

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

이 정철¹⁾, Viresh Dutta¹⁾, 이 준신²⁾, 송 진수¹⁾, 윤 경훈¹⁾

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

Jeeong Chul Lee, Viresh Dutta, Junsin Yi, Jinsoo Song, and Kyung Hoon Yoon

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

Abstract : Superstrate *pin* amorphous silicon thin-film (a-Si:H) solar cells are prepared on $SnO_2:F$ 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 $SnO_2:F$. Presence of thin microcrystalline p-type silicon layer (μc -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 $SnO_2:F$ 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.

1. 서 론

실리콘 박막 태양전지는 $CuInGaSe_2$ 화합물 박막과 함께 차세대 저가, 고효율 태양전지로 관심을 모으고 있다. 다양한 구조의 실리콘 박막 태양전지 중 비정질 실리콘(amorphous silicon, a-Si:H) 박막 태양전지는 현재 유일하게 상용화에는 성공하였으나, 여전히 변환효율이 낮고 빛에 의한 열화현상(Staebler Wronski Effect)¹⁾ 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 물성(두께, bandgap, activation energy 등)³⁻⁵⁾과 i-광 흡수층과의 계면 특성에 크게 의존하며, i층의 bandgap이 클수록 높은 값을 갖는다⁷⁾. 또한 전면 투명전도막(TCO)과 p층의 접합특성 또한 태양전지의 V_{oc} 에 매우 밀

접한 관계가 있는 것으로 보고되고 있다⁸⁻⁹⁾.

본 연구에서는 이러한 투명전도막의 물성 및 p층과의 접합특성에 따른 태양전지 V_{oc} 의존성을 살펴보고자 한다.

2. 실험방법

그림 1은 본 연구에서 제조된 superstrate형 *pin* a-Si:H 태양전지의 단면구조를 나타낸 것이다. 투명전도막(TCO)으로는 $SnO_2:F$ (Asahi-U glass)와 표면 texturing된 ZnO:Al 박막을 각각 사용하였다. ZnO:Al 박막의 표면 texturing을 위해 먼저 rf magnetron sputtering으로 ZnO:Al 증착 후 1% HCl 용액에서 수십 초간 습식 식각 하였다. 그림 2는 rf sputtering시 Ar 압력이 1.0과 2.0mTorr일 때 습식 식각된 ZnO:Al 박막의 표면 구조를 각각 나타낸 것이다. 식각 후 표면의 형상은 sputtering시 압력에 매우 크게 의존하

1) 책임 저자의 소속
한국에너지기술연구원 태양광발전연구단
E-mail : jcleee@kier.re.kr
Tel : (042)860-3415 Fax : (042)860-3739
2) 저자2의 소속
성균관대학교 정보통신공학부
E-mail : yi@yurim.skku.ac.kr
Tel : (031)290-7139 Fax : (031)290-7179

며, 압력이 증가할수록 표면의 feature size가 감소하여 입사광의 안개율(haze ratio)이 감소하는 특성을 나타낸다¹⁰⁾. 본 연구에서는 TCO에 따른 태양전지의 V_{oc} 의존성을 알아보기 위해 앞서 언급한 $\text{SnO}_2:\text{F}$ (800-1000nm)와 textured $\text{ZnO}:\text{Al}$ 박막(500-800nm) TCO를 각각 이용하여 a-Si:H 태양전지를 제조하였다. 또한 TCO와 p층의 계면특성에 따른 V_{oc} 특성변화를 살펴보기 위해 $\mu\text{c-Si:H}$ 과 a-Si:C:H 박막을 각각 p층으로 사용하여 태양전지를 제조하였다. 투명전도막과 p층을 제외한 i층, n층 및 후면전극은 동일하게 제조하였다. pin 실리콘 박막 증착을 위해 다 반응실 PECVD 장치를 이용하였으며, p층은 SiH_4 , H_2 , B_2H_6 , CH_4 가스를 이용해 증착하였으며 p $\mu\text{c-Si:H}$ 증착시 H_2/SiH_4 비를 180이상으로 증가시켰다. I층은 60MHZ VHFCVD를 이용하였으며 H_2/SiH_4 비를 약 8로 유지하였다. 실리콘 박막 증착증기판의 온도는 250°C 이하로 유지하였으며 후면전극으로는 Ag를 사용하였다. 본 연구에서 제조된 태양전지의 면적은 0.25cm^2 로 후면 Ag 전극을 이용해 define 하였다. 제조된 태양전지의 I-V 특성은 쓸라시뮬레이터(WACOM, 일본)를 이용해 AM 1.5, $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 에서 측정하였다.

