

결정질 실리콘 태양전지의 광열화 현상

탁성주*, 김영도, 김수민, 박성은, 김동환**

Light Induced Degradation in Crystalline Si Solar Cells

Sung Ju Tark*, Young Do Kim, Soo Min Kim, Sungeun Park and Donghwan Kim**

Abstract

The main issue of boron doped p-type czochralski-grown silicon solar cells is the degradation when they are exposed to light or minority carriers injection. This is due to the meta-stable defect such as boron-oxygen in the Cz-Si material. Although a clear explanation is still researching, recent investigations have revealed that the Cz-Si defect is related with the boron and the oxygen concentration. They also revealed how these defects act a recombination centers in solar cells using density function theory (DFT) calculation. This paper reviews the physical understanding and gives an overview of the degradation models. Therefore, various methods for avoiding the light-induced degradation in Cz-Si solar cells are compared in this paper.

Key words

Light induced degradation(광열화 현상), Solar cells(태양전지), Silicon(실리콘), Boron doped Cz-Si(보론 도핑된 초크랄스키 실리콘), Defect pair(불순물 결합), Carrier lifetime(소수반송자수명)

(접수일 2012. 3. 26, 수정일 2012. 3. 28, 게재확정일 2012. 3. 29)

* 고려대학교 신소재공학과 (Department of Materials Science and Engineering, Korea University

■ E-mail : tarkwind@korea.ac.kr ■ Tel : (02)3290-3713 ■ Fax : (02)928-3584

** 고려대학교 신소재공학과 (Department of Materials Science and Engineering, Korea University

■ E-mail : donghwan@korea.ac.kr ■ Tel : (02)3290-3713 ■ Fax : (02)928-3584

Nomenclature

τ : minority carrier lifetime, μs
 V_{oc} : open circuit voltage, mV
 I_{sc} : short circuit current, mA
 QE : quantum efficiency, %
 N_i^* : normalized defect concentration, $1/\mu s$
 B_s : substitutional boron concentration, cm^{-3}
 O_i : interstitial oxygen concentration, cm^{-3}
 R_{gen} : defect generation rate, $1/min$
 R_{ann} : defect annihilation rate, $1/min$

subscript

LID : light induced degradation
 $Cz-Si$: czochralski-grown monocrystalline silicon
 Fz : floating zone technique
 $PERL$: passivated emitter and rear locally diffused
 $SoG-Si$: solar grade silicon
 E_{bind} : binding energy
 E_{mig} : migration energy of the oxygen dimer
 E_{diss} : dissociation energy of the complex
 DFT : density functional theory
 $DLTS$: deep level transient spectroscopy

1. 서론

현재 세계 태양전지 생산의 90% 정도가 결정질 실리콘 태양전지이며, 이중 40%는 boron-doped Cz-Si 웨이퍼를 이용한 결정질 실리콘 태양전지이다. boron-doped Cz-Si 웨이퍼로 제작한 태양전지는 빛에 노출될 경우 초기 효율이 안정되지 못하고 최종 효율이 감소하는 광열화(light induced degradation, LID) 현상이 발생한다. 현재 실험실 수준의 결정질 실리콘 태양전지 중에서 24.7%로써 최고 효율을 기록하고 있는 호주 UNSW의 PERL Cell¹⁾의 경우 광 열화 현상으로 인하여 10%의 효율 감소를 보이며²⁾, 상용 결정질 실리콘 태양전지의 경우 3~7%의 효율이 감소되는 것으로 보고되고 있다³⁾. 최근 태양광 발전 관련 기술은 태양전지의 고효율화 및 저가화의 필요성이 계속적으로 요구되어지고 있다. 이를 위해서는 저렴한 SoG Cz-Si의 대량생산을 통한 고효율 태양전지를 제작하는 것이 무엇보다 중요하며, 광열화 현상을 제거하거나 감소시키기 위한 기술 개발이 시급할 것으로 생각된다.

광열화 현상은 상용 태양전지에 주로 사용되는 boron(B)이 도핑된 p-type Cz-Si 웨이퍼를 사용한 태양전지가 빛에 노출될 경우 최종효율이 감소하는 것으로 gallium(Ga)이 도핑된 p-type 웨이퍼나 phosphorus(P)가 도핑된 n-type 웨이퍼를 사용한 경우에는 발생하지 않는 것으로 알려져 있다^{4,5)}. 따라서 본 논문에서는 문헌상에 보고된 여러 가지 실험적인 분석과 전자 밀도 이론(Density Functional Theory, DFT)을 바탕으로 광열화 현상이 일어나는 원인을 분석하고 이를 제거하거나 감소 할 수 있는 방안에 대하여 검토하였다.

2. 광열화 현상 원인 분석

2.1 광열화 현상의 초기 모델

Boron-doped Cz-Si 웨이퍼를 사용한 결정질 실리콘 태양전지에서 일어나는 광열화 현상은 실리콘 웨이퍼 내의 격자위치(lattice site)에 존재하는 boron 원자와 실리콘 잉곳 성장시 실리콘의 용융상에서 SiO₂의 형태로 웨이퍼 내부에 유입되어 틸새위치(interstitial site)에 존재하는 oxygen 원자가 광 조사시 상호 결합을 통해 defect로 작용하여 실리콘

웨이퍼의 소수반송자 수명(lifetime, τ)을 감소시킴으로써 태양전지의 효율 감소가 이루어지는 현상으로 알려져 있다⁶⁾.

광열화현상은 1973년 H. Fischer와 W. Pschunder에 의해 처음으로 발표되었으며, 그림 1과 같이 광 조사시 태양전지의 단락전류(I_{sc}) 및 개방전압(V_{oc})이 감소되는 현상이 관찰되었으며, 특히 700nm 이상의 장파장 대역에서 양자효율(quantum efficiency, QE)이 감소하는 것이 보고되었다. 또한 암(dark)상태의 200°C에서 열처리를 할 경우 광열화 현상으로 인해 감소되었던 효율을 다시 초기상태로 복원 할 수 있다고 발표하였다^{7,8)}.

