

이종접합 실리콘 태양전지 적용을 위한 선택적 전하접합 층으로의 전이금속산화물에 관한 연구

김용준¹, 김선보², 김영국¹, 조영현¹, 박창균³, 이준신^{1,a}

¹ 성균관대학교 정보통신대학

² 성균관대학교 에너지과학과

³ 주성엔지니어링 Solar R&D Division

A Study on the Selective Hole Carrier Extraction Layer for Application of Amorphous/crystalline Silicon Heterojunction Solar Cell

Yongjun Kim¹, Sunbo Kim², Youngkuk Kim¹, Young Hyun Cho¹, Chang-kyun Park³, and Junsin Yi^{1,a}

¹ College of Information and Communication Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 16419, Korea

² Department of Energy Science, Sungkyunkwan University, Suwon 16419, Korea

³ Solar R&D division, JUSUNG Engineering Co. Ltd., Gwangju 12773, Korea

(Received February 6, 2017; Revised February 8, 2017; Accepted February 10, 2017)

Abstract: Hydrogenated Amorphous Silicon (a-Si:H) is used as an emitter layer in HIT (heterojunction with Intrinsic Thin layer) solar cells. Its low band gap and low optical properties (low transmittance and high absorption) cause parasitic absorption on the front side of a solar cell that significantly reduces the solar cell blue response. To overcome this, research on CSC (carrier Selective Contacts) is being actively carried out to reduce carrier recombination and improve carrier transportation as a means to approach the theoretical efficiency of silicon solar cells. Among CSC materials, molybdenum oxide (MoO_x) is most commonly used for the hole transport layer (HTL) of a solar cell due to its high work function and wide band gap. This paper analyzes the electrical and optical properties of MoO_x thin films for use in the HTL of HIT solar cells. The optical properties of MoO_x show better performance than a-Si:H and $\mu\text{-SiO}_x\text{:H}$.

Keywords: Carrier selective contacts, Molybdenum oxide, High work function, Hole barrier, Band offset, Heterojunction solar cell

1. 서론

이종접합 실리콘 태양전지(heterojunction silicon solar cell)에서 emitter로 사용되는 boron-doped 비

정질 실리콘 박막의 경우, 박막의 두께가 3~7 nm로 얇게 형성되지만 다소 높은 흡수계수를 갖기 때문에 흡수 계수 측면에서 이점을 가질 수 있는 최적화된 물질을 적용할 경우 태양전지의 분광특성의 향상을 통한 효율 증가로 이어질 수 있다. 현재 전이금속산화물(transition metal oxide, TMO)의 연구를 통한 태양전지의 적용의 경우 Faunhofer Institute [1], Eindhoven Tech, Australian National University 등이 연구성과를 발표하고 있으며, 향후 HSC (hole selective contact)뿐만 아니라, ESC (electron selective contact)을 형성하

a. Corresponding author; junsin@skku.edu

Copyright ©2017 KIEEME. All rights reserved.
 This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

여, 생성된 EHP (electron hole pair)의 선택적 수집을 통한 재결합 감소에서 오는 태양전지의 효율향상에 대한 연구개발이 지속적으로 이루어지고 있다. 본 논문에서는 이종접합 실리콘 태양전지의 선택적 전하 수집을 위한 TMO 물질중의 한 종류인 MoO_x (molybdenum oxide)의 박막특성을 분석하고 태양전지의 적용을 통한 특성 향상에 대해 기술하고자 한다.

P-type으로 동작 가능한 TMO 물질과 실리콘 사이의 접합 시 발생하는 band-offset은 전하의 선택적 수집을 결정짓는 가장 중요한 인자인데, 이는 $\Phi_{\text{TMO}-x_{\text{a-Si}}}$ or Si 간의 에너지 차이에 의해 발생하는 band-offset이 정공(hole)의 barrier를 결정하기 때문이다. 이를 개선하기 위해서는 TMO의 일함수(Φ_{TMO})는 상대적으로 높아야 하며, 접합물질의 이온화 에너지는 상대적으로 낮아야 한다. 즉, 다음과 같은 수식을 따르게 되는데,

