

안정성이 높은 수소화된 비정질 실리콘 태양전지의 제작

(Fabrication of Highly Stable a-Si:H Solar Cells)

金 泰 坤*, 朴 奎 昶*, 金 聖 哲*, 張 震**

(Tae Gon Kim, Kyu Chang Park, Sung Chul Kim, and Jin Jang)

要 約

본 논문에서는 RP-CVD(remote plasma-CVD) 장치를 이용하여 광학적 갭이 작고 구조적으로 밀집된 비정질 박막과 그것을 이용한 태양전지를 제작하여 빛에 대한 안정성을 연구하였다. RF power 5W에서 0.18 Å/sec의 낮은 증착속도로 제작된 이 박막의 광학적 갭은 1.65eV 이하이며 다중전지 bottom cell의 i-층으로 사용하였다. 변환효율이 약 9%인 이 다중전지를 350mW/cm²의 강한 빛으로 100시간 조사한 결과 효율감소가 4% 이하인 매우 안정된 태양전지임을 알았다.

Abstract

We fabricated highly stable a-Si:H solar cell using low band gap intrinsic layer fabricated by RP-CVD. We obtained a-Si:H with optical band gap of less than 1.65 eV with deposition rate of 0.18 Å/sec, and used this material as bottom i-layer of a-Si:H double stacked solar cells. We have succeeded in the fabrication of very stable a-Si:H double stacked solar cell of which the conversion efficiency is about 9% and the degradation is less than 4% after light illumination for 100 h under 350 mW/cm².

I. 서 론

비정질 실리콘은 결정질 실리콘에 비하여 가시광선 영역에서 약 10배의 높은 광흡수계수와 AM1 (air mass 1: 100mW/cm²) 조건하에서 10⁻³ S/cm 정도의 높은 광전기전도도, 그리고 300°C 이하의 낮은 기판 온도에서 다양한 기판위에 대면적으로 제작이 가능하고 제작비용이 저렴하므로 박막 태양전지 제작에 적합하다. 그러나 수소화된 비정질 실리콘은 시료내에 약 15at. % 이상의 많은 수소를 포함하고 구조적

으로 밀집되어 있지 않기 때문에 장시간 강한 빛조사에 의해 갭내의 결함밀도가 증가하여 광 및 암전기 전도도가 감소하는 S-W (staebler-wronski) 효과가 나타나므로 비정질 실리콘 태양전지의 장시간 빛조사에 의한 효율감소의 원인이 된다. 이러한 열화현상은 시료내의 수소량을 줄임으로서 낮은 광학적 갭을 갖는 비정질 실리콘의 제작에 의해 개선될 수 있다.

최근 Shimizu group¹⁾에서는 증착과 아닐링을 반복하는 layer by layer 증착방법을 이용하여 시료내의 수소량을 감소시키고 빛에 대해 높은 안정성을 가지는 비정질 실리콘을 제작하였다. 이것은 얇은 두께(수십 Å)의 비정질 실리콘에 수소원자나 이온화된 He이나 Ar 원자를 노출시켜 비정질 실리콘 그물구조(network)의 완화(relaxation)를 돕는 화학적 아닐링(chemical annealing) 방법으로 시료내의 수소가 방출되고 그물구조가 더욱 밀집된다. 또한 비정질 실리콘

*準會員, **正會員, 慶熙大學校 物理學科
(Dept. of Physics & Inst. for Basic Sciences,
Kyunghee Univ.)

接受日字: 1992年 1月 6日

(※ 본 연구는 동자부의 지원에 의해 수행되었음.)

큰 태양전지의 빛에 대한 안정성은 i-층의 두께가 얇을수록 개선되는데²⁾ 이러한 광학적 갭이 적고 안정된 비정질 실리콘은 태양전지의 i-층으로 사용하면 i-층의 두께를 줄일 수 있다.

본 실험에서는 태양전지의 안정성을 높이기 위해 다중전지(double stacked solar cell)를 제작하였고 다중전지의 bottom cell의 i-층을 낮은 증착속도 방법을 이용하여 광학적 갭이 1.65eV 이하의 구조적으로 밀집된 양질의 비정질 실리콘 박막으로 제작하였다.