광열화 현상을 처음으로 발표한 H. Fischer와 W. Pschunder 이후로 이것의 발생 원인에 대한 많은 이론이 존재하였으나 체계적인 분석은 2000년대에 들어서 활발하게 진행되었으며, 이를 실험적으로 분석하기 위해서 많은 시도가 이루어 졌다. 특히, 2002년 J. Schmidt 등은 boron-doped Si 웨이퍼 내부에 존재하는 Boron 및 Oxygen의 농도가 광열화 현상과 밀접한 관계가 있다고 발표⁹⁾ 하였는데 그림 2(a), (b)에서 확인할 수 있다. 여기서 normalized defect concentration(N_t^*)는 carrier lifetime을 통해 다음 수식 (1)과 같이 표현 된다¹⁰⁾.

$$N_t^* = \frac{1}{\tau_d} - \frac{1}{\tau_0} \quad [1/\mu s] \quad (1)$$

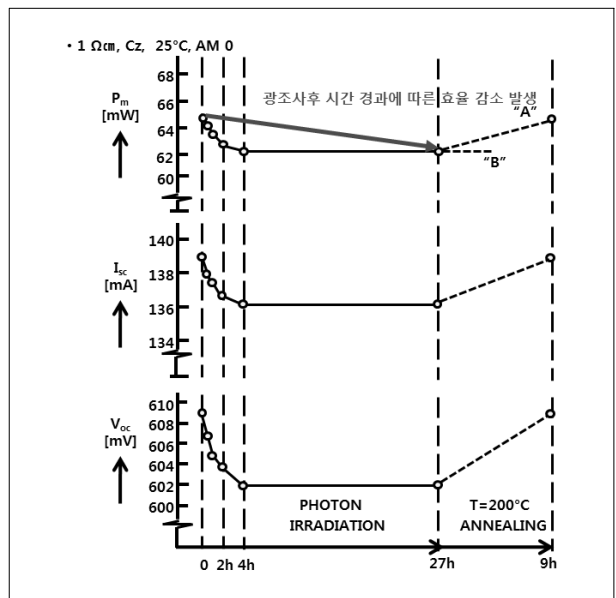


Fig. 1 광열화 현상으로 인한 효율 감소와 열처리를 통한 효율 복원^{7,8)}

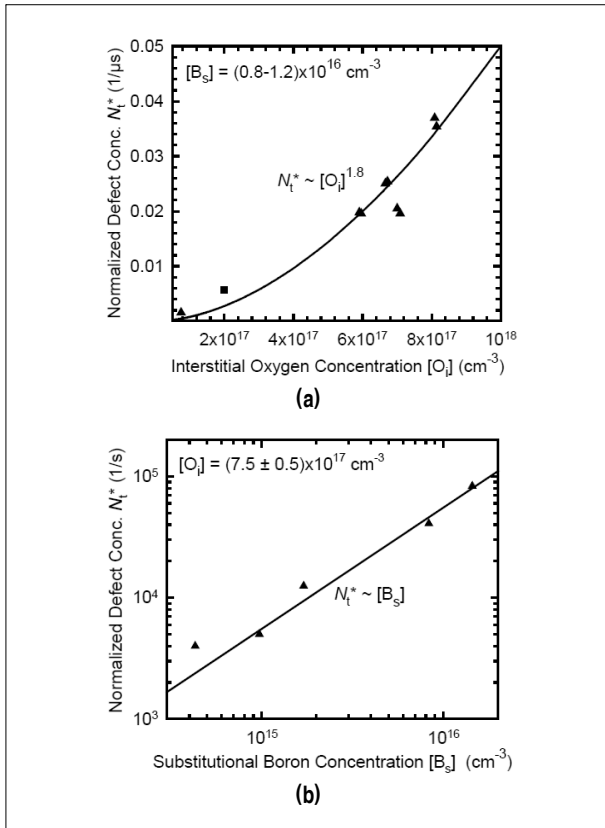


Fig. 2 Boron의 농도 증가(a) 및 Oxygen의 농도 증가(b)에 따른 광열화 결합 농도 증가⁹⁾

N_t^* : 정규화된 $[O_i]$ 와 $[B_s]$ 의 불순물 농도

τ_d : 광열화 이후의 소수반송자 수명

τ_o : 광열화 이전의 소수반송자 수명

그림 2에서 나타난 것과 같이 boron의 농도가 증가함에 따라 광열화 결합 농도는 비례하여 증가하며, oxygen 농도가 자승에 비례하여 증가함에 따라 광열화 결합 농도가 증가하게 된다. 이러한 실험의 결과를 토대로 boron과 oxygen 사이에는 어떠한 상관관계가 존재함을 유추해 볼 수 있다.

2.2 Boron과 Oxygen의 결합 및 Defect 모델

실리콘 웨이퍼 내에 존재하는 boron과 oxygen의 결합이 태양전지의 광열화 현상을 유발하는 원인을 규명하기에 앞서 실리콘 격자내부에 존재하는 boron과 oxygen의 위치에 대해

서 정의할 필요가 있다. boron 원자의 경우는 열적 확산에 의해서 도핑 되기 때문에 대부분은 실리콘 내부의 치환형 자리(substitutional site)에 존재하게 된다. 실험결과를 바탕으로 한 추론에서 boron과 oxygen의 상호작용이 발생한다면, boron은 치환형 자리에 존재하여 상온에서 상대적으로 이동하기 어렵기 때문에 oxygen이 확산과정을 통해 상호작용이 발생한다고 생각 할 수 있다. 따라서 격자 내부에 oxygen 원자는 대부분 침입형 자리(interstitial site)에 존재하며, 확산을 통해 B_s-O_i complex를 이룬다고 생각할 수 있다. 그러나 이러한 침입형 oxygen 원자(O_i)의 경우에 전자밀도이론(DFT)을 통한 계산으로 확인된 상온에서의 활성화 에너지가 약 2.5eV로써 광조사시에 확산에 필요한 충분한 에너지를 갖지 못한다¹¹⁾. 따라서 boron과 oxygen의 결합에 의한 광열화 현상을 이해하기 위해서는 2001년 Y. J. Lee, R. M. Nieminen 등이 발표한 실리콘 잉곳 성장시 형성되는 SiO_2 가 실리콘 내부의 침입형 원자로 존재할 가능성에 대한 연구¹²⁾를 주목 할 필요가 있다.

SiO_2 로 존재하는 oxygen 원자(O_{2i})는 산소 이합체(oxygen dimer)라고 불리며, 실리콘 격자 내부의 침입형 자리에 존재하지만 확산에 필요한 활성화 에너지는 0.3~1.0eV 사이에 있어 상온에서도 충분히 확산이 가능하게 된다¹²⁾. 이를 바탕으로 광열화 현상은 광 조사시 침입형 자리에 있는 산소 이합체가 빠르게 확산하여 치환형 자리에 있는 boron과 결합하여 B_s-O_i complex를 형성하게 되기 때문에 발생한다고 볼 수 있다.

산소 이합체의 확산은 B_s-O_i complex의 형성에 중요한 요소이며, 2004년 Jan Schmidt와 Karsten Bothe는 실험을 통하여 B_s-O_{2i} complex의 형성 및 해리에 필요한 활성화 에너지를 측정하였다^{5,8,13)}.

그림 3(a), (b)에 나타낸 B_s-O_{2i} complex의 형성 및 해리에 필요한 활성화 에너지는 빛을 태양전지에 조사하거나 열을 가하여 광열화를 일으키는 결합의 농도를 계산하고, 그 결과를 아레니우스 그래프로 표시하여 기울기를 구함으로써 활성화 에너지를 구하는 방식을 사용하였다.

