

산화물구리 기반 이종접합형 태양전지의 후열처리효과

김상모^{*}·정유섭^{**}·김경환^{*†}

^{*†} 가천대학교 전기공학과, ^{**} 씨엔아이테크놀러지

Effect of Post-annealing Treatment on Copper Oxide based Heterojunction Solar Cells

Sangmo Kim^{*}, Yu Sup Jung^{**} and Kyung Hwan Kim^{*†}

^{*†} Department of Electrical Engineering Gachon University, ^{**}CNI Technology

ABSTRACT

Copper Oxide (CuO) films were deposited on the n-type silicon wafer by rf magnetron sputtering for heterojunction solar cells. And then the samples were treated as a function of the annealing temperature (300-600°C) in a vacuum. Their electrical, optical and structural properties of the fabricated heterojunction solar cells were then investigated and the power conversion efficiencies (PCE) of the fabricated p-type copper oxide/n-type Si heterojunction cells were measured using solar simulator. After being treated at temperature of 500°C, the solar cells with CuO film have PCE of 0.43%, Current density of 5.37mA/cm², Fill Factor of 39.82%.

Key Words : CuO, Sputtering, Heterojunction, Solar cell, Post-annealing

1. 서 론

전 세계는 현재까지 사용한 화석 연료 기반(석탄, 석유, 원자력 등)의 에너지원의 고갈과 이산화탄소와 같은 온실기체에 의한 지구온난화에 직면에 있다. 이를 해결하기 위해서는 전 세계는 신재생에너지를 이용하기 위한 에너지 변환, 저장, 전달 기술을 개발하기 위해서 노력하고 있다[1,2].

신재생에너지란, ‘신에너지’와 ‘재생에너지’ 두 가지 에너지를 합한 단어로, 재생 가능한 에너지를 변환시켜 이용하는 에너지라고 정의할 수 있다[3,4]. 신에너지에는 연료전지, 수소에너지가 있고, 재생에너지는 태양광, 태양열, 지열, 풍력 바이오 매스 등이 있다. 한편, 태양에너지를 이용한 재생에너지는 태양으로부터 무한에 가까운 에너지를 얻을 수 있다. 태양에너지로부터 지구가 1년 동안 받아드리는 에너지는 385만 억시줄(EJ)이고, 이것은 전 세

계의 연간 에너지 소비량(559.8EJ, 2012년 기준)의 6,877배에 이른다. 현재의 태양에너지의 1 % 이상만 활용할 수 있다면, 전 세계 에너지 부족은 해결될 수 있다. 2017년 전 세계 에너지 생산 능력은 신재생에너지 신규 설치량이 178GW (REN21, 2018)로 이중 태양광 발전은 97GW로 절반 이상을 차지한다. 또한 2040년까지 태양관련 기술분야에 무려 2.8조 달러 규모의 투자가 될것으로 전망하고 있다 [5,6].

태양전지는(Photovoltaics Cell or Solar cell)는 빛에너지를 직접 전기에너지로 변환시켜준다. 일반적으로 pn접합구조를 가진 태양전지(solar cell)로서 태양로부터 광자(photon)가 전지의 내부로 흡수되면 광자가 지닌 에너지에 의해 내부에서 전자(electron)-정공(hole) 쌍이 생성된다[7].

생성된 전자-정공 쌍은 pn접합에서 발생한 전기장에 의해 전자는 n형 반도체(Donor level)로 이동하고 정공은 p형 반도체(Acceptor)로 이동해서 각 전극에 수집된다. 수집된 전하(charge)는 외부 회로에 부하가 연결되면 전류가 흐르게 된다. 따라서 빛을 전기에너지로 변환되는 정도를 양

[†]E-mail: khkim@gachon.ac.kr

자효율(Quantum efficiency)로 표현할 수 있다[8].

$$\eta = \eta_{\text{absorption}} \eta_{\text{exciton}} \eta_{\text{collection}}$$

($\eta_{\text{absorption}}$ = the light absorption efficiency, η_{exciton} = the exciton dissociation efficiency, $\eta_{\text{collection}}$ = the charge collection efficiency)

따라서 에너지 변환효율은 광흡수층에 의해서 결정되고, 이를 개선하기 위한 많은 연구가 진행되고 있다.

