

극저온에서 증착된 비정질실리콘 산화막 기반의 고성능 박막태양전지

High Performance Amorphous Silicon Oxide Thin Film Solar Cells Fabricated at Very Low Temperature

강 동 원*
(Dong-Won Kang)

Abstract - Present thin film solar cells with hydrogenated amorphous silicon oxide (a-SiO:H) as an absorber suffer from low fill factor(FF) of 61~64 [%] in spite of its benefits related to high open circuit voltage (V_{oc}). Since degraded quality of a-SiO:H absorber by alloying with oxygen can affect the FF, we aimed to achieve high photosensitivity by minimizing CO_2 gas addition. Improving optical gap(E_{opt}) has been attained by strong hydrogen dilution combined with lowering substrate temperature down to 100 [°C]. Small amount of the CO_2 was added in order to disturb microcrystalline formation by high hydrogen dilution. The developed a-SiO:H has high photosensitivity ($\sim 2 \times 10^5$) and high E_{opt} of 1.85 [eV], which contributed to attain remarkable FF of 74 [%] and high V_{oc} (> 1 [V]). As a result, high power conversion efficiency of 7.18 [%] was demonstrated by using very thin absorber layer of only 100 [nm], even though we processed all experiment at extremely low temperature of 100 [°C].

Key Words : Amorphous silicon oxide, Photosensitivity, Conductivity, Thin film solar cell

1. 서 론

입사하는 태양광을 전기에너지로 변환하는 에너지변환 소자인 태양전지는 최근 고효율을 위하여 적층형 구조의 개념으로 발전하고 있다[1-3]. 박막태양전지에서 적층형 태양전지는 밴드갭(optical bandgap, E_{opt})이 높은 반도체와 낮은 반도체를 상/하부에 적층하여 고효율을 추구할 수 있다. 높은 E_{opt} 을 갖는 비정질 실리콘(amorphous silicon, a-Si:H)은 주로 상부 전지에 쓰여 짧은 파장대역의 빛을 흡수하면서도 높은 개방전압(open circuit voltage, V_{oc})을 달성하는 데에 유용하다. 이러한 장점을 더 강화하기 위하여 a-Si:H에 산소를 적절히 희석하여 제작하는 비정질 실리콘 산화막(a-SiO:H)을 이용하여 더 높은 E_{opt} 을 확보하여 짧은 파장 대역을 더 흡수하며, V_{oc} 를 더 증가시키고자 하는 연구가 진행되어 왔다[4-7]. 그러한 장점으로 1 [V] 이상의 V_{oc} 를 달성하며 증가하였으나, 주로 곡선인자(fill factor, FF)가 61-64 [%]로 일반적으로 잘 만들어진 a-Si:H이 70 [%] 이상의 FF를 갖는 것과 상반된다. 이는 V_{oc} 의 증가를 상쇄시키며 a-SiO:H 태양전지의 전력변환효율(PCE)를 더욱 증가시키는 데에 한계가 된다. FF가 낮게 나타나는 이유는 산소 희석에 의한 광흡수층 자체의 결함 밀도의 상승으로 캐리어의 재결합에 영향을 주기 때문인

것으로 판단된다.

따라서, 높은 E_{opt} 과 낮은 결함 밀도, 즉, 높은 광민감도(photosensitivity)를 갖는 a-SiO:H를 개발하기 위하여 수소(H_2) 및 이산화탄소(CO_2) 희석 변수를 실리콘의 상변화를 모니터링하며 최적화하는 실험을 진행하였다. 먼저, 높은 E_{opt} 을 위하여 높은 비율의 수소 희석 영역에서 박막을 증착하였다. 그러나, 높은 수소 희석에서는 비정질이 쉽게 미세결정(nanocrystallite)으로 상변화가 일어나는데, 이를 막으면서도 동시에 E_{opt} 을 더욱 향상시키기 위해서 미량의 CO_2 희석을 실시하였다. 또한 미세결정화는 증착 온도에 따라서 민감하며, 주로 180~300 [°C] 정도의 영역에서 이루어지는데, 본 연구는 100~150 [°C]의 매우 낮은 온도에서 진행하여 낮은 온도에서 더 높은 수소희석을 통해서 더욱 높은 E_{opt} 을 갖는 박막을 제작할 수 있었다.