B_s-O_{2i} complex의 생성/해리 활성화 에너지는 그림 3(a), (b)에서 추출된 것과 같이 0.4eV, 1.3eV의 값을 가지게 된다. 이렇게 측정된 결과를 이용하여 거시적인 관점에서의 Boron과 Oxygen 사이의 반응 모델을 정의할 수 있다.

Jan Schmidt와 Karsten Bothe는 그림 4와 같이 침입형 자

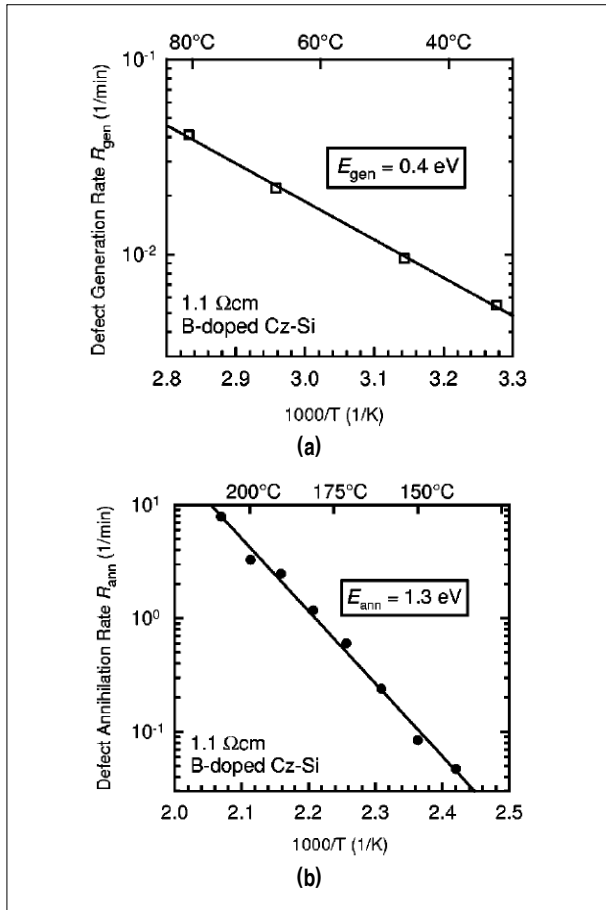


Fig. 3 아레니우스 그래프를 이용한 B_s-O_i complex의 생성에 필요한 활성화 에너지(a), 해리에 필요한 활성화 에너지(b)¹³⁾

리에 있는 산소 이합체의 확산에 필요한 이동 에너지($E_{migration}$)와 생성된 B_s-O_{2i} complex의 해리 에너지($E_{dissociation}$), 치환형 자리에 있는 Boron 원자가 Oxygen 원자를 수집하여 결합하는데 필요한 결합 에너지(E_{bind})로 Boron과 Oxygen 사이의 결합 반응 모델을 나누어 설명하였다¹³⁾.

B_s-O_{2i} complex는 치환형 자리에 있는 boron으로 산소 이합체가 확산하여 결합하면서 생성됨으로 이에 필요한 에너지의 대부분은 산소 이합체를 확산시키는데 소모된다고 볼 수 있다. 따라서 산소 이합체의 이동에 필요한 활성화 에너지는 실제 실험의 결과에서 측정되는 B_s-O_{2i} complex의 생성에 필요한 활성화 에너지인 0.4eV와 비슷한 값을 지니게 된다. 이것을 바탕으로 실험적으로 측정된 B_s-O_{2i} complex의 형성 에너지와 산소 이합체의 확산에 필요한 에너지는 같다고 가정하면 이동에너지 E_{mig} 는 0.4eV로 추정할 수 있다. 마찬가지로

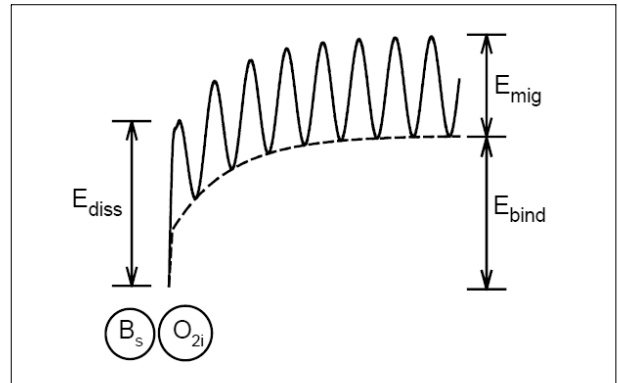


Fig. 4 보론(B)과 산소(O)사이의 에너지 모델 모식도^{13,14)}

지로 해리 에너지는 B_s-O_{2i} complex이 분리되기 위해 필요한 에너지와 같다고 가정한다면 해리 에너지 E_{diss} 는 1.3eV로 추정할 수 있다. 현재까지의 실험적 결과만으로 Boron 원자가 Oxygen 원자를 수집하여 결합하는데 필요한 결합 에너지를 계산할 수는 없지만 최소 결합 에너지는 식 (2)에서 표현된 관계를 가짐을 유추할 수 있다.

$$E_{bind} > E_{diss} - E_{mig} \quad (2)$$

$$E_{bind} > 1.3eV - 0.4eV = 0.9eV$$

2.3 전자밀도이론(DFT)을 이용한 광열화 현상 연구

Mao-Hua Du, S. B. Zhang 등은 실험적 결과를 바탕으로 제기된 가설을 검증하기 위하여 전자밀도이론(Density Functional Theory, DFT)을 이용하여 B_s-O_{2i} complex의 에너지를 계산하였다^{15,16)}. 이들은 DFT 계산을 통해서 B_s-O_{2i} complex가 가질 수 있는 가장 안정된 구조는 그림 5와 같이 square 구조와 staggered 구조의 두 가지 상태로 존재한다고 발표 하였다. 각각의 상태는 전기적인 전하량에 따라서 안정한 상이 변화하며, 만약 B_s-O_{2i} complex가 (+) 전하를 가질 경우에는 square 구조($B_s-O_{2i}^{+sq}$)가 가장 낮은 에너지를 가지게 되고, 중성일 경우에는 staggered 구조($B_s-O_{2i}^{0st}$)가 가장 낮은 에너지 상태를 가지게 된다. 이와 같이 B_s-O_{2i} complex는 두개의 안정한 상태를 가지게 되며 이런 경우를 쌍안정(Bi-stable)상이라고 한다.