한편, 구리산화물을 광흡수층으로 사용한 태양전지는 Olsen [9]는 Cu₂O Schottky-barrier solar cell을 처음 보고한 이후 계속해서 광변환 효율을 높이기 위한 연구가 진행되고 있다. 최근 들어 p-type 산화구리와 n-type 금속 산화물(ITO, IZO, AZO, GZO 등)이 접합된 이종접합 태양전지가 주목을 받고 있다. p-type 산화구리는 열증착법, 스프레이법, 스퍼터링법을 이용하여 제작할 수 있다[12-13].

본 연구에는 RF 마그네트론 스퍼터링을 이용하여 p-type 산화물구리(CuO)를 증착하여 이종접합 태양전지를 제작하였다. 제작된 샘플의 후열 처리에 따른 영향을 분석하기 위해서 다양한 온도에 따라서 열처리후 특성을 분석하였다.

2. 실험 방법

2.1 이종접합 태양전지 셀 제작

먼저, 실리콘 웨이퍼(n-type)의 표면의 native oxide을 제거하기 위해서 BHF (Buffered HF, NH₄F:HF=8:1)용액을 이용하여 3분간 세정하였다. 이종접합 태양전지의 구조는 Fig. 1(a)에 나타내었다. 하부전극은 Ti 금속(~20 ohm/sq)을 사용하였다.

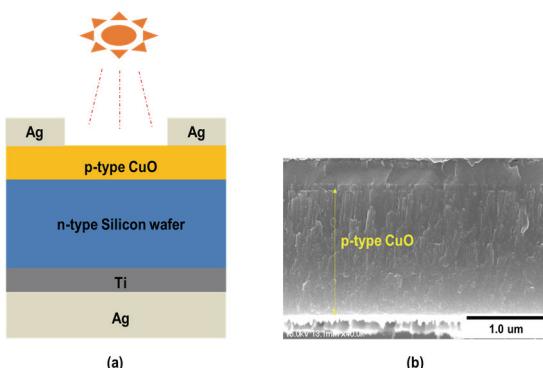


Fig. 1. Schematic structure and FE-SEM image of heterojunction solar cell prepared with CuO film.

Table 1. Film sputtering conditions

Parameter	Conditions
Targets	Cu ₂ O (99.9%) 3inch
Substrate	Silicon wafer (~10 ⁻¹⁰ ohm-cm)
D _{T-S}	50 mm
Bass pressure	< 10 ⁻⁶ Torr
Working pressure	10-30 mTorr
Input power	100 W
Working gas ratio	Ar : 5, O ₂ : 0.1
Substrate Temperature	R.T.
Post-annealing	300-600°C (Vacuum, 1 min)

*D_{T-S}: Distance Target to Substrate (타겟과 기판 간 거리)

CuO 박막은 RF 스퍼터링 장치를 이용하여 실리콘 기판(n-type) 위에 증착하였다. 로터리펌프와 터보 분자펌프를 이용하여 10⁻⁶ Torr 이하의 고진공 상태를 유지한 상태에서 아르곤과 산소 가스를 주입하여 100W 입력 파워 상태에서 박막을 증착하였다. CuO 박막 증착 전, 아르곤 분위에서 10분간 Pre-sputtering를 실시한 후에 박막을 증착하였다. 자세한 박막 증착 조건은 Table 1에 나타내었다.