II. 시료 제작 및 실험 방법

본 실험에서는 인이나 보론의 오염을 방지하기 위하여 두개의 증착실과 하나의 준비실로 구성된 다중실 RP-CVD(remote plasma-CVD) 장치를 이용하여 비정질 실리콘 단일층 및 태양전지를 제작하였다. 이 장치는 He 기체를 RF (radio frequency: 13.56MHz) Power에 의해 여기상태로 활성화시키는 반응관과 증착하고자 하는 기체의 주입장치 및 기관 holder 등의 증착실로 구성되어 있어 종래의 PECVD (plasma enhanced CVD)와는 달리, 시료가 plasma 영역으로부터 떨어져 있으므로 plasma에 의한 이온 손상을 최대한 줄일 수 있다. 기관온도 250°C에서 p-, n-, 층을 제작하고 광학적 갭을 줄이기 위해 기관온도 280°C로 올려서 i-층을 제작하였다. p 층은 빛 손실을 줄이기 위하여 광학적 갭이 큰 비정질 탄소함금 반도체(a-SiC:H)를 창물질(window layer)로 사용하였고, 음접촉(ohmic contact)이 좋은 p형 미세결정질 실리콘 탄소함금 반도체($\mu\text{c-SiC:H}$)와 n형 미세결정질 실리콘($\mu\text{c-Si:H}$)을 다중전지의 중간 n/p-층으로 사용하였다. 그리고 bottom cell의 n-층은 비정질 실리콘으로 제작하였다. RF power를 25W에서 2W까지 변화시키면서 제작한 i-층은 25W와 5W에서 광학적 갭이 각각 1.78, 1.65eV로 표 1과 같이 다중 전지의 top

cell과 bottom cell의 i-층에 이용하였다.

본 연구를 위하여 제작된 태양전지는 i-층의 광학적 갭이 각각 1.78eV, 1.65eV인 단일전지(single cells)와 중간 n/p-층을 미세결정질 실리콘과 비정질 실리콘의 두가지 조건으로 각각 다중전지를 제작하였다. 온도 200°C에서 아닐링 한후 AM1(100mW/cm²) 조건하에서 측정된 단일전지와 다중전지의 광 I-V 특성이 표 2에 나타나 있으며, 350mW/cm²의 강한 빛으로 장시간(100)시간 조사하여 빛에 대한 태양전지의 특성 변화를 각각 조사하였다.

표 2. 단일 및 다중전지의 광 I-V 특성
Table 2. Photo- I-V characteristics of single and double stacked solar cells.

	단일전지	다중전지
태양로 전류밀도(mW/cm ²)	17.6	8.7
개회로 전압(V)	0.76	1.49
충실도(%)	68	70
변화효율(%)	9.1	9.07

III. 실험 결과 및 분석

안정된 비정질 실리콘 박막제작의 최적조건을 얻기 위해 기관온도 280°C에서 He=250scm, SiH₄=0.6 scm 그리고 내부압력 0.4mbar의 조건으로 RF power를 변화시키면서 i-층을 제작하였다. 그림 1은 power 변화에 따른 증착속도를 나타낸 그림으로 power 가 감소함에 따라 증착속도가 감소하여 RF power 5W의 경우 증착속도가 0.18Å/sec이다. 이러한 증착속도와 광학적 갭의 관계가 그림 2의 Tauc's plot으로 나타나 있는데 증착속도가 느린경우 광학적 갭이 약 0.13eV 이상 줄어들었고 증착속도가 0.18Å/sec 일때 광학적 갭이 1.65eV이다. RF power 변화에 따른 광학적 갭과 흡수계수 10⁴cm⁻¹일 때의 에너지인 E₀₄가 그림 3에 나타나 있다. 5W까지 power가 감소함에 따라 광학적 갭과 E₀₄가 감소하는 것은 증착속도가 감소함에 따라 충분히 활성화된 준안정 상태의 He 원자들에 의해 완화된 시료내 수소 방출시간이 길어지기 때문이다. 그러나 5W 이하의 낮은 power에서는 준안정 상태의 He 원자 밀도가 시료내 실리콘 그물구조의 완화를 도울만큼 충분하지 못하기 때문에 광학적 갭과 E₀₄가 다시 증가한다. 즉 시료내의 수소를 감소시키기 위해서는 충분히 활성화된 준안정 상태의 He 원자 밀도와 적당한 수소 방출 시간이 필요하다.