B_s-O_{2i} complex가 가지는 쌍안정상은 실리콘 내부에서 재

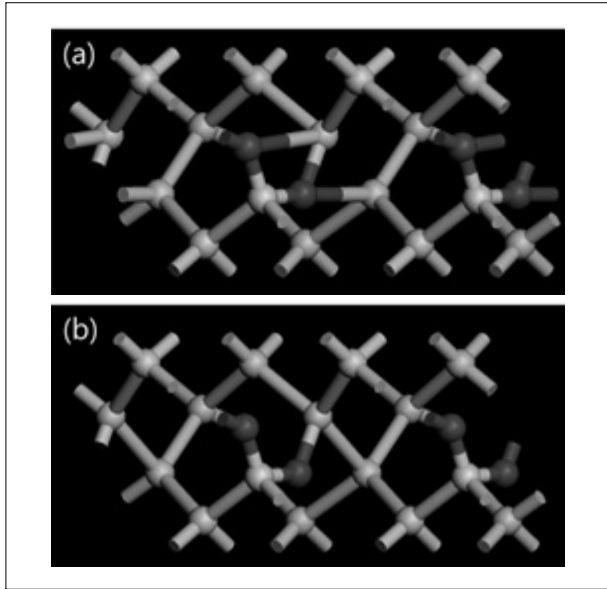
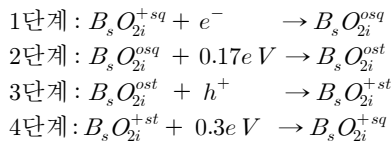


Fig. 5 B_s-O_{2i} complex의 결합구조 (a) square 상 (b) staggered 상, 노란색은 Si 원자, 분홍색은 Boron 원자, 붉은색은 Oxygen 원자를 의미

결합을 유발하여 소수 캐리어 수명을 감소시키게 되는데, 이러한 재결합이 발생하는 기구에 대해서 검토 할 필요가 있다. 태양전지가 빛에 노출 되지 않은 암(Dark)상태이며, 상온일 때 B_s-O_{2i} complex의 가장 안정적인 구조는 $B_s-O_{2i}^{+sq}$ 이고 (+) 전하를 가지게 된다. DFT 계산을 통해서 $B_s-O_{2i}^{+sq}$ 에서 $B_s-O_{2i}^{+st}$ 구조로 바뀌는데 필요한 활성화 에너지의 값은 약 0.82eV로 높은 장벽 높이(barrier height)를 가지고 있어 암 상태에서는 상변화가 발생하지 않는다¹⁶⁾. 그러나 태양전지 외부에서 빛이 조사되어 포톤이 격자 내부로 입사되거나 소수 캐리어 주입이 발생하게 되면 안정적인 O_{2i}^{+sq} 상의 변화가 발생하게 된다. 이러한 상변화를 carrier self-trapping recombination 이라고 하며 다음과 같은 단계를 통해서 발생하게 된다¹⁵⁾.



1 단계는 암상태의 실온에서 안정하게 존재하는 $B_s O_{2i}^{+sq}$ 구조가 빛의 조사로 인한 소수 캐리어의 생성으로 $B_s O_{2i}^{osq}$ 의 상태로 변하는 과정이다. 2단계의 $B_s O_{2i}^{osq}$ 구조는 약 0.17eV의 에너지 장벽을 가지기 때문에 빛이 조사되는 상황에서는

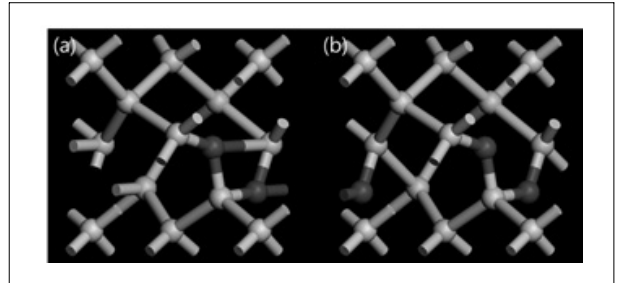


Fig. 6 산소 이합체(oxygen dimer)의 결합구조 (a) square 상 (b) staggered 상, 노란색은 Si 원자, 붉은색은 Oxygen 원자를 의미함

쉽게 장벽을 넘어가서 $B_s O_{2i}^{ost}$ 구조로 상변환을 하게 된다. 3단계의 $B_s O_{2i}^{ost}$ 구조는 p형 웨이퍼에 많이 존재하는 홀(h^+)을 수집하며 주입된 전자를 소실하게 되어 $B_s O_{2i}^{+st}$ 상이 되며, 4단계에서 $B_s O_{2i}^{+st}$ 상태가 $B_s O_{2i}^{+sq}$ 상태로 변하기 위해서는 약 0.3eV의 에너지만 장벽으로 존재하기 때문에 빛이 조사되는 상황에서는 쉽게 장벽을 넘어서 $B_s O_{2i}^{+sq}$ 를 형성하게 된다. 빛이 조사되는 상황에서는 이러한 과정을 계속해서 반복되면서 소수 캐리어를 소실하여 태양전지의 전체적인 효율을 떨어뜨리는 원인으로 작용하게 된다.

광 열화현상의 연구에 DFT 해석이 이루어지면서 B_s-O_{2i} complex의 재결합 원인에 대해서 분석이 가능하게 되었으며, 그동안 실험적으로 측정되었던 활성화 에너지 값들을 검증하기 위한 연구들이 진행 중이다. J. Adey 등은 그림 3(a)에 나타난 것과 같이 B_s-O_{2i} complex의 생성 에너지와 산소 이합체의 확산에 필요한 에너지는 같다고 가정하고 DFT 해석을 통한 검증 결과를 발표하였다¹⁶⁾. 그림 6(a), (b)는 실리콘 기관 내부에 존재하는 산소 이합체의 구조를 도시하였는데 다음과 같은 두가지 형태의 구조를 가지게 된다.

J. Adey 등에 따르면 산소 이합체의 구조는 전하의 크기에 따라서 square 구조와 staggered 구조의 준안정상을 가지게 되는데, 각 구조별 전하의 상태는 중성, (+)전하, (++)전하의 형태로 나뉘게 된다¹⁶⁾.

따라서 이 두가지 구조에는 총 6가지 상태가 존재하게 되며, DFT 분석을 이용한 각 상태별 에너지는 그림 7에 나타난 것과 같다. 암(dark)상태의 실온에서 가장 안정한 구조는 O_{2i}^{++sq} 상태이고 중성이나 (+) 전하의 상태에서는 $O_{2i}^{o/+st}$ 구조에서 가장 안정한 상태를 유지하게 된다.