2.2. 샘플 특성 분석 및 측정

제작된 박막의 구조적 특성은 X-ray Diffraction (Rigaku D/MAX-2200, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$, 40 kV, 20 mA)와 Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM, Hitachi S-4700)을 통해서 분석하였다. 박막의 두께는 Surface profiler α -step을 이용하여 측정하였다. 제작된 태양전지 셀의 광에너지 변환 특성은 Current-voltage (J-V) solar simulator (McScience Company K3400, AM 1.5G)에 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 후열 처리 후 박막의 특성

후열처리를 대기상태가 아닌 진공상태에서 진행하는 이유는 고온의 열처리시 대기중의 산소가 박막에 흡착되어 Cu_{1-X}O, Cu₂O 비화학양론적인 구조에 영향을 주기 때문이다. 진공 분위기에서 열처리하여 물질의 결정성 증가와 p-n 접합계면에서의 결함 감소 통해 소수 캐리어 수명 증가를 위함이다. 후열처리 온도는 300-600°C 1분동안 처리하였다.

공정압력 20 mTorr 이하에서 증착한 CuO박막은 후열처리 후 실리콘 기판에서 Fig. 2와 같은 박리 현상이 발생하였다. 이는 스퍼터링시 공정압력이 낮을수록 입자의 평균



Fig. 2. Photos of CuO film peeling-off from wafer substrate after annealing (10, 20 mTorr).

자유행정 거리를 증가하여 높은 에너지 입자를 가진 입자가 기판에 도달하여 박막의 결정성을 증가시키게 된다. 하지만 낮은 공정압력으로 인하여 이온충돌효과도 증가하여 박막이 성장하는 동안 막 내부에 잔류 응력 (Residual stress)이 발생하고 팽창하게 되고, 스퍼터링이 끝난 후에도 내부에 응력이 남아있어서 박막은 본래 상태로 돌아가려고 하면서 막이 휘어지게 되고, 기판에서 떨어지는 현상이 발생된 것으로 사료된다[14]. 따라서 후열처리는 공정압력 30 mTorr에서 증착된 CuO박막에서 진행하였다.

Fig. 3은 후열처리 온도에 따라서 처리된 CuO 박막의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. XRD 분석결과, 후열처리 상관없이 모든 CuO 박막에서 회절 피크는 36.16°와 38.46°각각(ICDD No. 98-062-8614) (002)와 (111) 방향의 회절피크를 확인하였다. 후열처리 온도가 증가함에 따라 회절피크 강도가 증가하여 박막의 결정성이 향상되었을 것으로 사료된다.

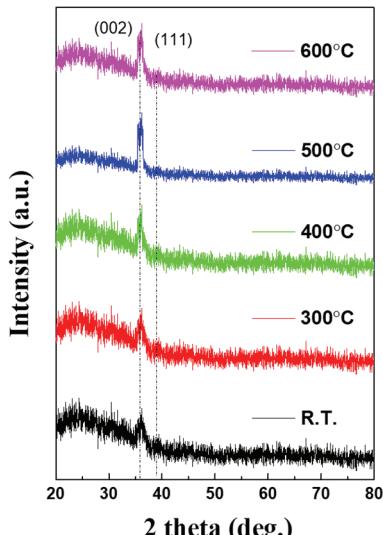


Fig. 3. XRD patterns of CuO films grew as a function of annealing temperature.

3.2 셀의 광에너지 변환 특성

Fig. 4는 p-type CuO 를 이용하여 제작한 이종접합 태양전지의 후열 처리에 따른 CuO이 적용된 이종접합 태양전지 셀의 진공에서 후열처리 후 Dard상태에서 측정된 전류-전압 특성곡선을 나타내었다. Fig. 4 (a)에서 볼 수 있듯이, 후열온도가 상승할수록 문턱전압 (Threshold voltage)이 감소함을 확인하였다.