표 1. 다중전지의 i-층 제작조건 및 광학적 특성

Table 1. Deposition condition and optial properties of a-Si:H i-layer used for double stacked solar cells.

	Top Cell의 i-층	Bottom Cell의 i-층
기관온도(°C)	280	280
RF power (W)	25	5
증착속도(Å/sec)	1.25	0.18
광학적 갭(eV)	1.78	1.65
E ₀₄ (eV)	1.98	1.80

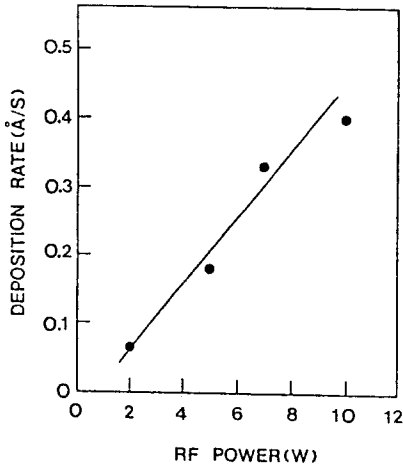


그림 1. 기판온도 280°C에서 제작한 비정질 실리콘 i-층의 RF power 변화에 따른 증착속도
 Fig 1. The deposition rate of undoped a-Si:H plotted against the RF power at 280°C.

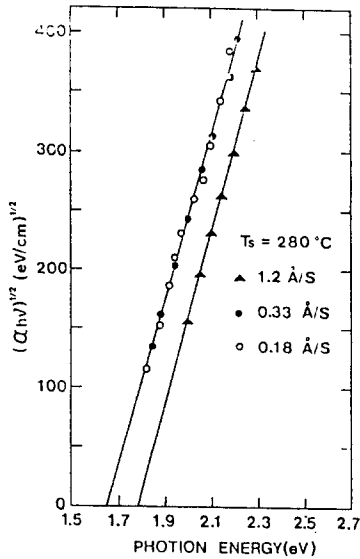


그림 2. 증착속도 변화에 따른 비정질 실리콘 i-층의 Tauc plots
 Fig. 2. The tauc plots for a-Si:H films deposited with various deposition rate.

RF power에 따른 광학적 흡수계수가 그림 4에 나타나 있다. 그림에서 power가 감소함에 따라 광학적 흡수계수가 증가함을 알 수 있는데 25W에서 제작한 시료에 비해 5W에서 제작한 시료의 광학적 흡수계수가 약 2배 크다. 이것은 태양전지 제작에 있어서 i

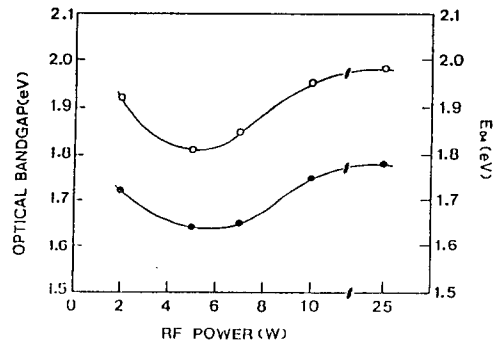


그림 3. RF power 변화에 따른 비정질 실리콘 i-층의 광학적 갭과 Eo4
 Fig. 3. The optical band gap and Eo4 for undoped a-Si:H films against the RF power.

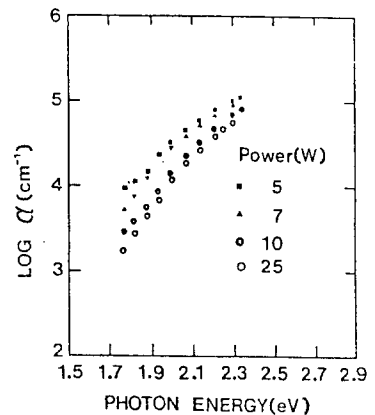


그림 4. RF power에 따른 비정질 실리콘 i-층의 광학적 흡수계수
 Fig. 4. The optical absorption coefficient of undoped a-Si:H films deposited with various RF power.

