

Ag 나노입자와 나노홀 배열구조를 이용한 초박형 단결정 Si 태양전지의 광흡수 증진

김수정 · 조윤애 · 손아름 · 김동욱*
이화여자대학교 물리학과, 서울특별시, 03760

Optical Absorption Enhancement for Ultrathin c-Si Solar Cells using Ag Nanoparticle and Nano-hole Arrays

Sujung Kim · Yunae Cho · Ahrum Sohn · Dong-Wook Kim*

Department of Physics, Ewha Womans University, Seoul, 03760, Korea

ABSTRACT: We investigated the influences of Ag nanoparticle (NP) arrays and surface nanohole (NH) patterns on the optical characteristics of 10- μm -thick c-Si wafers using finite-difference time-domain (FDTD) simulations. In particular, we comparatively studied the plasmonic effects of both monomer arrays (MA) and heptamer arrays (HA) consisting of identical Ag NPs. HA improved the optical absorption of the c-Si wafers in much wider wavelength range than MA, with the help of hybridized plasmon modes. The light trapping capability of the NH array pattern is superior to that of the Ag plasmonic NPs. We also found that the addition of the Ag HA on the wafers with surface NH patterns further enhanced optical absorption: the expected short-circuit current density was as high as 34.96 mA/cm².

Key words: Light trapping, Ultrathin c-Si, Plasmonic nanoparticle, Nanohole

Nomenclature

J_{sc} : short-circuit current density, mA/cm²

Subscript

ARC : antireflection coating

NP : nanoparticle

NH : nanohole

FDTD : finite-difference time-domain

MA : monomer array

HA : heptamer array

LSPR : localized surface plasmon resonance

1. 서론

결정질 실리콘 기반 태양전지는 높은 효율, 가격 경쟁력, 안정성, 그리고 오랜 동안의 축적된 기술 등의 장점으로 다양한 태양전지 소재 중에서도 독보적 우위를 누리고 있다. 태양광 발전 시장에서의 더욱 확고한 경쟁력 확보를 위한 노력으로, 최근 50 μm 이하의 초박형 소자 개발에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다¹⁻⁴). 또한, 초박형 실리콘 기판을 이용하면 유연하며(flexible) 착용 가능한(wearable) 소자 구현이 가능해지기 때문에 태양전지 외에도 다양한 광전자 소자 활용이 가능할 것으로 기대된다⁴). 기존 기판보다 훨씬 얇은 두께의 기판을 다루기 위해서는 공정상의 이슈들도 많이 있겠지만, 충분한 광흡수를 얻는 것이 근원적 난관에 해당하는 것으로 보인다. 특히, 실리콘은 간접천이형(indirect bandgap) 반도체여서 광흡수계수가 다른 반도체 소재보다 작기 때문에 효과적 광포획(light trapping) 기술 적용이 더욱 절실하다.

기존 단결정 실리콘 태양전지에 쓰이는 광포획 기술에는 유전체 박막의 상쇄 간섭을 이용하는 ARC, 다중반사를 위한 표면 텍스처링(texturing) 등의 방법이 있다. 또한, 광공명(optical

*Corresponding author: dwkim@ewha.ac.kr

Received April 26, 2016; Revised May 13, 2016;

Accepted May 16, 2016

resonance) 모드와 플라즈몬(plasmon) 효과를 이용하는 방안들도 주목받고 있다^{1,6)}. 초박형 기판 적용을 위해서는 반도체 및 금속 나노구조를 활용하는 기술이 매우 바람직할 것이다.

본 연구에서는 Ag NP와 NH 배열 구조가 10 μm 두께의 실리콘 기판의 광흡수 증진에 미치는 영향을 FDTD 계산을 통하여 살펴 보았다. Ag NP로는 독립된 나노입자 배열 구조인 MA와 7개 입자들의 클러스터(cluster) 배열인 HA 영향을 비교하였다. 또, 실리콘 표면에 NH 배열구조를 만든 시료의 광특성도 조사하여, 반도체와 금속 나노구조의 광포획 특성을 함께 고찰함으로써 초박형 실리콘 기판의 광흡수 개선을 위한 바람직한 방법을 도출하고자 하였다.

