 에 두께 수 nm의 p μ c-Si:H 버퍼층을 삽입함으로써 태양전지의 Voc를 994mV까지 증가시킬 수 있었으며, 0.727의 높은 충진율을 얻을 수 있었다. 향후 p a-SiC:H와 i a-Si:H 광흡수층 사이의 계면 최적화를 통해 Voc 및 FF의 추가증진 향상이 기대되며, a-Si:H/ μ c-Si:H 적층형 태양전지의 고 효율화도 가능할 것으로 기대된다.

2. 실험방법

그림 1은 본 연구에서 제조된 superstrate형 pin a-Si:H 태양전지의 단면구조를 나타낸 것이다. 투명전도막으로는 SnO₂:F(Asahi-U glass)와 표면 texturing된 ZnO:Al을 각각 사용하였다. ZnO:Al 박막의 표면 texturing을 위해 먼저 rf magnetron sputtering으로 ZnO:Al을 유리기판에 증착 한

후 1% HCl 용액에서 수십 초간 습식 식각 하였다. 그림 2는 본 연구에서 사용된 textured ZnO:Al 박막의 표면 형상을 나타낸 것이다.

식각 후 표면의 형상은 sputtering시 압력에 매우 크게 의존하며, 압력이 증가할수록 표면의 feature size가 감소하여 입사광의 안개울(haze ratio)이 감소하는 특성을 나타낸다¹⁰⁾. 투명전도막과 p층의 계면특성에 따른 태양전지 특성변화를 살펴 보기 위해 그림 1과 같이 p a-SiC:H단일 p층과 μ c-Si:H/a-SiC:H 이중 p층을 각각 사용하여 태양전지를 제조하였다. 투명전도막과 p층을 제외한 i층, n층 및 후면전극은 동일하게 제조하였다. pin 실리콘 박막 증착을 위해 다 반응실 PECVD 장치를 이용하였으며, p층은 SiH₄, H₂, B₂H₆, CH₄가스를 이용해 증착하였으며 p μ c-Si:H 증착시 H₂/SiH₄ 비를 180이상으로 증가시켰다. i층은 60MHZ VHFCVD를 이용하였으며 H₂/SiH₄비를 8로 유지하였다. 실리콘 박막 증착중 기판의 온도는 250°C 이하로 유지하였으며 후면 전극으로는 Ag를 사용하였다. 본 연구에서 제조된 태양전지의 면적은 0.25cm²로 후면 Ag 전극을 이용해 면적을 조절 하였다. 제조된 태양전지의 I-V 특성은 solar simulator (WACOM, 일본)를 이용해 AM 1.5, 100mW/cm²에서 측정하였다.

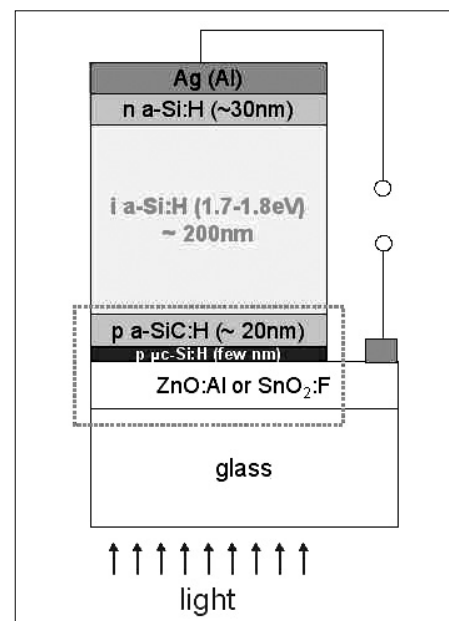


Figure 1. Structure of pin a-Si:H thin-film solar cells; Except TCO and p-layers, the cells have same structure and processes

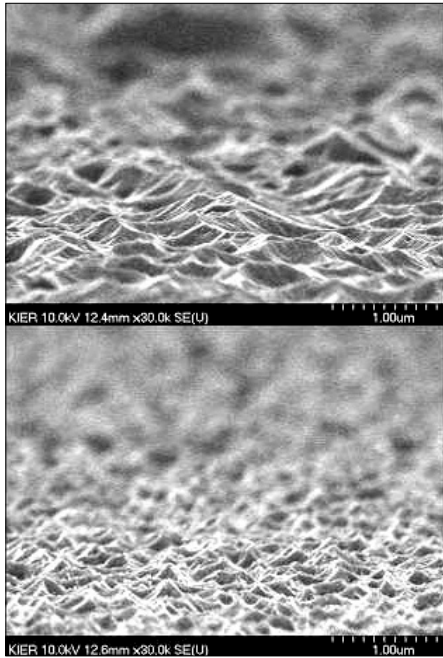


Figure 2. SEM surface morphology of textured ZnO:Al films deposited at different working pressure: (a) 1.0mtorr and (b) 2.0mtorr