-층의 두께가 반으로 감소할 뿐 아니라 장파장 영역의 빛손실을 줄일 수 있음을 의미한다.

그림 5는 RF power 변화에 따른 광 및 암전기전도도를 나타낸 그림으로 power 변화에 따른 광 및 암전기전도도의 변화는 거의 없고 5W에서 제작한 시료의 광감도도(photosensitivity)는 AM1 조건하에서 약 5×10^8 이다. 광학적 갭이 각각 1.78eV, 1.65eV인 시료를 AM1 조건하에서 장시간 빛조사한 결과 광전기전도도의 변화가 그림 6에 나타나있는데 25W보다 5W에서 제작한 시료가 빛에 대해 더욱 안정함을 알 수 있다.

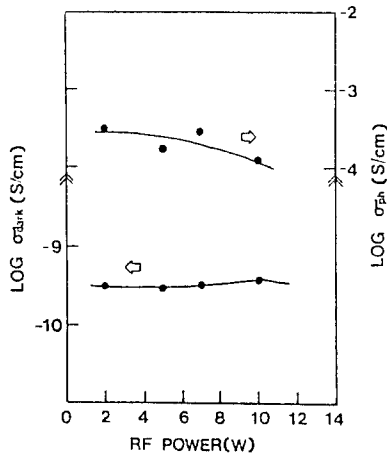


그림 5. RF power에 따른 비정질 실리콘 i-층의 광 및 암전기전도도
 Fig. 5. The photo and dark conductivity of undoped a-Si:H films against RF power.

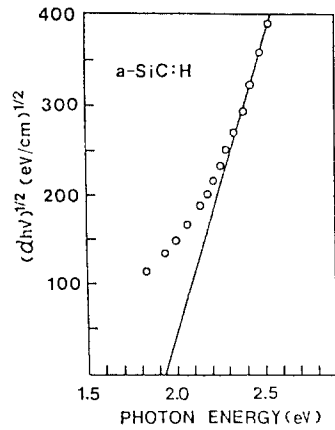


그림 7. 기판온도 250°C에서 제작한 p-형 비정질 실리콘 탄소 박막의 Tauc plot
 Fig. 7. The tauc plot of p-type a-SiC:H film at 250°C.

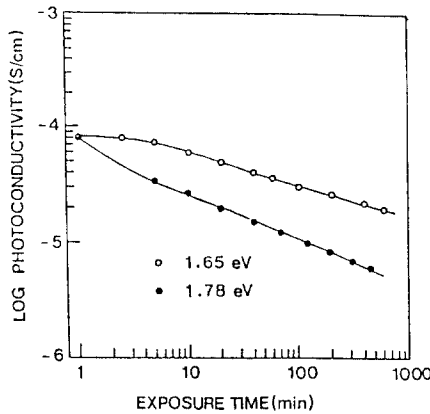


그림 6. 광학적 갭이 다른 두 비정질 실리콘 i-층의 장시간 빛조사에 따른 광전기전도도의 변화
 Fig. 6. The photoconductivity degradation of undoped a-Si:H films with different optical band gap.

그림 7은 기판온도 250°C에서 제작한 0.5% 보론 도핑한 비정질 실리콘 탄소합금반도체 시료의 Tauc's plot으로 광학적 갭이 약 1.94eV이다. 그리고 그림 8은 2% 보론 도핑한 실리콘 탄소 합금반도체의 수소량 변화에 따른 암전기전도도를 나타낸 그림으로 수소량이 증가함에 따라 암전기전도도가 증가하여 150 sccm 이상에서는 미세결정화되는 것을 알 수 있다. 그리고 수소량 188sccm에서 암전기전도도가 약 6 S/cm이고 그 이상에서는 증착이 되지 않았다.