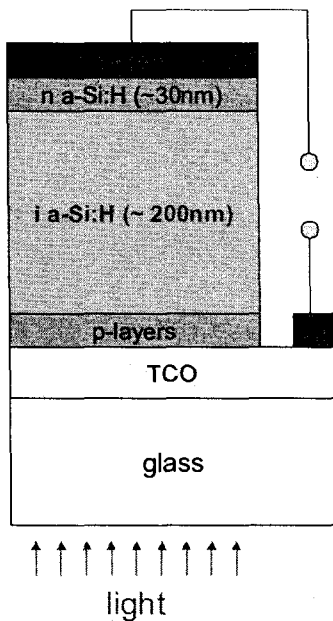


Figure 1. Structure of pin a-Si:H thin-film solar cells; Except TCO and p-layers, the cells have same structure and processes

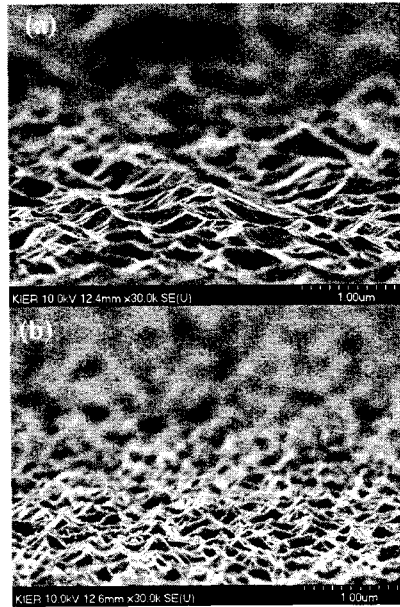


Figure 2. SEM surface morphology of textured ZnO:Al films deposited at different working pressure: (a) 1.0mtorr and (b) 2.0mtorr

3. 결과 및 고찰

그림 3은 TCO/p층 구조에 따른 a-Si:H 태양전지의 V_{oc} , J_{sc} (단락전류 밀도), FF(충진율), n_{im} (초기효율)을 각각 나타낸 것이다. 그림 3의 (a)와 (b)는 $\text{SnO}_2:\text{F}$ 와 $\text{ZnO}:\text{Al}$ 투명전도막에 p a-Si:C:H층을 증착해 제조된 태양전지로서 $\text{SnO}_2:\text{F}$ 에 비해 $\text{ZnO}:\text{Al}$ 을 이용할 경우 V_{oc} 가 890mV에서 920mV로 증가하나, FF가 72.8%에서 67.5%로 급격히 감소함을 알 수 있다. $\text{ZnO}:\text{Al}/\text{p a-Si:C:H}$ 구조의 a-Si:H 태양전지는 일반적으로 $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{p a-Si:C:H}$ 에 비해 V_{oc} 및 FF가 감소하는 것으로 알려져 있으나, 그 원인은 아직까지 정확히 규명되지 않고 있다. $\text{ZnO}:\text{Al}$ 과 p a-Si:C:H의 높은 접촉저항에 의한 FF 감소가 한 원인으로 알려져 있는데¹¹⁾, 본 연구에서 제조된 태양전지의 경우에도 그림 4에서 나타내었듯이, $\text{ZnO}:\text{Al}/\text{p a-Si:C:H}$ 가 $\text{SnO}_2:\text{F}$ 에 비해 높은 직렬저항을 가지는 것으로 보아 접촉저항 증가에 의한 FF 감소로 분석된다. $\text{ZnO}:\text{Al}$ 과 p a-Si:C:H의 높은 접촉저항 문제를 해결하기 위해 다양한 방법들이 사용되고 있는데^{11,12)}, 본 연구에서는 p a-Si:C:H에 비해 전기 전도도가 높은 p $\mu\text{c-Si:H}$ 버퍼층을 사용하여 이러한 문제점을 해결할 수 있었다. 그림 3 (c) ~ (e)는 $\text{ZnO}:\text{Al}/\text{p } \mu\text{c-Si:H}/\text{p a-Si:C:H}$ 구조에서 p $\mu\text{c-Si:H}$ 증착시 B_2H_6 농도 및 두께에 따른 태양전지의 특성변화를 나타낸 것이다. P $\mu\text{c-Si:H}$ 증착시 B_2H_6 의 농도가 높고, 두께가 두꺼울수록 V_{oc}

및 FF가 선형적으로 증가함을 알 수 있다. 여기서 주목할 만한 사실은, ZnO:Al/p μ c-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 c-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,

$$I = I_0[\exp(qV/kT) - 1] \text{ -----(1)}$$

I_0 : dark saturation current

A : diode quality factor

q : electric charge

k : Boltzmann's constant

T : absolute temperature

$$I_0 = I_{00} \exp(-\phi_b/kT) \text{ -----(2)}$$

I_{00} : prefactor

ϕ_b : barrier height

로 표현되며, 식 (1)과 (2)로부터 V_{oc} 는

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

I_{sc} : 단락전류 밀도

로 나타난다.