2. 계산방법

본 연구에서는 Ag NP와 NH 배열 구조가 10 μm 두께의 실리콘 기판의 광흡수 증진에 미치는 영향을 조사하기 위하여 상용 소프트웨어(Lumerical FDTD Solutions, V8.7.4)를 이용한 FDTD 계산을 수행하였다. 일반적인 평평한 실리콘 기판과 NH 구조를 갖는 실리콘 기판을 비교하였고, 또 Ag MA와 HA 유무에 따른 광스펙트럼을 살펴보았다. MA, HA, 그리고 NH 배열구조는 모두 Fig. 1에 도시한 바와 같이 육각형 모양의 대칭성을 갖는다. NH의 직경과 깊이는 각각 479 nm와 500 nm, 금속나노입자 하나의 직경은 100 nm, 나노입자 클러스터에서 인접한 입자 간격은 5 nm와 같았다. 그리고, 나노입자 또는 NH 배열구조에서 주기는 600 nm였다. 계산에 필요한 실리콘과 Ag의 광학상수는 각각 Palik⁷⁾과 Johnson and Christy⁸⁾ 결과를 사용했다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2(a)는 FDTD 방법으로 계산한 흡수 스펙트럼을 보여준다. 10 μm 두께의 평평한 실리콘(Flat Si) 기판은 700 nm 파장 부근에서 최대 65% 정도의 흡수율을 보였다. 700 nm 이상 파장에서는 빛의 투과 깊이(penetration depth)가 기판의 두께를 넘어 서게 되어 기판의 아래쪽 면에서 반사된 빛과 입사한 빛이 만드는 간섭에 의한 진동하는 경향의 스펙트럼이 나타난다. Ag MA

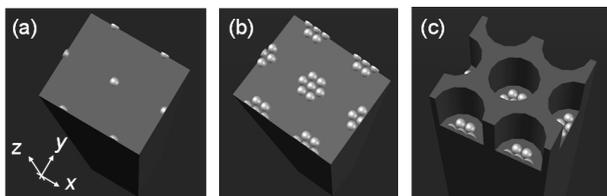


Fig. 1. Schematic illustrations of the three kinds of the samples considered in this study: (a) a flat Si wafer with Ag MA, (b) a flat Si wafer with Ag HA, (c) a Si wafer with both NH array and Ag HA

와 HA 그리고 NH 배열 구조는 모두 넓은 파장 영역에서 흡수율을 증가시켰다.

각각의 시료가 보이는 흡수 스펙트럼 차이를 명확히 비교하기 위하여, 특정 시료의 흡수율과 평평한 기판의 흡수율 차이를 계산한 결과는 Fig. 2(b)와 같다. 먼저 Ag MA의 경우는 400 nm에서 1000 nm에 이르는 넓은 파장 영역에서 흡수율을 증가시켰다. Ag 나노입자가 LSPR 특성을 보이는 파장 500 nm 부근에서 흡수율 증가는 최대치를 보였지만, 그 값은 10% 정도였다. Ag MA에 비하면 Ag HA는 700 nm 파장 부근에서 최대 20% 정도의 흡수율 증가를 보여서 더 넓은 파장 영역에서 더 큰 광포획 효과를 가져왔다. 실리콘 기판 표면에 NH 배열구조를 형성한 시료는 10% 미만의 흡수율 증가를 보인 700 nm 파장 근처 영역을 제외하면 계산에 이용된 전체 파장대에서 20%를 넘는 매우 큰 흡수율 증진 효과를 확인할 수 있었다. 따라서, 본 계산에서 비교한 세 종류의 시료 중에는 NH 배열구조가 가장 뛰어난 광포획 특성을 보였다. NH 구조는 다중산란(multiple scattering), 기하학적 공명모드(resonance mode) 여기, 유효 굴절률(effective refractive index) 감소 등에 의한 반사율 저감 효과(antireflection effect)를 기대할 수 있다^{3,6)}. 본 연구에 선택된 NH 구조의 직경, 깊이, 주기 등 특성은 Chen 등의 연구에서 최적화된 값을 이용하였다⁶⁾.