2. 실험

a-SiO:H 박막은 화학기상증착법으로 극저온(100~150 [°C])에서 이루어졌으며, 이 박막의 E_{opt} , 결정상 분석, 광민감도 등의 박막 특성은 H_2/SiH_4 비율(10~32), CO_2/SiH_4 비율(0~0.5)의 매우 넓은 영역대에서 증착하여 그들의 특성을 분석하였다. 소자 제작을 위한 p형, n형 도핑층은 모두 SiO:H를 이용하여 기생 흡수손실을 최소화 하였다. 박막의 최적화 과정 이후에, 소자 특성을 검증하기 위하여 소자 구조는 (Asahi VU($SnO_2:F$)/AZO(20[nm])/p-a-SiO:H(12[nm])/i-a-SiO:H(100[nm])/n-nc-SiO:H(40[nm])/Ag

* Corresponding Author : Dept. of Solar & Energy Engineering, Cheongju University, Korea.
E-mail: kang@cju.ac.kr

Received : August 2, 2016; Accepted : September 19, 2016

/Al)로 제작되었다.

3. 실험결과 및 토의

서론에서 기술된 바와 같이, CO₂/SiH₄ 희석을 실시하지 않았을 경우에는 H₂/SiH₄ 비율이 16 정도로 높은 비율에서 미세결정화가 진행되었다. 그러나 CO₂/SiH₄ 희석이 실시되며 미세결정화가 방해받아서 비정질 특성을 보였고, 더 높은 수소희석 비율에서 미세결정화가 진행되었다. 또한, 기판의 온도가 더 낮을수록 (100 [°C]) 미세결정화로의 진행이 더욱 더디게 진행되었다. 매우 낮은 온도인 100 [°C]까지 끌어내렸을 때, 미세결정화가 늦춰짐을 이용하여, 더욱 높은 수소희석을 통해서 E_{opt}을 증가시킬 수 있었고, 또한 CO₂/SiH₄ 희석을 추가하여 결정화 진전을 더 늦추면서도 E_{opt}의 향상을 도모할 수 있음이 밝혀졌다.

그림 1은 넓은 영역대에서 여러 가지 변수(H₂/SiH₄ 비율, CO₂/SiH₄ 비율)들을 변화시켜 가면서 증착된 여러 박막들의 E_{opt}과 광학적 민감도를 측정된 결과를 보여주고 있다. 먼저 CO₂ 희석 비율을 충분히 높일 경우, 1.95 [eV] 이상의 높은 E_{opt}을 갖는 박막도 쉽게 얻어졌지만, 광민감도가 크게 떨어지면서 (10³-10⁴) 고효율 소자 개발 관점에서는 크게 의미가 없는 영역이 된다. 그림에서는 CO₂/SiH₄ 비율 별로 4구간으로 나누어 정리가 되어 있는데, 각 구간 별로 수소 희석을 증가시키면 E_{opt}의

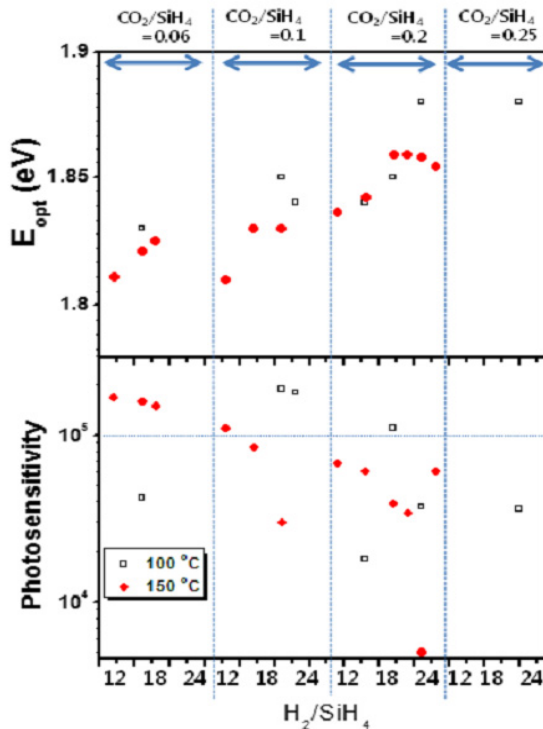


그림 1 다양한 CO₂/SiH₄ 비율과 H₂/SiH₄ 비율에 따라 제작된 a-SiO:H 박막들의 E_{opt}과 광민감도 분석

Fig. 1 E_{opt} and photosensitivity of a-SiO:H films by variation of CO₂/SiH₄ and H₂/SiH₄ ratios