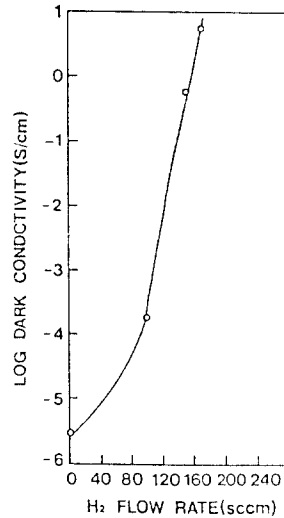
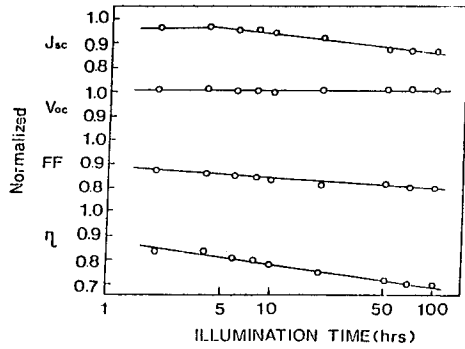


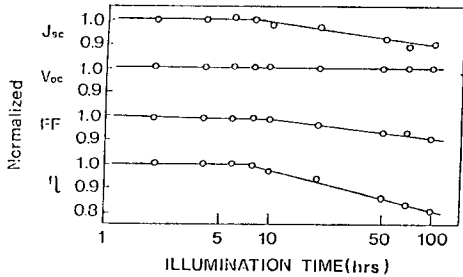
그림 8. 수소량 변화에 따른 p형 비정질 실리콘 탄소 박막의 암전기전도도
 Fig. 8. The dark conductivity of p-type a-SiC:H deposited with various hydrogen gas flow rate.

N형 비정질 실리콘은 기판온도 250°C, RF power 15W에서 3%인 도핑하여 제작하였는데 암전기전도도 10⁻²S/cm, 활성화에너지 (E_a)가 0.2eV이다.

이상과 같은 각종의 물성연구를 바탕으로 단일전지와 다중전지를 제작하여 빛에 대한 안정성을 조사하였는데 그림 9는 광학적 갭이 1.78eV인 i-층으로 제작한 단일전지 (a)와 i-층의 광학적 갭이 1.65eV인



(a)



(b)

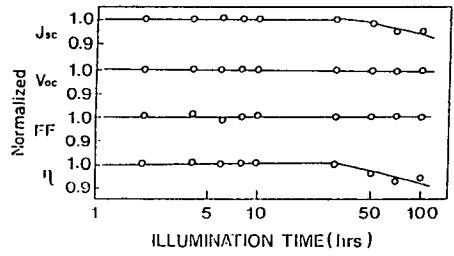
그림 9. i-층의 광학적 갭이 1.78eV인 단일전지 (a)와 1.65eV인 단일전지 (b)의 장시간 빛조사에 따른 특성변화

Fig. 9. The degradation in normalized cell characteristics of a-Si:H single solar cells using E_g 1.78eV (a) and 1.65eV (b) a-Si:H i-layers under $350\text{mW}/\text{cm}^2$.

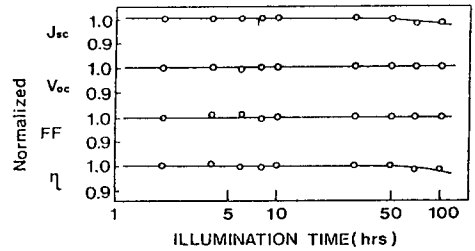
단일전지 (b)를 $350\text{mW}/\text{cm}^2$ 의 강한 빛에 장시간 노출시키면서 AM1조건하에서 측정된 각 태양전지의 특성변화를 시간에 따라 나타낸 그림으로 (b)의 경우 약 7시간까지 특성변화가 없는것으로 보아 (a)에 비해 안정된 태양전지임을 알 수 있다.