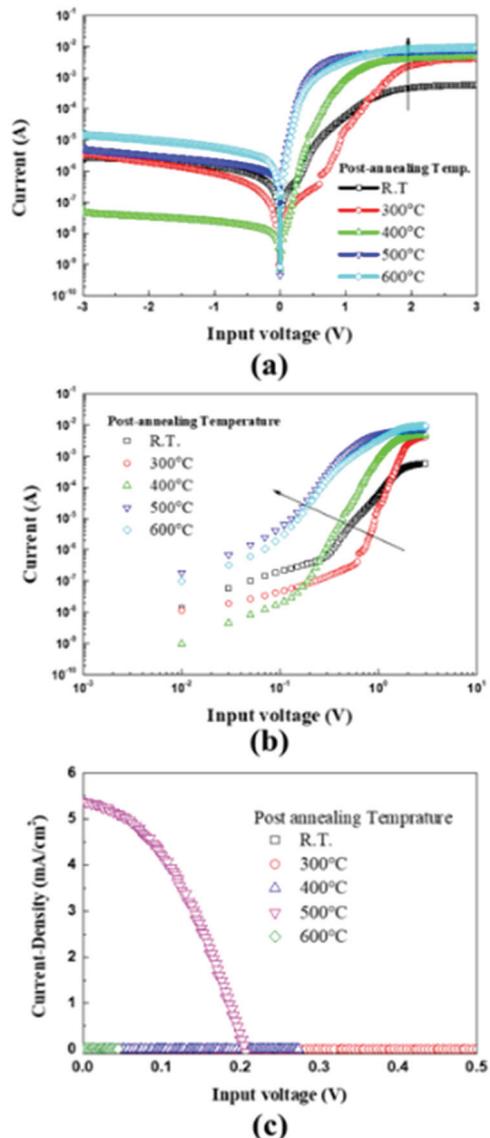


Fig. 4. Photovoltaic properties of CuO based heterojunction solar cell prepared as a function of post-annealing temperature.

Table 2. Photovoltaic performance parameters

Post-annealing Temperature	Voc ^a (V)	Jsc ^b (mA)	F.F. ^c (%)	PCE ^d (%)
R.T.	0.225	0	0	0
300	0.483	0	0	0
400	0.272	0	0	0
500	0.204	5.37	39.82	0.43
600	0.038	0.01	0	0

^aOpen-circuit voltage, ^bShort-circuit current-density, ^cFill Factor, and ^dPower conversion efficiency

광조사시 후열처리가 온도가 증가할수록 개방전압도 같이 낮아지는 현상이 발생함을 확인하였다. 또한 후열처리 온도가 높아질수록 포화되는 순방향 전류(Forward current)의 값도 상승함을 알 수 있다. 이는 셀 내부의 내부 저항이 감소되었기 때문으로 사료된다. 후열처리 온도가 증가할수록 개방전압이 감소하고, 특히 500도 일 때, 가장 높은 전류밀도값을 가졌다. 일반적으로 셀에 조사된 광으로부터 발생된 엑시톤으로부터 전자-정공쌍(Electron-hole pair)이 각각 Acceptor와 Donor로 이동하여 전극에 수집되어 전기가 생산된다[15,16].

특히, 열처리 온도가 높을수록, CuO의 결정성 향상되고, p-type 실리콘과의 접합계면의 결함이 감소되면서 에너지 변환 효율이 증가한 것을 사료된다. 자세한 광에너지 효율 값을 Table 2에 나타내었다.

CuO의 에너지 밴드갭 (Eg)은 1.5eV이고, 실리콘의 에너지 밴드갭 (Eg)는 1.1eV이다. CuO와 실리콘은 접합전에는 각각의 페르미 준위(Fermi Level) 준위를 가지고 있으며, pn 접합 후, 접합면에 가까울 수록 n형에서는 전자가 다수 캐리어 역할을 하면서 접합면을 통과하여 p형으로 확산되고, 양이온화한 도너원자를 남기게 된다. p형 영역에서는 정공이 n형 영역으로 확산되어 음이온화한 억셉터를 남기게 된다. 이러한 확산은 페르미 준위가 같아질 때까지 계속해서 진행되고, 새로운 평형상태가 생성된다. 또한 경계면 부근에는 전기적 중성조건을 만족시키지 못하는 공간전하가 형성되고, 전위차가 발생된다. 이러한 전위차를 확산전위차라고 하고, 다수 캐리어의 확산을 방해한다[13]. 셀의 후열처리 후 CuO 박막의 결정성 향상과 계면사이의 결함이 감소하면서 전위차가 감소하여 효율이 증가한 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구는 p-type CuO가 적용된 n-type Si 구조의 이종접합 태양전지를 스퍼터링법을 이용하여 제작하였다. 제작

된 태양전지 셀의 후열처리에 따른 특성을 분석하였다. 증착된 CuO가 적용된 태양전지는 후열처리 후 단락전류가 증가하였다. 특히, 후열처리 온도 500°C에서 1분간 열처리된 p-CuO/n-Si 이종접합 태양전지의 개방전압 0.204V, 단락 전류 밀도 5.37 mA/cm², Fill Factor 39.82 % 및 광 변환 효율 0.43 %를 나타내었다.