향상이 나타남이 확인되었다. 또한 다양한 박막의 실험을 통해서 광민감도가 10⁵을 넘어서는 박막들도 확인되었는데, 이는 10⁵ 미만을 보여줬던 기존의 연구결과들과 차별화되는 결과가 된다. 주로 CO₂/SiH₄ 비율이 0.2 미만으로 낮춰진 구간에서 10⁵ 이상의 우수한 광민감도를 갖는 박막이 얻어졌으며, 150 [°C] 공정에서는 H₂/SiH₄ 비율이 약 18 미만이며 CO₂/SiH₄ 비율이 0.06 정도의 수준일 때 우수한 박막이 얻어졌음이 확인되었다. 반면 100도 공정에서는 낮은 온도의 특성 상 더 높은 수소희석을 실시할 수 있었고, 미세결정화로의 진행을 CO₂/SiH₄ 비율을 0.1~0.2 범위에서 적절히 조합을 해낼 때 더욱 우수한 광민감도와 E_{opt}을 갖는 a-SiO:H 박막을 제조할 수 있음이 확인되었다.

이러한 다양한 스펙트럼을 갖는 박막 데이터를 기초로 가장 우수한 2가지 박막을 추출하였다. A1 샘플은 E_{opt}이 1.85 [eV]를 가지며, 광민감도가 2×10⁵이고, A2 샘플은 1.88 [eV]의 E_{opt}과 4×10⁴의 광민감도를 갖는데, E_{opt}과 광민감도 관점에서 가장 우수한 박막을 샘플링하였으며, 이 두 박막은 모두 100 [°C]의 극저온에서 제작되었다. 이를 기초로, 태양전지 소자를 제작하여 어떠한 거동을 보이는지 확인하는 실험을 진행하였다.

그림 2는 a-SiO:H를 주된 광흡수층으로 갖는 박막태양전지를 제작하여 전류-전압 특성을 분석한 결과를 보여준다. A1 소자는 높은 V_{oc}(>1.01 [V])뿐만 아니라 매우 우수한 FF(74 [%])를 보여주며 7.18 [%]의 PCE를 나타내었다. 이는 보고된 최고 효율인 7.3 [%] (V_{oc}=0.95 [V], J_{sc}=12.60 [mA/cm²], FF=61 [%])과 유사한 수준이며 [7], 주로 전류 J_{sc} 값에 의해서 차이를 보이고 있다. 이는 앞서 연구에서는 광흡수층의 두께를 350 [nm]를 적용한 반면, 본 연구에서는 100 [nm] 수준의 매우 얇은 광흡수층으로 소자를 제작했으며, 오히려 높은 V_{oc}와 FF는 광흡수층의 고품질을 반증하고 있다고 볼 수 있다.

반면, A2 박막으로 제작된 태양전지는 A1 소자에 비해서 상대적으로 부족한 출력 특성을 보여주고 있는데, 이는 광흡수층 자체에서 산소 희석으로 인한 결합밀도의 증가와 더불어 광민감도가 상대적으로 낮아진 것이 원인으로 볼 수 있다. 소자 특성 측

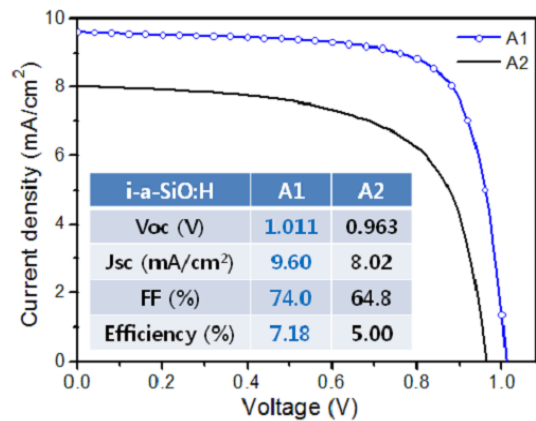


그림 2 A1 및 A2의 a-SiO:H 박막을 각각 광흡수층으로 갖는 박막태양전지의 전류-전압 특성 곡선 및 결과

Fig. 2 Current-voltage properties and performance of a-SiO : H solar cells with A1 and A2 absorber