DFT를 통하여 계산된 결과를 분석하면 O_{2i}^{++sq} 가 O_{2i}^{++st} 로 변하기 위해서 요구되는 에너지 장벽은 0.86eV로 암(dark)

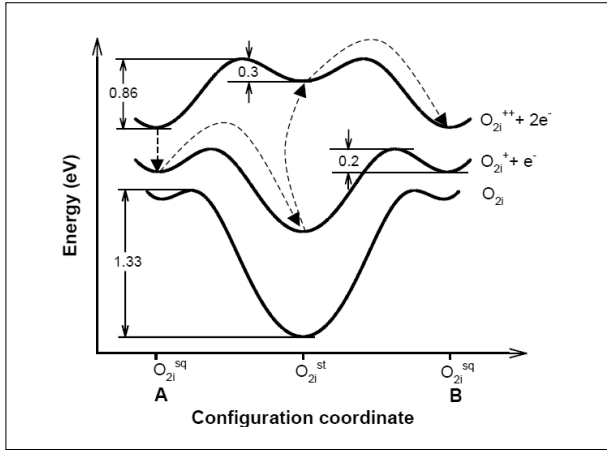
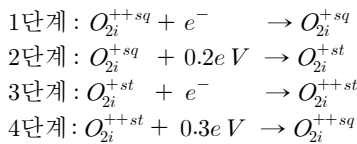


Fig. 7 원자 배열에 따른 구조별 에너지 구조, 화살표는 Bourgoin 확산 기구에 의해서 열적으로 여기되는 상태를 나타냄¹⁴⁾

상태에서는 상변화가 발생하지 않아 산소 이합체의 확산이 잘 일어나지 않는다. 그러나 빛의 조사나 소수 캐리어의 주입이 발생하게 되면 다음과 같은 기구를 반복하며 산소 이합체의 확산이 일어나게 된다.



이 과정은 B_s-O_{2i} complex의 경우와 비슷하며 빛의 조사 시 상기의 과정을 반복하여 산소 이합체의 확산이 진행된다. 따라서 상기의 기구를 이용한 확산이 확산에 필요한 활성화 에너지는 약 0.3eV의 값을 가지게 된다. 계산된 0.3eV 확산 에너지 E_{mig} 는 그림 3(a)에서 실험적으로 측정된 0.37eV의 활성화 에너지에 근접한 결과이며, 이는 DFT 해석을 통해 간접적으로 B_s-O_{2i} complex에 의한 광열화 현상을 검증할 수 있음을 보여준다.

일반적으로 boron-doped Cz-Si 웨이퍼로 제작한 태양전지는 빛에 노출될 경우 광열화 현상이 발생하지만 Ga-doped Cz-Si 웨이퍼의 경우 광열화 현상이 발생하지 않는 것으로 알려져 있으며^{5,8)}, 이는 위에서 설명한 B_s-O_{2i} complex에 의한 소수 반송자 수명 감소 원인을 통해 이해 해 볼 수 있다. Jan Schmidt 등은 그림 8과 같이 Gallium(Ga)도 Boron과 같이 실리콘 내부에서 Oxygen과 결합하여 complex를 형성

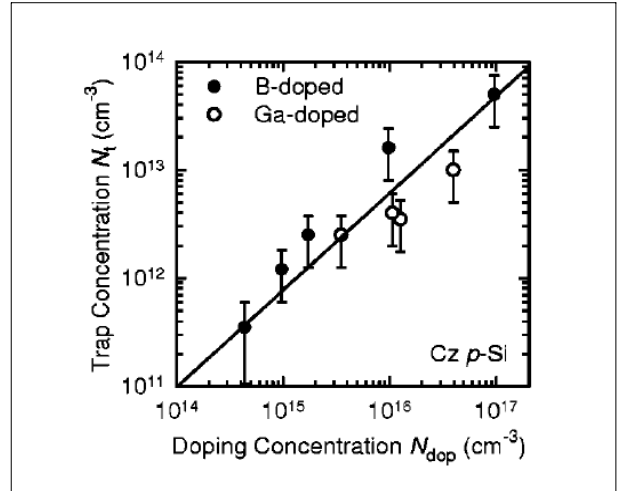


Fig. 8 B-doped Si와 Ga-doped Si의 도핑 농도와 산화물 농도와의 상관 관계⁹⁾

시키고 도핑농도가 증가 할수록 B_s-O_{2i} complex와 Ga_s-O_i complex은 각각 증가하는 것을 알 수 있지만 DFT 해석을 통해 전기적 전하량에 따라 square 구조($B_sO_{2i}^{+sq}$)와 staggered 구조($B_sO_{2i}^{0st}$)의 두 가지 안정 상태를 가지는 B_s-O_i complex와 달리 Gallium의 경우 하나의 안정된 상(square 구조)을 가진다고 발표⁹⁾하였으며, 이는 앞서 소수반송자 수명을 감소시키는 원인으로 설명한 carrier self-trapping recombination을 발생시키지 않음으로써 광열화 현상이 발생하지 않는 것으로 생각된다.

2.4 Fe_i-B_s complex에 의한 광열화 현상

Boron-doped p-type Cz-Si 웨이퍼를 사용하여 제작된 태양전지의 소수반송자 수명감소 원인으로 실리콘 내부의 B_s-O_{2i} complex와 더불어 Fe_i-B_s complex에 대한 다양한 연구도 진행되고 있다¹⁷⁻²³⁾.

A.A. Istratov 등은 iron(Fe) 원자와 boron 원자는 100°C 이하의 온도와 광이 조사되지 않은 상태에서 Fe_i-B_s 결합을 하게 되며, 다시 150°C 이상으로 온도가 상승하거나 광이 조사될 경우 Fe_i-B_s 결합이 끊어지게 되어 소수 반송자 수명이 감소한다고 발표하였다²⁰⁾. 그들은 실리콘 내의 Iron 원자가 침입형으로 존재하면서 $Ev+0.38eV$ 의 위치에 도너 불순물 준위를 형성하며, iron과 boron이 결합할 경우 $Ev+0.10eV$ 에 도너 불순물 준위가 형성되고, $Ec-0.26eV$ 에 억셉터 불순물

물 준위가 형성되는 것을 DLTS 분석을 통해 밝혀내었다²⁰⁾. 침입형 iron(Fe_i)의 경우 페르미 준위 위에 도너 준위가 형성되어 양전하를 나타내게 되며 따라서 음전하를 나타내는 치환형 boron(B_s) 원자와 결합하게 되어 Fe_i-B_s complex에 의해 형성된 불순물 준위는 높은 재결합 중심으로 작용하게 된다.

Marshall 등은 boron-doped p-type Cz-Si 웨이퍼에 광이 조사될 경우 앞서 언급한 바와 같이 B_s-O_{2i} complex로 인해 광열화 현상이 나타나게 되며, 추가적으로 짧고 높은 강도의 파장을 가진 광이 조사될 경우 iron 원자와 boron 원자의 결합이 끊어지게 됨으로써 기판의 소수반송자 수명이 감소하게 된다고 발표하였다²³⁾. Marshall 등은 초기의 광열화가 나타나지 않은 샘플은 확산거리가 103.6um이었으며 광조사에 의한 B_s-O_{2i} complex 형성으로 광열화 현상이 발생될 경우 확산거리가 75.40um으로 감소하게 되고 추가적으로 Fe_i-B_s complex의 결합이 끊어짐으로써 63.68um으로 감소하게 된다고 발표하였다.