그림 10은 중간 n/p-층을 비정질 (a)과 미세결정질 실리콘 (b)을 사용한 다중전지로 그림 12와 같은 조건으로 측정하였다. 그 결과 중간 n/p-층을 비정질 실리콘을 사용한 전지보다 미세결정질 실리콘을 사용한 다중전지가 더욱 빛에 대해 안정하다는 것을 알 수 있다. 이는 빛조사 상태에서 미세결정질 실리콘 n/p-층이 비정질 실리콘에 비하여 전자와 정공의 재결합에 따른 결함생성이 더 작기 때문이다.

이러한 광학적 갭이 작은 i-층을 사용한 태양전지가 빛에 대해 안정성을 가지는 것은 일반적인 비정질 실리콘 태양전지에 비하여 시료내 수소 함유량이



(a)



(b)

그림 10. 중간 n/p-층을 비정질 실리콘 (a)과 미세결정질 실리콘 (b)을 사용한 다중전지의 장시간 빛조사에 따른 특성변화

Fig. 10. The light-induced changes in normalized cell characteristics of double stacked a-Si:H solarcells with amorphous n-/p-layer (a) and microcrystal n-/p-layer (b).

약 6at. %로 낮으므로 빛에 의한 결함생성이 작기 때문이다. 특히 다중전지의 경우 전기장이 강한 top cell 보다 bottom cell의 i-층에 의해 주로 빛에 의한 효율 감소가 일어나므로 광학적 갭이 작고 비교적 안정된 i-층을 bottom cell에 사용하여 빛조사에 대해 안정된 다중전지를 제작하였다.

IV. 결론

본 실험에서는 광학적 갭이 작은 비정질 실리콘과 그것을 이용하여 제작한 태양전지의 빛에 대한 안정성에 대하여 연구하였다. 낮은 증착속도로 제작되는 비정질 실리콘은 시료내의 수소량 감소로 인한 낮은 광학적 갭과 실리콘 그물구조의 밀집으로 빛에 대한 높은 안정성을 가진다. 따라서 광학적 갭이 작고 안정된 비정질 실리콘을 단일전지나 다중전지의 bottom cell의 i-층으로 사용하여 두께 감소 효과와 함께 빛에 대한 안정성을 개선하였다.

특히 다중전지의 경우 n/p 계면상태를 개선하기 위해 중간 n/p-층을 미세결정질 실리콘으로 제작하여

350mW/cm²의 강한 빛으로 100시간 동안 조사한 결과 효율이 4% 이하로 감소하는 매우 안정된 태양전지를 제작하였다.

參 考 文 獻

[1] H. Shirai, J. Hanna and I. Shimizu, "Very stable a-Si:H prepared by chemical annealing," *Jpn. J. Appl. Phys.* 30, L881, 1991.

[2] H. Sakai, T. Ihara, O. Nabeta and Y. Ichikawa, "Light induced change in a-Si:H p-i-n solar cells under various light soaking conditions," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 95, 589, 1987.

著 者 紹 介



金 泰 坤(準會員)

1964年 11月 26日生. 1989年 2月 경희대학교 물리학과 졸업. 현재 경희대학교 대학원 물리학과 석사과정 재학중. 주 관심분야는 비정질 실리콘 태양전지, 비정질 실리콘 TFT, 미세결정질 실리콘 다

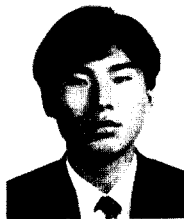
결정질 실리콘 등임.



金 聖 哲(準會員)

1961年 7月 23日生. 1985年 2月 경희대학교 물리학과 졸업. 1987年 2月 경희대학교 대학원 물리학과 석사학위 취득. 현재 경희대학교 대학원 물리학과 박사과정 재학중. 주 관심 분야는 비정질 실리콘 태양전지 비정질 실리콘 TFT 미세결정질 실리콘, 다결정질 실리콘 등임.

결정질 실리콘 등임.



朴 奎 昶(準會員)

1968年 6月 7日生. 1990年 2月 경희대학교 물리학과 졸업. 현재 경희대학교 대학원 물리학과 석사과정 재학중. 주 관심분야는 비정질 실리콘 태양전지, 비정질 실리콘 TFT, 미세결정질 실리콘, 다

결정질 실리콘 등임.

張 震 (正會員) 第26卷 第6號 參照

현재 경희대학교 물리학과 교수