참고문헌

1. Lincot, D., "The new paradigm of photovoltaics: From powering satellites to powering humanity," C.R. Phys., Vol. 18, pp.381-390, 2017.
2. Saidi, K. and Omri, A., "The impact of renewable energy on carbon emissions and economic growth in 15 major renewable energy-consuming countries" Environ. Res., Vol. 186, No. 109567, pp.1-11, 2020.
3. Pareek, A., Dom, R., Gupta, J., Chandran, J., Adepu, V., and Borse, P. H., "Insights into renewable hydrogen energy Recent advances and prospects", Mater. Sci. Energy Technol. Vol. 3, pp. 319-327, 2020.
4. Lee, T. D. and Ebong, A. U., "A review of thin film solar cell technologies and challenges," Renewable Sustainable Energy Rev., Vol. 70, pp. 1289-1297, 2017.
5. Renewables 2018 Global Status Report, <http://www.ren21.net/gsr-2018/>.
6. Giannakopoulou, E., "The Power Transition– Trends and the Future", 3rd HAE Conference, 2018.
7. Nelson, J. "Polymer:fullerene bulk heterojunction solar cells," Mater. Today, Vol. 14, No. 10, pp. 452-470, 2011.
8. Acher, M.D., "Photovoltaics and photoelectrochemistry - similarities and differences," Phy. E, Vol. 14, pp. 61-64, 2002.
9. Olsen, L.C., Bohara, R.C., and Urie, M.W., "Explanation for low-efficiency Cu₂O Schottky-barrier solar cells," Appl. Phys. Lett., Vol. 34, pp. 47-49, 1979.
10. Ohta, H., Nomura, K., Hiramatsu, H., Ueda, K., Kamiya, T., Hirano, and Hosono, H., "Frontier of transparent oxide semiconductors," Solid-State Electron., Vol. 47, pp. 2261-2267, 2003.
11. Kim, K.H., "Fabrication and Properties of Silicon Solar cells using Al₂O₃/Si/Al₂O₃ Structures", J. of Semicond. Disp. Technol., Vol. 14, No.4, pp.45-49, 2015.
12. Choi, J.-H., Roh, S.-C., and Seo, H., "A Study on the Application of Ag Nano-Dots Structure to Improve the Light Trapping Effect of Crystalline Silicon Solar Cell", Vol. 18, No.3, pp.19-24, 2019.
13. Alajlani, Y., Placido, F., Chu, H.O., Bold, R.D., Fleming,

- L., and Gibson, D., "Characterisation of Cu₂/CuO thin films produced by plasma-assisted DC sputtering for solar cell application," *Thin Solid Films*, Vol. 642, pp. 45-50, 2017.
14. Jiang, C., Moniz, S.J.A., Wang, A., Zhang, T., and Tang, J. "Photoelectrochemical devices for solar water splitting-materials and challenges," *Chem. Soc. Rev.*, 46, 4645-4660, 2017.
15. Narayan, M. R., and Singh, J., "Study of the mechanism and rate of exciton dissociation at the donor-acceptor interface in bulk-heterojunction organic solar cells," *J. Appl. Phys.*, Vol. 114, pp. 073510/1-7, 2013.
16. Bergmann, R. B., "Crystalline Si thin-film solar cells- a review," *Appl. Phys. A*, Vol. 69, pp. 187-194, 1999.

접수일: 2020년 6월 8일, 심사일: 2020년 6월 18일,
제재확정일: 2020년 6월 20일