면에서는 캐리어의 추출 및 수집이라는 중요한 특성을 만족시켜야 FF 값이 증가하게 되는데, 산소 희석의 증가에 따라 광흡수층의 품질이 떨어지면서 광민감도의 저하로 나타났고, 이는 출력 특성의 저하로 이어지게 된다. 이를 볼 때, 높은 Eopt을 갖도록 광흡수층을 설계하여 다중 접합 태양전지의 상부 층으로 이용할 때에, Eopt과 더불어 광민감도 등의 특성을 감안하게 되는데, 소자 특성에 영향을 주는 중요한 파라미터 중의 하나가 광민감도임을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 광민감도와 Eopt이 우수한 a-SiO:H 박막을 극저온에서 개발하였다. Eopt을 극대화하면서도 광민감도의 저하를 막기 위하여 극저온에서 H₂/SiH₄의 높은 비율을 유지하면서도 CO₂/SiH₄ 비율의 적절한 조절을 실시하였고, 이를 통해서 미세결정화를 피하면서 10⁵ 이상의 높은 광민감도를 갖는 박막을 얻을 수 있었다. 이를 통해 a-SiO:H 박막을 광흡수층으로 하는 소자를 제작하여 검증한 바, 높은 V_{oc}와 더불어 우수한 FF를 얻을 수 있었다. 이는 향후 적층형 태양전지의 상부층으로 응용하여 고효율 다중 접합 태양전지를 설계할 때 성능 향상에 큰 기여를 할 것으로 판단된다.

References

[1] M. Konagai, "Present Status and Future Prospects of Silicon Thin-Film Solar Cells", Japanese Journal of Applied Physics, vol. 50, No. 3R pp. 030001-1-030001-12, 2011.

[2] X. X. Zheng, X. D. Zhang, S. S. Yang, S. Z. Xu, C. C. Wei, Y. Zhao, "Effect of the n/p tunnel junction on the performance of a-Si : H/a-Si : H/ μ c-Si : H triple-junction solar cells", Solar Energy Materials and Solar Cells, vol.101 pp.15-21, 2012.

[3] Y.H. Heo, D.J. You, H. Lee, S. Lee, H.-M. Lee, "ZnO:B back reflector with high haze and low absorption enhanced triple-junction thin film Si solar modules", Solar Energy Materials and Solar Cells, vol.122 pp.107-111 2014.

[4] M. Hishida, T. Sekimoto, A. Terakawa, "Designing band offset of a-SiO:H solar cells for very high open-circuit voltage (1.06 V) by adjusting band gap of p-i-n junction", Japanese Journal of Applied Physics, vol. 53, No. 9, pp.092301-1-4, 2014.

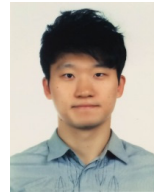
[5] S. Inthisang, K. Sriprapha, S. Miyajima, A. Yamada, M. Konagai, "Hydrogenated Amorphous Silicon Oxide Solar Cells Fabricated near the Phase Transition between Amorphous and Microcrystalline Structures", Japanese Journal of Applied Physics, vol. 48, No. 12R, pp. 122402-1-122402-4, 2009.

[6] J. E. Lee, J.H. Park, J. Yoo, K. H. Yoon, D. Kim, J.-S. Cho,

"The deposition of intrinsic hydrogenated amorphous silicon thin films incorporated with oxygen by plasma-enhanced vapor deposition", Solid State Sciences, vol.20, pp. 70-74, 2013.

[7] J. Sritharathikhun, A. Moollakorn, S. Kittisontirak, A. Limmanee, K. Sriprapha, "High quality hydrogenated amorphous silicon oxide film and its application in thin film silicon solar cells", Current Applied Physics, vol. 11 pp. S17-S20 2011.

저 자 소 개



강 동 원 (Dong-Won Kang)

1983년 9월 29일생. 2007년 서울대학교 전기공학부 졸업. 2013년 서울대학교 대학원 전기컴퓨터공학부 졸업 (공학박사). 2015년~현재 청주대학교 태양광에너지공학과 조교수.
E-mail : kang@cju.ac.kr