식 (3)으로부터 알 수 있듯이, 태양전지의 V_{oc} 는 ϕ_b , T, I_{00} , I_{sc} 에 의해 결정되는데, 여기서 ϕ_b 는 투명전도막과 p층 실리콘 박막의 contact potential과 밀접한 관계가 있는 것으로 보고되고 있다⁸). 그림 5는 식 (2)의 $I_0 \sim T$ 관계에 의한 a-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 contact potential 증가에 의한 것으로 결론지을 수 있다. 그러나 ZnO:Al이 SnO₂:F에 비해 p 실리콘 박막과 높은 contact potential을 형성하게 된 정확한 원인은 알 수 없으나, p층 실리콘 박막 증착중 플라즈마 내부의 수소 원자에 의한 ZnO:Al의 표면 특성변화를 한 가지 원인으로 들 수 있다.

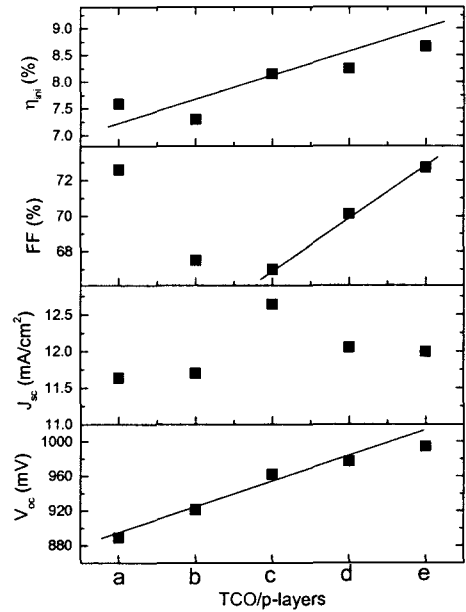


Figure 3. Photovoltaic performances of superstrate pin a-Si:H solar cells as a function of different TCOs and p-layers; (a) SnO₂:F/p a-SiC:H, (b) ZnO:Al/p a-SiC:H, (c) through (e) ZnO:Al/p μ c-Si:H/p a-SiC:H, where deposition time and B₂H₆ doping concentration of p μ c-Si:H varied; (c) p μ c-Si:H(1min,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

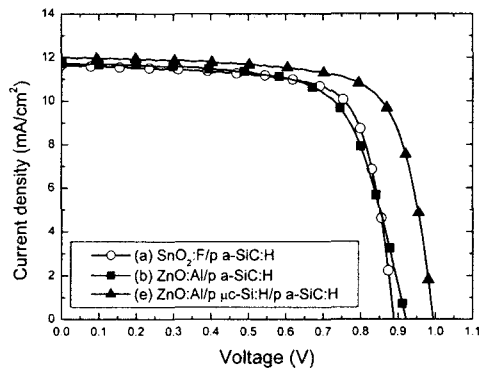


Figure 4. The illuminated I-V curves of a-Si:H solar cell with different TCO and p-layers.

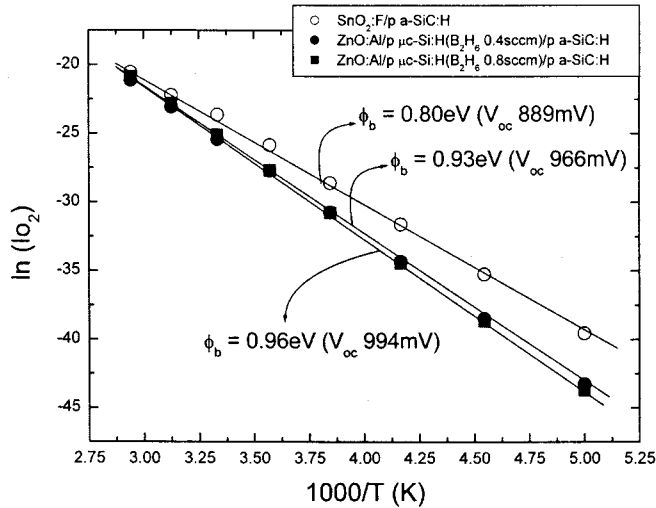


Figure 5. $\ln(I_{o2}) - 1/T$ curves of a-Si:H solar cells with different TCO/p structures.

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 계면처리 없이 994mV의 높은 V_{oc} 값을 얻을 수 있었는데, 이는 ZnO:Al과 p층 실리콘 박막의 contact potential 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).