3. 결과 및 고찰

그림 3은 TCO/p층 구조에 따른 a-Si:H 태양전지의 개방전압(V_{oc}), J_{sc} (단락전류 밀도), FF(충진율), η_{mi} (초기효율)을 각각 나타낸 것이다. 그림 3의 (a)와 (b)는 SnO₂:F와 ZnO:Al 투명전도막에 p a-SiC:H층을 증착해 제조된 태양전지로서 SnO₂:F에 비해 ZnO:Al을 이용할 경우 V_{oc} 가 890mV에서 920mV로 증가하나, FF가 72.8%에서 67.5%로 급격히 감소함을 알 수 있다.

ZnO:Al/p a-SiC:H 구조의 a-Si:H 태양전지는 일반적으로 SnO₂:F/p a-SiC:H에 비해 V_{oc} 및 FF가 감소하는 것으로 알려져 있으나, 그 원인은 아직까지 정확히 규명되지 않고 있다. ZnO:Al과 p a-SiC:H의 높은 접촉저항에 의한 FF 감소가 한 원인으로 알려져 있는데⁽¹¹⁾, 본 연구에서 제조된 태양전지의 경우에도 그림 4에서 나타내었듯이, ZnO:Al/p a-SiC:H가 SnO₂:F에 비해 높은 직렬저항을 가지는 것으로 보아 접촉저항 증가에 의한 FF 감소로 분석된다. ZnO:Al과 p a-SiC:H의 높은 접촉저항 문제를 해결하기 위해 다양한 방법들이 사용되고 있는데^{(11),(12)}, 본 연구에서는 p a-SiC:H에 비해 전기 전도도가

높은 p μ -Si:H 버퍼층을 사용하여 이러한 문제점을 해결할 수 있었다. 그림 3 (c)~(e)는 ZnO:Al/p μ -Si:H/p a-SiC:H 구조에서 p μ -Si:H 증착시 B₂H₆ 농도 및 두께에 따른 태양전지의 특성변화를 나타낸 것이다. P μ -Si:H 증착시 BSH₆의 농도가 높고, 두께가 두꺼울수록 V_{oc} 및 FF가 선형적으로 증가함을 알 수 있다.

여기서 주목할 만한 사실은, ZnO:Al/p μ -Si:H/p a-SiC:H 구조를 이용한 a-Si:H 태양전지의 V_{oc} 가 994mV로 매우 높은 값을 가진다는 것이다. 일반적으로 a-Si:H 태양전지의 V_{oc} 는 pi 계면 특성에 크게 의존하는 것으로 알려져 있으며, 다양한 계면처리 및 버퍼층을 이용해 V_{oc} 를 증가시킨 사례가 보고되고 있다^(13,14). 그러나 본 연구에서는 이러한 pi 계면처리 없이 ZnO:Al 투명전도막을 이용해 1.0V에 가까운 V_{oc} 를 얻을 수 있었다.

그림 3에서 나타내었듯이, ZnO:Al을 투명전도막으로 사용할 경우 p층 구조에 관계없이 SnO₂:F에 비해 높은 V_{oc} 값을 얻을 수 있었는데 이는 ZnO:Al/p-층 계면특성에 의해 기인된 것으로 분석된다. 그림 5는 SnO₂:F/p a-SiC:H과 ZnO:Al/p μ -Si:H/p a-SiC:H를 이용해 제조된 a-Si:H 태양전지의 온도에 따른 포화전류(saturation current, I_{02}) 변화를 나타낸 것이다. 일반적으로 태양전지의 전류-전압 특성은,

$$I = I_0[\exp(qV/AkT)-1] \dots\dots\dots (1)$$

- I_0 : dark saturation current
- A : diode quality factor
- q : electric charge
- k : Boltzmann's constant
- T : absolute temperature

$$I_0 = J_{00} \exp(-\phi_b/AkT) \dots\dots\dots (2)$$

- J_{00} : prefactor
 - ϕ_b : barrier height
- 로 표현되며, 식 (1)과 (2)로부터 V_{oc} 는

$$V_{oc} = \phi_b/q - (AkT/q)\ln(I_{00}/I_{sc}) \dots\dots\dots (3)$$

- I_{sc} : 단락전류 밀도
- 로 나타난다.