S.Rein 등에 따르면 그림 9와 같이 iron과 boron이 결합한 상태(FeB)로 존재할 경우 고준위 주입 시 낮은 소수 반송자 수명을 나타내며, 지속적인 광 조사에 의해 결합이 분해되어

어 침입형 iron 원자(Fe_i)로 존재 할 경우 소수반송자 수명이 증가한다²²⁾. 이와 반대로 저준위 주입일 경우 iron과 boron이 결합(FeB) 할 경우가 침입형으로 존재(Fe_i)할 경우에 비해 높은 소수 반송자수명을 나타내었다. 또한 Fe_i-B_s complex는 광이 조사되지 않는 경우에도 150°C 이상의 온도에서 분해되어 소수반송자 수명이 감소하지만 온도가 증가함에 따라 침입형 iron 원자(Fe_i)로 존재하게 되어 소수반송자 수명은 증가하게 된다. 이와 같이 광 조사에 의한 B_s-O_{2i} complex 생성과 $Fe-B$ 결합 분리로 소수반송자 수명이 감소하게 되며, 초기 효율에 비해 안정화 효율이 감소하는 광열화 현상을 나타내게 되는 것으로 생각된다.

3. 광열화 현상 감소 및 제거 방안

광열화 현상은 현재 다양한 방법을 통해서 그 영향을 감소시키거나 제거하는 방안이 연구되고 있다. 몇몇 연구를 통해 실리콘 기판내에 치환형으로 존재하는 boron(B)의 농도를 조절하여 기판의 비저항을 일정 수준 이상으로 높일 경우 boron 농도 감소에 따라 광열화 현상이 나타나지 않는 경향이 보고되고 있다¹¹⁾. 이 경우 dopant와 기존의 태양전지 구조 및 공정변화가 없다는 장점이 있으나 상대적으로 높은 직렬저항을 나타내게 되며 후면에 높은 quality를 갖는 passivation이 필요하다는 단점이 있다. 또한 boron 대신 gallium(Ga)이 doping된 Si 기판의 경우 광열화 현상이 나타나지 않는다고 보고되고 있으나 Ga의 낮은 분배계수(segregation coefficient: 0.008)로 인하여 ingot 내의 비저항 편차가 boron(segregation coefficient: 0.75)에 비해 크다는 단점이 있다^{4,5)}.

Fz법과 magnetical Cz 방법으로 성장시킨 Si ingot의 경우 Cz법에 의해 성장된 ingot에 비해 oxygen 함량이 작기 때문에 기판내 interstitial oxygen 농도를 감소시킴으로써 광열화 현상을 방지할 수 있지만 Cz법에 비해 비싸다는 단점이 있다^{1,11)}. 이밖에도 열처리를 통해 Si 기판내의 interstitial oxygen(O_i)을 감소시키는 방법과 interstitial oxygen을 boron이 아닌 carbon과 결합시켜 광열화 현상을 감소시키는 방안이 있다¹¹⁾. 다음의 방법의 경우 dopant와 태양전지 구조 및 공정변화가 없다는 장점이 있으나 광열화 현상이 완벽하게 제거되지 않으며 추가적인 공정이 필요하다는 단점이 있다.

Table 1. B-O_{2i} 및 Fe 불순물의 상태에 따른 확산거리 변화²³⁾

	B-O _{2i} 상태	Fe 상태	확산거리(um)
State 1	B-O _{2i} 불활성화	Fe 불활성화	103,6
State 2	B-O _{2i} 활성화	Fe 불활성화	75,40
State 3	B-O _{2i} 활성화	Fe 활성화	63,68

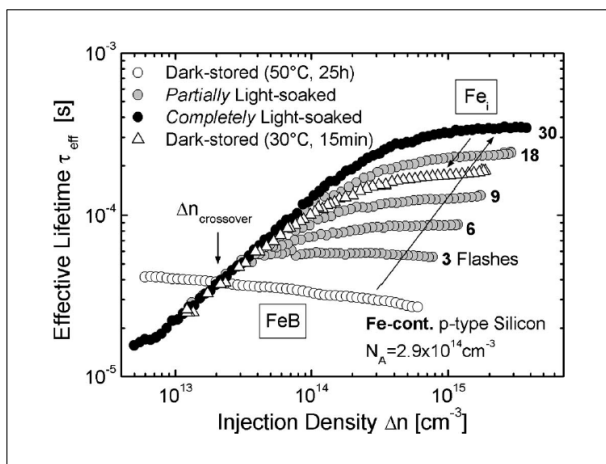


Fig. 9 광조사에 따른 iron(Fe)과 boron(b)의 결합 상태 및 소수반송자 수명²³⁾

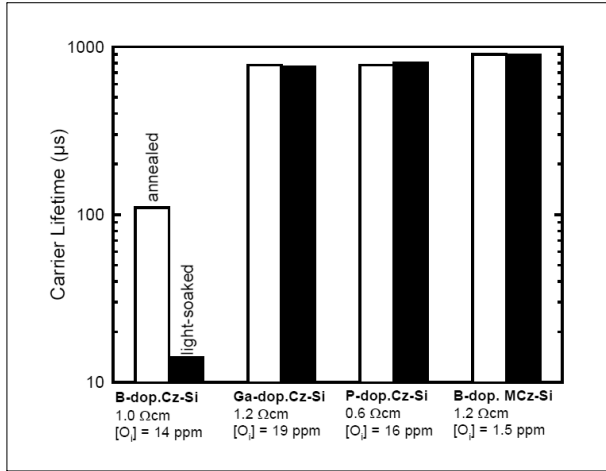


Fig. 10 기판의 종류에 따른 광조사에 전·후의 소수반송자 수명 비교^{6,27,29)}

Jan Schmidt, S. Glunz 등은 그림 10과 같이 광조사 전·후의 B-doped, Ga-doped 그리고 P-doped Cz-Si와 B-doped MCz-Si의 소수반송자 수명을 비교하였으며, 광조사 후 B-doped Cz-Si를 제외한 나머지 웨이퍼의 경우 소수반송자수명이 감소하지 않으며, 도펀트로 Ga 또는 P를 사용하였을 경우에는 침입형 oxygen 농도[O_i]가 높더라도 소수반송자 수명은 감소로 인한 광열화 현상은 일어나지 않는다고 보고하였다^{6,27,29)}.

4. 결론

본 연구는 상용 boron-doped p-type Cz-Si 웨이퍼를 사용하여 제작된 결정질 실리콘 태양전지에서 발생하는 광열화 현상의 원인을 분석하고 이를 제거하거나 감소시킬 수 있는 방안을 검토하였다.