금속 나노입자에 전자기파가 입사하면 전기장에 의하여 자유전자는 힘을 받게 되어 쌍극자 모멘트(dipole moment)가 유도된다. 이 쌍극자들은 입사광의 진동수에 따라 진동을 하며 빛

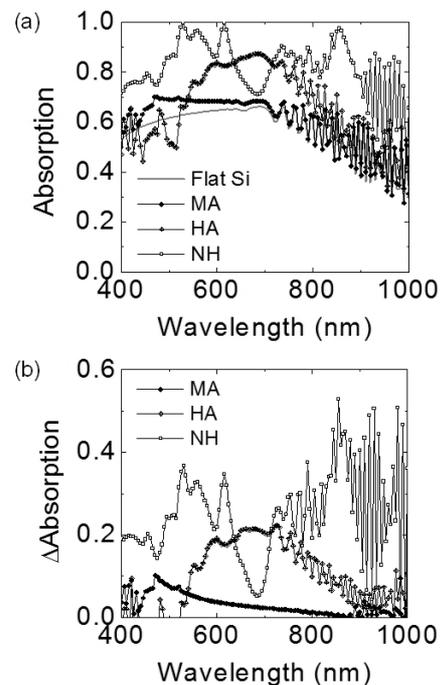


Fig. 2. (a) FDTD-simulated absorption spectra of the four samples and (b) the absorption difference of the each sample, compared with that of the flat Si wafer

을 산란하고 또 입사광 에너지 일부는 전자의 운동 과정에서 열 에너지 형태로 소모된다⁹⁾. 특히, 공명(resonance) 진동수에서는 나노입자에 의한 빛의 산란과 흡수는 극도로 증가하고, 나노입자 주변에는 강하게 빛이 집중된다. 금속 나노구조가 나타내는 이러한 현상을 플라즈몬(plasmon) 효과라고 일컫는다. 플라즈몬 효과는 다양한 광전자 소자 성능 개선에 이용되는데, 태양전지 응용에 있어서는 금속 나노입자가 입사하는 빛의 에너지를 스스로 흡수하는 양은 최소가 되고, 넓은 파장 영역에서 많은 빛을 기관 쪽으로 산란하는 것이 바람직하다. HA는 개별 나노입자의 쌍극자 모멘트들이 정전기적 상호작용을 통하여 결합(coupling)하여, 혼성(hybridization) 모드가 나타난다¹⁰⁾. 이러한 혼성 플라즈몬 모드는 넓은 파장 영역에 걸쳐 입사광을 강하게 산란하는 모드(superradiant mode라 불림)를 가능케 하는데, 그 결과 Fig. 2(a)와 Fig. 2(b)에서 보는 바대로 Ag HA가 MA에 비하여 훨씬 뛰어난 광포획 효과를 나타낸다.

Fig. 2(a)와 2(b)에서 NH 배열구조의 광흡수 증진이 극소값을 보이는 700 nm 파장 부근에서 Ag HA의 광흡수 증가는 최대에 이른 점을 주목할 수 있다. 이 결과로부터 Ag 나노입자와 NH 배열구조를 함께 이용하였을 때, 실리콘 기관의 광흡수 특성을 알아보고자 하였다. NH 구조에 나노입자 배열구조를 배치한 광흡수 스펙트럼 계산 결과는 Fig. 3과 같다. NH에 Ag HA를 배치한 모식도는 Fig. 1(c)에서 볼 수 있으며, Ag MA도 동일한 형태로 각각의 NH 가운데에 나노입자를 배치하였다. Ag 나노입자를 갖는 경우는 NH 배열구조만 있을 때보다 모두 개선된 광흡수 특성이 나타났으며, 특히 NH 구조의 흡수율이 상대적으로 작았던 파장 700 nm 영역의 흡수율이 증가하였다. 앞서 Fig. 2의 결과에서 예상할 수 있었던 Ag HA가 NH 구조의 흡수율을 더욱 크게 증가하였음을 확인할 수 있다.