$$\Delta E = E_g - (x_{\text{TMO}-\text{a-Si}}) \quad (1)$$

여기서 ΔE 는 가전자대의 band-offset (혹은 barrier height) E_g 는 비정질 실리콘 박막의 optical band-gap이며, $x_{\text{a-Si}}$ 와 x_{TMO} 는 비정질 실리콘과 TMO의 전자친화도를 나타낸다. 위의 수식에서 알 수 있는 것처럼, 높은 일함수를 갖는 물질을 사용할 경우, 비정질 실리콘과의 접합에서 발생하는 band-offset을 낮추게 되며 이를 이종접합 태양전지에 적용할 경우 전류밀도 및 개방전압에 있어서 상승효과가 나타나게 된다. 다양한 기관 및 연구그룹들이 보고하고 있는 HSC에 적합한 물질로는 V_2O_5 [2], CrO_3 , MoO_3 [3-8], WO_3 [9] 등이 제안되고 있는데, 이 중 V_2O_5 , WO_3 , MoO_3 가 상대적으로 일함수가 높기 때문에 band-offset의 감소에 의한 특성 향상에 있어서 이점을 가지며, 앞으로도 선택적 전하 집합을 위한 TMO 물질로 상용화 가능성이 예상된다.

본 논문에서는 전이금속산화물 중 MoO_x 박막의 광학적 전기적 특성을 분석하고, 이를 이종접합 실리콘 태양전지의 emitter로 적용하여 일반적으로 사용되고 있는 a-Si:H 및 $\mu\text{c-SiO}_x\text{:H}$ 를 적용했을 때의 태양전지 출력특성과 비교하여 우수한 흡수층 및 emitter로서의 MoO_x 의 물질특성을 제시 하였다.

2. 실험 방법

MoO_x 박막을 증착을 통한 광학적 전기적 분석을 위해, corning eagle XG (50×50 mm, 0.9 T) 및 polished silicon wafer (500 μm thickness)을 일반적인 acetone,

methyl, DI (De-ionized water)의 순으로 초음파 세척을 통하여 준비하였으며, stoichiometric MoO_3 powdery type의 Sigma Aldrich 社의 99.999% (5 N) grade를 증착 소스로 사용하였다. MoO_x 의 박막은 thermal evaporation을 이용하여 형성하였다. Molybdenum oxide의 증착 방법으로는 thermal evaporation과 ALD (atomic layer deposition) [10]를 사용하여 연구되어지고 있는데, EPFL에서 MoO_x 를 이용한 이종접합 태양전지의 최고효율인 22.5%를 thermal evaporation을 사용하여 달성하였다 [11]. Molybdenum oxide 박막의 경우 진공도는 5×10^{-6} Torr에서 증착하였다. 이때의 기판온도는 상온에서 증착하였으며, 추후 RTA (rapid thermal anneal) 열처리 system을 이용하여 MoO_x 박막의 구조적 광학적 변화 특성을 확인하였다. 박막의 전기적 특성을 분석하기 위하여 Sus (304) co-plannar masking을 통해, Al, 500 nm를 형성하여, Semiconductor Analyzer (EL420C)를 통하여 각 박막의 activation energy (eV) 및 dark conductivity (S/cm)를 측정 분석 하였으며, 광학 분석을 통한 absorption coefficient (α) (cm^{-1})를 측정하기 위하여 spectroscopic ellipsometry (VASE, J. A. Woollam 240 nm < λ < 1,700 nm)을 통하여, a-Si:H 과 $\mu\text{c-SiO}_x\text{:H}$ 그리고 MoO_x 박막의 reflective index (n)와 absorption coefficient (α)를 비교 분석하였다. 표면분석을 위하여, Lyra Tescan HR-SEM으로 표면 결정성장 및 Point defect을 분석하였으며, MoO_x 박막의 결정 성장 방향을 확인하기 위하여, XRD (X-ray diffraction $\text{CuK}\alpha$ radiation $\lambda = 0.1541$ nm) 으로 측정 되어졌다. 광학적 투과도 측정은 UV-Vis spectrophotometer (Scinco S-3100)를 통하여 확인 되어졌다.

3. 결과 및 고찰

3.1 MoO_x 박막의 특성 향상을 위한 ambient anneal 공정 최적화

SHJ (silicon-heterojunction) 구조에 일반적으로 P-emitter 층으로 사용되는 a-Si:H 의 경우, annealing 온도를 200°C까지 증가시키면 passivation을 향상시켜 소자의 특성이 좋아진다. 반대로 MoO_x 가 적용된 SHJ 소자의 경우 130°C 이상의 온도에서 J-V curve 에 S-shape이 나타나기 시작하여 충전율의 급격한 loss로 인하여 소자 특성이 저하된다. 또, annealing 온도는 MoO_x 층과 TCO (transparent conductive oxide) 층