실리콘 내에 존재하는 치환형 boron의 농도[B_s]와 침입형 oxygen의 농도[O_i] 증가는 재결합 센터로 작용하는 준안정 상태의 B_s-O_i 결합 농도를 증가시켜 광열화 현상을 일으키며, 특히 잉곳 성장시 형성되는 산소 이합체(oxygen dimer)는 상온에서 실리콘 격자 내부의 확산에 필요한 활성화 에너지가 작아 광 조사시 치환형 boron과 빠르게 반응하여 B_s-O_{2i} complex를 형성한 후 소수반송자 수명을 감소시켜 태양전지의 효율을 감소시키게 된다.

전자밀도이론(DFT)을 이용하여 Boron-doped Cz-Si 웨이퍼의 B_s-O_{2i} complex는 전기적 전하량에 따라 B_s-O_{2i}^{+sq}와 B_s-O_{2i}^{0st}의 두가지 안정 상태를 가지며, 광 조사시 이 두가지 안정상태에서 웨이퍼 내에 존재하는 홀(h⁺)을 수집하여 소수반송자를 감소시키게 된다. 그러나 Ga-doped Cz-Si 웨이퍼의 경우는 하나의 안정된 구조를 가져 재결합 센터로 작용하지 않으므로 광열화 현상이 발생하지 않는다. B_s-O_{2i} complex 이외에도 실리콘 내부에 존재하는 Fe_i-B_s complex 역시 소수

Table 2. 광열화 현상 감소 및 해결 방안^{4-6,9,13,24-36)}

방안		효과	장점	단점	
Boron doping 농도 감소	높은 비저항의 B-doped Cz 기판 사용	기판 비저항 >7Ω·cm 때 LID 현상 완전 제거	기존 셀 구조 및 dopant 적용 가능	높은 series 저항 문제 및 우 passivation 특성 필요	
	Ga-doped Cz 기판 사용	LID 현상 완전 제거	기존 셀 구조 적용 가능	Ingot 내 비저항 편차가 큼	
Dopant 변경	P-doped Cz 기판 사용	LID 현상 완전 제거	높은 기판 lifetime	셀 구조 변경 필요	
	Oxygen 농도 감소 및 제거 가능한 기판 제조공정 적용	MCz(magnetic Cz) 기판 사용	Oxygen 함유 최소화	기존 셀 구조 및 dopant 적용 가능	Magnetic unit 제작 및 운용에 따른 생산비용 증가
		Fz 기판 사용	LID 현상 완전 제거	높은 기판 lifetime	비싼 기판 비용
Carbon rich 기판 사용	C-O 결합에 의한 B-O defect감소	기존 셀 구조 및 dopant 적용 가능	LID 완전 제거 불가		
열처리를 통한 Oxygen 농도 감소공정 적용	Belt furnace Annealing (820°C, 8s)	Defect 농도 30~60% 감소	기존 셀 구조 및 dopant 적용 가능과 짧은 annealing 시간	LID 완전 제거 불가	
	Tube furnace Annealing (850°C, N2 또는 O2)	Defect 농도 70% 감소	기존 셀 구조 및 dopant 적용 가능	LID 완전 제거 불가	
	RTP annealing(900°C, 2min)	Defect 농도 40% 감소	기존 셀 구조 및 dopant 적용 가능과 짧은 annealing 시간	LID 완전 제거 불가	
	Oxidation(750°C~1000°C)	Defect 농도 50~65% 감소	기존 셀 구조 및 dopant 적용 가능	LID 완전 제거 불가와 추가적인 고온공정 필요	

반송자 수명을 감소시키는데 이는 광 조사나 외부 온도에 의해 Fe_i-B_s complex가 분리되어 잉여의 boron 원자들이 발생함으로 B_s-O_{2i} complex 형성을 촉진하는 것으로 알려져 있다.

Boron-doped p-type Cz-Si 태양전지의 광열화 현상을 완전히 제거하기 위해서는 높은 비저항을 갖는 웨이퍼를 사용하거나 Ga, P 등으로 도펀트를 변경하여야 하며, oxygen 농도를 최소화한 MCz 웨이퍼나 Fz 웨이퍼를 사용해야 한다. 이밖에도 열처리를 통하여 광열화 현상을 큰 폭으로 줄일 수 있으며, 현재 여러 연구그룹에서 개발하고 있는 새로운 태양 전지 구조와 공정 기술로 가까운 장래에 B-doped Cz-Si의 안정적인 효율을 확보 할 수 있을 것으로 기대 된다.

후 기

본 연구는 지식경제부의 재원으로 한국기술평가원(KETEP)의 지원(No. 20093021010010)과 (재)충청광역경제권 선도 산업지원단 New IT 기반의 그린반도체 산업 성장 거점화 사업의 지원(A000700092)에 의해 수행된 연구입니다.