식 (3)으로부터 알 수 있듯이, 태양전지의 V_{oc} 는 ϕ_b , T, I_{00} ,

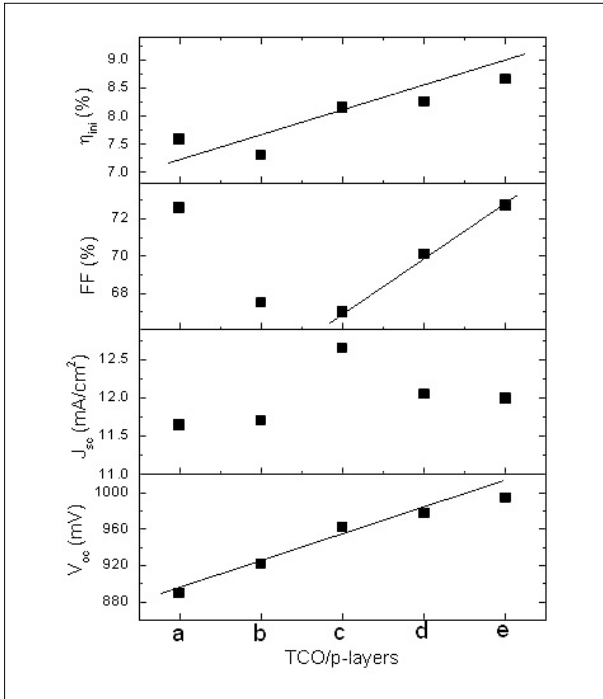


Figure 3. Photovoltaic performances of superstrate *pin* a-Si:H solar cells as a function of different TCOs and p-layers: (a) SnO₂:F/p a-SiC:H, (b) ZnO:Al/p a-SiC:H, (c) through (e) ZnO:Al/p μ C-Si:H/p a-SiC:H, where deposition time and B2B6 doping concentration of p μ C-Si:H varied: (c) p μ C-Si:H(1min, B₂H₆ 0.8sccm), (d) p μ C-Si:H(4min, B₂H₆ 0.4sccm), and (e) p μ C-Si:H(4min, B₂H₆ 0.8sccm).

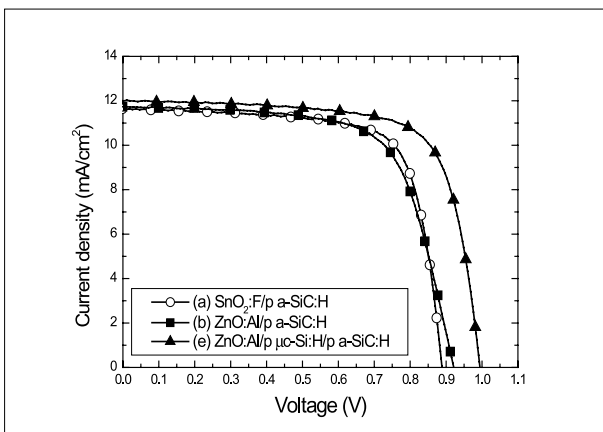


Figure 4. The illuminated I-V curves of a-Si:H solar cell with different TCO and p-layers.

I_{sc}에 의해 결정되는데, 여기서 ϕ_b 는 투명전도막과 p층 실리콘 박막의 접촉전위(contact potential)과 밀접한 관계가 있는 것으로 보고되고 있다⁸⁾. 그림 5는 식 (2)의 I₀~T 관계에 의한 a-

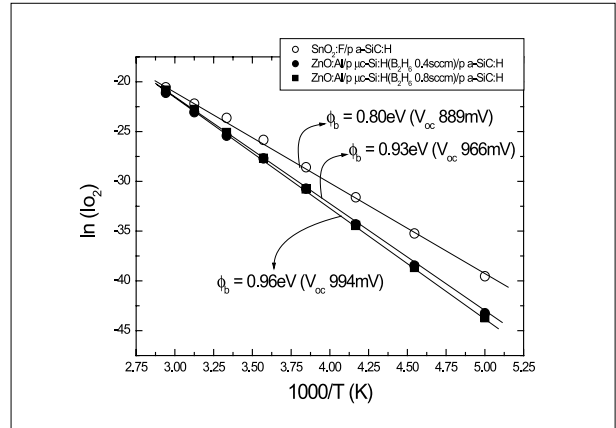


Figure 5. ln(I₀₂) - 1/T curves of a-Si:H solar cells with different TCO/p structures.

Si:H 태양전지의 ϕ_b 변화를 나타낸 것이다. SnO₂:F/p a-SiC:H의 ϕ_b 가 0.80eV인데 비해, ZnO:Al/p μ C-Si:H/p a-SiC:H의 경우 ϕ_b 가 0.9eV 이상으로 크게 증가함을 알 수 있다.