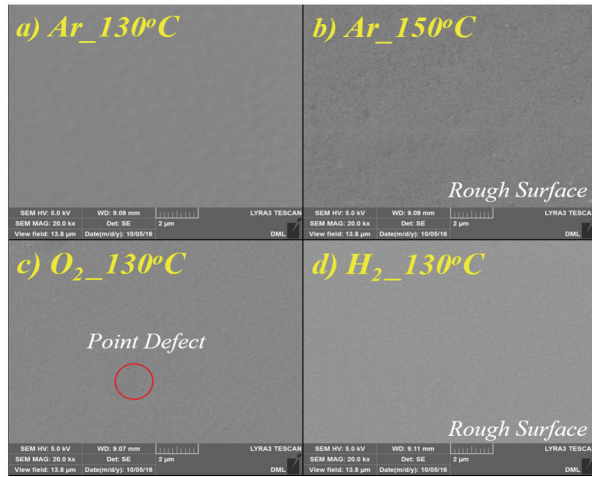


Fig. 1. SEM Images of anneal ambient and temperature variation on MoO_x thin films.

사이에 intermixing 층을 성장시켜 Hole의 원활한 수집을 막는 역할을 한다 [4]. 즉, MoO_x 을 SHJ 구조에 적용할 시 annealing 온도의 최적화는 필수 요소이다.

그림 1은 상온에서 thermal evaporation으로 증착한 MoO_x film을 RTA (rapid thermal anneal) system을 이용하여 130°C 의 Ar, H_2 그리고 O_2 의 분위기 및 $130, 150^\circ\text{C}$ 의 온도에서 열처리하여 표면형상을 HR-SEM을 통하여 관찰한 결과로, Ar 분위기에서 150°C 의 표면이 130°C 의 표면형상에 비해 상당히 높은 표면 거칠기가 관찰된다. 이는 thermal evaporation으로 형성된 MoO_x 박막이 온도에 상대적으로 민감함을 알 수 있다. 또한 gas ambient를 가변한 박막의 표면형상을 통해 Ar, O_2 분위기에서는 상대적으로 완만한 표면형상이 관찰되었으나, H_2 분위기에서는 표면 거칠기가 발현됨을 알 수 있다.

결정질(crystalline) molybdenum oxide는 사방정계(orthorhombic) 구조인 α -phase MoO_3 이거나 단사정계(monoclinic) 구조인 β -phase MoO_3 를 갖는다. 사방정계 phase α - MoO_3 는 산소 부족(oxygen deficient) layered 구조로 각 층의 두 모서리는 8면체(octahedra) 구조의 MoO_6 를 공유하고 있으며 (corner sharing) 그들은 edge sharing으로 (100)과 (001) 방향으로 공유결합(covalent forces)으로 연결되어 있다. 또, 이렇게 인접한 double-octahedral 층은 (010) 방향으로 약한 van der waals 힘으로 결합하고 있어 열역학적으로 매우 안정한 상태를 갖는다. 반면에 monoclinic β -phase 준안정(metastable) 구조를 갖는다. 따라서 안정한 구조를

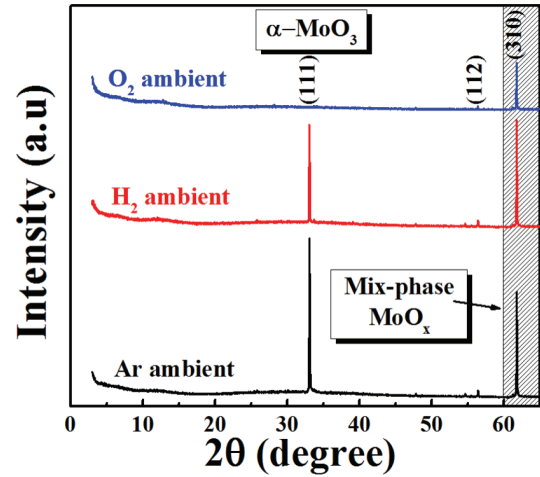


Fig. 2. X-Ray Diffraction pattern with anneal ambient variation on MoO_x thin films.

갖는 α -phase MoO_3 를 갖는 것이 중요하다 [12-15].

그림 2는 130°C 의 기판온도에서 Ar, H_2 그리고 O_2 의 Gas 분위기에서 열처리한 MoO_x 박막의 결정성장을 XRD pattern 분석한 내용으로, 주요 성장방향 peak로는 결정화의 α -phase를 나타내는 (111), Mixed phase를 보여주는 (310) 성장방향이 두드러지게 나타난다. 특히 α -phase를 나타내는 (111) 성장방향의 peak은 amorphous phase에서는 관찰되지 않으며, 그림 2의 O_2 분위기에서 또한 관찰되지 않는다. 그러나 Ar 분위기에서는 가장 강한 세기의 α -phase peak이 관찰되어진다. 이는 단지 성장방향의 세기만을 보여주는 peak이 아닌 일함수 (Φ_{TMO})에 상당한 영향을 준다. amorphous phase 또는 α -phase의 세기가 작은 (111) 성장에서 상대적으로 높은 MoO_x 박막의 일함수가 형성이 되는데, 이는 앞서 설명한 Silicon 계면의 ΔE 를 낮추는 역할을 하여, Hole Carrier selectivity를 향상시킬 것으로 사료된다 [16-18].