Ag HA가 NH 구조가 상대적으로 취약한 광흡수 특성을 보이던 파장 영역을 보완한 것은 고무적이지만, 600 nm 이하 또는 800 nm 파장 이상 영역의 광흡수율을 보면 Ag HA가 NH 구조의 광흡수율을 추가적으로 증가시키지는 못하였다(Fig. 3). 이 결과는 NH 구조를 비롯한 실리콘 나노구조의 공명모드와 Ag와 같은 금속 나노구조의 플라즈몬 모드의 중첩은 상호보완적인

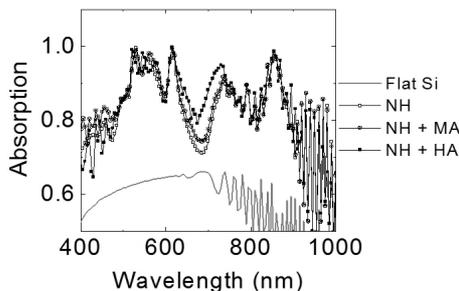


Fig. 3. Absorption spectra of four kinds of samples: a flat Si wafer, a Si wafer with NH array, a Si wafer with both NH array and MA, and a Si wafer with both NH array and HA

Table 1. J_{sc} expected from the FDTD-simulated optical absorption

	J_{sc} (mA/cm ²)
Flat Si	23.76
Flat Si w/ MA	24.86
Flat Si w/ HA	27.59
Si NH	34.17
Si NH w/ MA	34.72
Si NH w/ HA	34.96

파장영역도 갖지만 또한 일뿐만 아니라 간섭효과에 의하여 각각의 증대 효과를 상쇄하는 파장영역도 가짐을 의미한다.

Table 1은 FDTD 전산모사로부터 얻은 광흡수율로부터 계산한 J_{sc} 기대치를 보여준다. Fig. 2와 Fig. 3의 광흡수 특성에서 볼 수 있었던 NH 배열구조를 갖는 실리콘 기관(Si NH)의 J_{sc} 값이 평평한 실리콘 기관보다 월등히 크다(예를 들어, Si NH은 평평한 실리콘 기관에 비하여 44% 증가된 J_{sc} 값을 보임). Ag MA와 HA는 각각 평평한 실리콘 기관 대비 4.6%와 16%의 J_{sc} 값 증가를 보였다. 또, Ag MA와 HA를 갖는 NH 배열 구조는 평평한 실리콘 기관과 비교하면 각각 46%와 47%에 달하는 J_{sc} 값 증가 효과를 얻을 수 있었다.

혼성 플라즈몬 모드의 특성을 이해하기 위하여 전자빔 리소 그래피와 건식 식각 등 높은 정밀도를 갖는 공정을 통하여 HA를 제작한 연구 사례들이 보고된 바 있는데¹⁰⁾, 태양전지와 같은 응용 소자 제작의 측면에서는 고가의 나노공정 활용은 매우 부담스러운 상황이다. 따라서, 실제로 소자 제작을 위해서는 자기 조립법(self-assembly)을 통하여 저가의 대면적 시료 제작 방법 활용을 도모해야 할 것으로 보인다. 본 연구진이 참여한 연구에서 알루미늄(Al_2O_3) 나노틀(nano-template) 구조에서 금속 박막을 증착하고 열처리를 수행하는 비교적 간단한 방법으로 나노입자 클러스터(cluster)를 성장한 사례가 있다¹¹⁾. 평평한 기관과 달리, 나노 형상을 갖는 기관은 증착된 금속 박막의 표면 에너지 값이 나노 형상에 따라 크게 다르므로, 원하는 위치에 나노입자 클러스터를 형성하는 기술 구현이 가능할 것으로 예상된다.