References

- [1] J. Zhao, A. Wang, M. A. Green, and F. Ferrazza, 1998, "19.8% Efficient "Honeycomb" Textured Multicrystalline and 24.4% Monocrystalline Silicon Solar Cells", Appl. Phys. Lett. 73, pp. 1991-1993.
- [2] J. Knobloch, S. Glunz, V. Henninger, W. Warta, W. Wettling, F. Schomann, W. Schmidt, A. Endros, K. Miizer, 1995, Proc. 13th European PVSEC, p. 9.
- [3] S. Sterk, K. Miizer, and S. Glunz, 1997, Proc. 14th European PVSEC, p. 85.
- [4] A. Herguth, G. Schubert, M. Kaes, and G. Hahn, 2006, "Avoiding boron-oxygen related degradation in highly boron doped Cz silicon", 21st EU-PVSEC, pp. 530-537.
- [5] Karsten Bothea, Jan Schmidt, 2006, "Electronically activated boron-oxygen related recombination centers in crystalline silicon", J. Appl. phys., 99, 013701.
- [6] Jan Schmidt, 2004, "Light induced degradation in Cz-Si solar cells", Solid State Phenomena, 95-96, pp. 187-196.
- [7] H. Fischer and W. Pschunder, 1973, "Investigation of photon and thermal induced changes in silicon solar cells", in 10th IEEE PVSC, pp. 404-411.
- [8] Karsten Bothea, Jan Schmidt, 2005, "Fast-forming boron-oxygen-related recombination center in crystalline silicon", J. Appl. phys., 87, 262108.
- [9] Jan Schmidt, Karsten Bothe, and Rudolf Hezel, 2002, "Oxygen-related minority-carrier trapping centers in p-type Czochralski silicon", Appl. phys. Lett., 80, 23.
- [10] S. W. Glunz, S. Rein, W. Warta, J. Knobloch, and W. Wettling, 1998, Proc. 2nd WCPSEC, p. 1343.
- [11] J. C. Mikkelsen, 1986, MRS Res. Soc. Symp. Proc. 59, p. 19.
- [12] Y. J. Lee, J. von Boehm, M. Pesola, and R. M. Nieminen, 2001, "Aggregation Kinetics of Thermal Double Donors in Silicon", Phys. Rev. Lett. 86, pp. 3060-3063.
- [13] Jan Schmidt and Karsten Bothe, 2004, "Structure and transformation of the metastable boron- and oxygen-related defect center in crystalline silicon", Physica review B 69, 024107.
- [14] L. C. Kimerling, J. L. Benton, 1983, Physica B & C 116, 297.
- [15] Mao-Hua Du, Howard M. Branz, Richard S. Crandall, and S. B. Zhang, 2005, "A New Mechanism for Non-Radiative Recombination at Light-Induced Boron-Oxygen Complexes in Silicon", DOE solar energy Technologies program review meeting, Nov. 7-10.
- [16] J. Adey, R. Jones, D. W. Palmer, P. R. Briddon and S. Oberg, 2004, "Degradation of Boron-Doped Czochralski-Grown Silicon Solar Cells", Phys. Rev. Lett. 93, 055504.
- [17] L. C. Kimerling, J. L. Benton, 1983, "Electronically controlled reactions of interstitial iron in silicon", Physica 116B pp. 297-300.
- [18] Deleo, Gary G., Watkins, George D., Fowler, W. Beall, 1981, "Theory of interstitial transition-metal impurities in silicon", Physical Review B, 23, 4, pp. 1851-1858.
- [19] K. Wünstel, P. Wagner, 1982, "Interstitial Iron and Iron-Acceptor Pairs in Silicon", Appl. Phys. A 2, pp. 207-212 .
- [20] A. A. Istratov, H. Hieslmair, E. R. Weber, 2005, "Iron and its complexes in silicon", Appl. Phys. A 69, pp. 13-44.
- [21] Jens E. Birkholz, Karsten Bothe, Daniel Macdonald, Jan Schmidt, 2005, "Electronic properties of iron-boron pairs in crystalline silicon by temperature- and injection-level-dependent lifetime measurements", J. Appl. phys.,

- 97, 103708.
- [22] S. Rein, S. W. Glunz, 2005, "Electronic properties of interstitial iron and iron-boron pairs determined by means of advanced lifetime spectroscopy", *J. Appl. phys.*, 98, 113711.
- [23] Marshall Wilson, Piotra Edelman, Alexandre Savtchouk, John D'Amico, Andrew Findlay, Jacek Lagoeski, 2010, "Accelerated Light-Induced Degradation (ALID) for Monitoring of Defects in PV Silicon Wafers and Solar Cells", *Journal of Electronic Materials* 39, pp. 642-647.
- [24] Vichai Meemongkolkiat, 2008, "Development of high efficiency mono c-Si solar cells through improved optical and electrical confinement", Ph.D thesis, Georgia Institute of Technology.
- [25] W. Zulehner, 1994, "The growth of highly pure silicon crystals", *Matrologia*, 31, pp. 255-261.
- [26] Jan Schmidt, Andrés Cuevas, 1999, "Electronic properties of light-induced recombination centers in boron-doped", *J. Appl. phys.*, 86, 3175.
- [27] J. Schmidt, A.G. Aberle, and R. Hezel, 1997, *Proc. 26th IEEE Photovolt. Spec. Conf.* p. 13.
- [28] S. Glunz, S. Rein, J. Knobloch, W. Wettling, and T. Abe, 1999, "Comparison of boron- and gallium-doped p-type Czochralski silicon for photovoltaic application", *Prog. Photovolt.* 7, 6, pp. 463-469.
- [29] S. Glunz, S. Rein, J. Lee, and W. Warta, 2001, "Minority carrier lifetime degradation in boron-doped Czochralski silicon", *J. Appl. Phys.* 90, 2397.
- [30] A. Metz, T. Abe, and R. Hezel, 2000, *Proc. 16th European Photovolt. Solar Energy Conf.*, p. 1189.
- [31] J. Zhao, A. Wang, and M. Green, 2000, *Proc. 16th European Photovolt. Solar Energy Conf.*, p. 1100.
- [32] J. Zhao, A. Wang, and M. Green, 2000, "Performance Degradation in CZ(B) Cells and Improved Stability High Efficiency PERT and PERL Silicon Cells on a Variety of SEH MCZ(B), FZ(B) and CZ(Ga) Substrates", *Prog. Photovolt.* 8, pp. 549-558.
- [33] T. Saitoh, H. Hashigami, X. Wang, T. Abe, T. Igarashi, S. Glunz, S. Rein, W. Wettling, A. Ebong, B. M. Damiani, A. Rohatgi, I. Yamasaki, T. Nuno, H. Sawai, H. Ohtuka, T. Warabisako, J. Zhao, M. Green, J. Schmidt, A. Cuevas, A. Metz, and R. Hezel, 2000, *Proc. 16th EU PVSEC*, p. 1206.
- [34] A. Metz and R. Hezel, 1999, presented at the 1st Workshop on Light Degradation of Carrier Lifetimes in Cz-Si Solar Cells, Sapporo, Japan.
- [35] H. Nagel, A. Merkle, A. Metz, and R. Hezel, 2000, *Proc. 16th EU PVSEC*, p. 1197.
- [36] J. Lee, S. Peters, S. Rein, and S. Glunz, 2001, "Improvement of Charge Minority Carrier Lifetime in P (Boron)-Type Czochralski Silicon by Rapid Thermal Annealing", *Prog. Photovolt.* 9, pp. 417-424.

탁 성 주



2006년 고려대학교 재료공학과 공학석사
2010년 고려대학교 신소재공학과 공학박사

현재 고려대학교 신소재공학과 연구교수
(E-mail : tarkwind@korea.ac.kr)

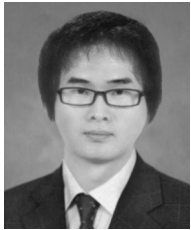
김 영 도



2010년 고려대학교 신소재공학과 공학석사

현재 고려대학교 신소재공학과 박사과정
(E-mail : machoman7@korea.ac.kr)

김 수 민



2010년 부산대학교 재료공학과 공학석사

현재 고려대학교 신소재공학과 박사과정
(E-mail : solarenergy@korea.ac.kr)

박 성 은



2008년 고려대학교 신소재공학과 공학석사
2012년 고려대학교 신소재공학과 공학박사

현재 고려대학교 신소재공학과 박사후연구원
(E-mail : se-park@korea.ac.kr)

김 동 환



1982년 서울대학교 금속공학과 공학사
1984년 서울대학교 금속공학과 공학석사
1992년 스탠포드대학교 재료공학과 공학박사

현재 고려대학교 신소재공학과 교수
(E-mail : donghwan@korea.ac.kr)