이상의 결과로부터 ZnO:Al 투명전도막을 이용한 a-Si:H 태양전지의 높은 V_{oc}는 ZnO:Al과 p층의 접촉전위 증가에 의한 것으로 결론지을 수 있다. 그러나 ZnO:Al이 SnO₂:F에 비해 p 실리콘 박막과 높은 접촉전위를 형성하게 된 정확한 원인은 알 수 없으나, p층 실리콘 박막 증착층 플라즈마내부의 수소 원자에 의한 ZnO:Al의 표면 특성변화를 한 가지 원인으로 들 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 textured ZnO:Al 투명전도막과 p μ C-Si:H 버퍼층을 이용해 a-Si:H 박막 태양전지의 V_{oc}를 크게 개선할 수 있었다. ZnO:Al/p μ C-Si:H/p a-SiC:H의 구조에서 *pi* 계면 처리 없이 994mV의 높은 V_{oc} 값을 얻을 수 있었는데, 이는 ZnO:Al과 p층 실리콘 박막의 접촉전위 증가에 의한 것으로 분석되었다. 따라서 ZnO:Al과 p층 실리콘 박막의 계면특성 분석과 *pi* 계면 특성 개선을 통해 향후 1V 이상의 높은 V_{oc}를 갖는 태양전지 제조가 가능할 것으로 여겨지며, 이러한 특성을 이용한 적층형 실리콘 박막 태양전지 효율향상 또한 가능할 것으로 분석된다.

References

- (1) D. Staebler and C. R. Wronski, *Appl. Phys. Lett.* 31, 292, (1977).
- (2) S. Guha, J. Yang and A. Banerjee, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 8, 141-150 (2000).
- (3) J. K. Arch, F. A. Rubinelli, J. Y. Hou, and S. J. Fonash, *J. Appl. Phys.* 69 (10), 7057 (1991).
- (4) W. Ma, S. Aoyama, H. Okamoto, and Y. Hamakawa, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 41/42, 453-463 (1996).
- (5) Y. Tawada, M. Kondo, H. Okamoto, and Y. Hamakawa, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 6, 299-315 (1982).
- (6) H. Sakai, T. Yoshida, S. Fujikata, T. Hama, and Y. Ichikawa, *J. Appl. Phys.* 67 (7), 3494 (1990).
- (7) Baojie Yan, Jeffrey Yang, and Subhendu Guha, *Appl. Phys. Lett.* 83 (4), 782 (2003).
- (8) U. Dutta and P. Chatterjee, *J. Appl. Phys.*, 96(4), 2261 (2004).
- (9) Franc Smole, Marko Topic, and Joze Furlan, *J. Non-Cryst. Solids* 194, 312-318 (1996).
- (10) 전상원, 이정철, 박병욱, 송진수, 윤경훈, *한국재료학회지* Vol. 16, No. 1, 19-24 (2006).
- (11) M. Kubon, e. Boehmer, F. Siebke, B. Rech, C. Beneking, and H. Wagner, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 41/42, 485-492 (1996).
- (12) G. Ganguly, D. E. Carlson, S. S. Hegedus, D. Ryan, R. G. Golden, D. Pang, R. C. Reedy, *Appl. Phys. Lett.* 85 (3), 479 (2004).
- (13) Seung Yeop Myong and Koeng Su Lim, *Appl. Phys. Lett.* 86, 86 (2005).
- (14) P. R. Arya, A. Catalano, and R. S. Oswald, *Appl. Phys. Lett.* 49, 1089 (1986).

이정철



1995년 경남대학교 전자공학과 공학사
1997년 경북대학교 전자공학과 공학석사

현재 한국에너지기술연구원 태양전지연구센터 연구원
(E-mail : jcleee@kier.re.kr)

안세진



1998년 한국과학기술원 재료공학과 공학사
2000년 한국과학기술원 재료공학과 공학석사
2004년 한국과학기술원 재료공학과 공학박사

현재 한국에너지기술연구원 태양전지연구센터 선임연구원
(E-mail : swisstel@kier.re.kr)

윤재호



1997년 한국과학기술원 재료공학과 공학사
1999년 한국과학기술원 재료공학과 공학석사
2004년 한국과학기술원 재료공학과 공학박사

현재 한국에너지기술연구원 태양전지연구센터 선임연구원
(E-mail : yunjh92@kier.re.kr)

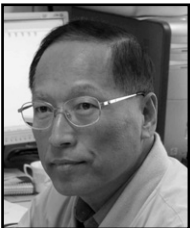
송진수



1971년 고려대학교 전기공학과 공학사
1976년 고려대학교 전기 및 전자재료과 공학석사
1986년 고려대학교 전기 및 전자재료과 공학박사

현재 한국에너지기술연구원 태양전지연구센터 책임연구원
(E-mail : jsong@kier.re.kr)

윤경훈



1975년 한국과학기술원 재료공학과 공학사
1977년 한국과학기술원 요업공학과 공학석사
1986년 Limoges대(프) 재료공학과 공학박사

현재 한국에너지기술연구원 태양전지연구센터 책임연구원
(E-mail : y-kh@kier.re.kr)