4. 결론

본 연구에서는 초박형(50 μm 이하) 실리콘 태양전지 구현을 위한 광포획 기술 모색을 위하여 플라즈몬 효과를 보이는 금속 나노입자와 무반사 특성을 갖는 NH 배열구조의 광특성을 FDTD 계산 연구를 통하여 고찰해 보았다. Ag MA와 HA 비교에서는 혼성 플라즈몬 모드를 갖는 HA가 훨씬 넓은 파장 영역에 걸쳐 더 큰 광흡수 증진 효과를 가져왔다. NH 배열 구조는 금속 나노입자보다 월등히 개선된 광흡수 특성을 보였다. 또한, Ag 나노입자를 갖는 NH 구조의 특성도 함께 살펴봄으로써 실리콘 기관 자체의 나노형상과 금속 나노입자의 플라즈몬 효과의 상호 보완

적 활용은 효과적인 접근 방식이 될 수 있음을 알 수 있었다.

후 기

본 연구는 2013년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구과제입니다 (No. 20133030011000).

References

1. A. Mavrokefalos, S. E. Han, S. Yerci, M. S. Branham, and G. Chen, "Efficient light trapping in inverted nanopyramid thin crystalline silicon membranes for solar cell applications", *Nano Lett.* 12, pp. 2792-2796, 2012.
2. Y. Kwon, C. Yang, S.-H. Yoon, H.-D. Um, J.-H. Lee, and B. Yoo, "Spalling of a thin Si layer by electrodeposit-assisted stripping", *Appl. Phys. Exp.* 6, p. 116502, 2013.
3. Y. Cho, M. Gwon, H.-H. Park, J. Kim, and D.-W. Kim, "Wafer-scale nanoconical frustum array crystalline silicon solar cells: promising candidates for ultrathin device applications", *Nanoscale* 6, pp. 9568-9573, 2014.
4. K. J. Yu, L. Gao, J. S. Park, Y. R. Lee, C. J. Corcoran, R. G. Nuzzo, D. Chanda, and J. A. Rogers, "Light trapping in ultrathin monocrystalline silicon solar cells", *Adv. Energy Mater.* 3, pp. 1401-1406 (2013).
5. E. Lee, K. Zhou, M. Gwon, J.-Y. Jung, J.-H. Lee, and D.-W. Kim, "Beneficial roles of Al back reflectors in optical absorption of Si nanowire array solar cells", *J. Appl. Phys.* 114, p. 093516, 2013.
6. Y. Chen, W. Han, and F. Yang, "Enhanced optical absorption in nanohole-textured silicon thin-film solar cells with rear-located metal particles", *Opt. Lett.* 38, pp. 3973-3975, 2013.
7. E. D. Palik, "Handbook of optical constants of solids III", Academic Press, New York, 1998.
8. P. B. Johnson and R. W. Christy, "Optical constants of the noble metals", *Phys. Rev. B*, 6, pp. 4370-4379, 1972.
9. H. A. Atwater and A. Polman, "Plasmonics for improved photovoltaic devices", *Nat. Mater.* 9, pp. 205-213, 2010.
10. M. Hentschel, M. Saliba, R. Vogelgesang, H. Giessen, A. P. Alivisatos, and N. Liu, "Transition from isolated to collective modes in plasmonic oligomers", *Nano Lett.* 10, pp. 2721-2726, 2010.
11. H. Jo, D. Yoon, A. Sohn, D.-W. Kim, Y. Choi, T. Kang, D. Choi, S.-W. Kim, and L. P. Lee, "Asymmetrically coupled plasmonic core and nanotriplet satellites", *J. Phys. Chem. C*, 118, pp. 18659-18667, 2014.