3.2 MoO_x 박막의 전기적 광학적 특성 비교 분석

그림 3은 P-type emitter로 사용되는 a-Si:H, $\mu\text{c-SiO}_x\text{:H}$ 그리고 MoO_x 의 실제 소자 적용두께로 증착한 박막의 광학적 특성분석을 위하여, spectroscopic ellipsometry로 측정되어진 결과 값을 absorption edge를 fitting하여 나타내었다. y축의 지수 값은 물질의 밴드 갭의 전환 특성(nature of transition)을 나타내는데 지수가 1/2일 경우 직접 천이형(direct-gap transition),

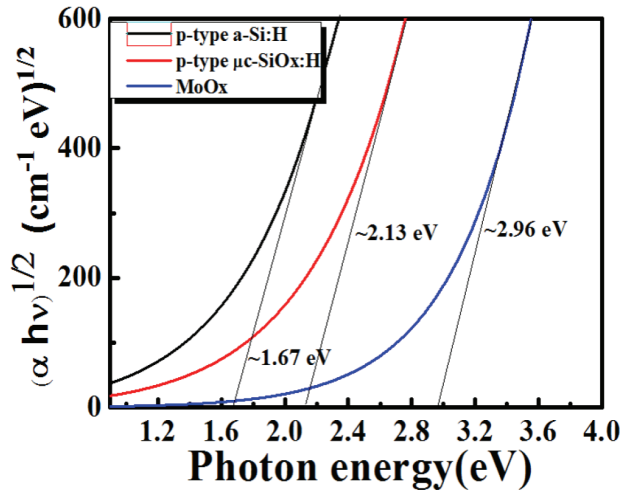


Fig. 3. Comparison of absorption edge $[\alpha h\nu^{1/2}(\text{cm}^{-1}\text{eV})^{1/2}]$ on p a-Si:H, p $\mu\text{c-SiO}_x\text{:H}$ and MoO_x respectively.

2일 경우 간접 천이형(indirect-gap transition)을 나타낸다. MoO_x 의 경우 직접 천이형 물질로서 지수에 1/2을 적용해서 나타내었다. MoO_x 박막의 경우, 2.96 eV로 a-Si:H, $\mu\text{c-SiO}_x\text{:H}$ 보다 월등한 광학응답 특성을 보였다. 이는 p a-Si:H 경우 상대적으로 취약한 blue spectral response를 포함하는 파장(350~1,100 nm)의 광 특성 향상을 통한 단락전류 밀도를 증가시키는 주된 요인이 될 것으로 사료된다.

그림 3에서 보여진 optical bandgap의 주요 상관관계를 확인하기 위하여, 그림 4를 통하여 absorption coefficient의 상관관계를 확인한 결과, MoO_x 의 광 흡수율이 다른 박막의 경우보다 현저히 낮은 결과를 보였다. 또, absorption coefficient를 통해 urbach energy, E_{04} (absorption coefficient가 $10_4/\text{cm}$ 에서의 photon energy) 값을 계산하여 표 1에 나타내었다. Urbach energy는 흡수와 관련된 특성 에너지로서 band-gap 보다 작은 에너지의 경우에 얼마나 빨리 흡수계수가 감소하느냐를 결정하며, 이는 가전자대와 전도대의 “blurring” (urbach tail)을 나타낸다. 즉, E_u 는 작을수록 좋는데 p-emitter로 사용되는 다른 물질들(a-Si:H, $\mu\text{c-SiO}_x\text{:H}$)과 비교했을 때 MoO_x 의 경우 가장 낮게 나왔다. 따라서 앞서 설명한 광 응답의 경향과 마찬가지로, MoO_x 의 경우 물질이 가지는 광 투과 특성에 기인한 창층 p-Emitter 대체 물질로 특성 향상이 가능하리라 사료된다.

Activation energy는 전류를 흐르게 하는 charge carrier들이 확산을 위해 필요한 에너지를 말한다.

Table 1. E_{04} , E_g (optical band gap), E_U (urbach energy) value of P-type emitter.

P-type emitter	E_{04} (eV)	E_g (eV)	E_U (meV)
a-Si:H	1.42	1.67	310
$\mu\text{c-SiO}_x\text{:H}$	1.90	2.13	259
MoO_x	2.95	2.96	247

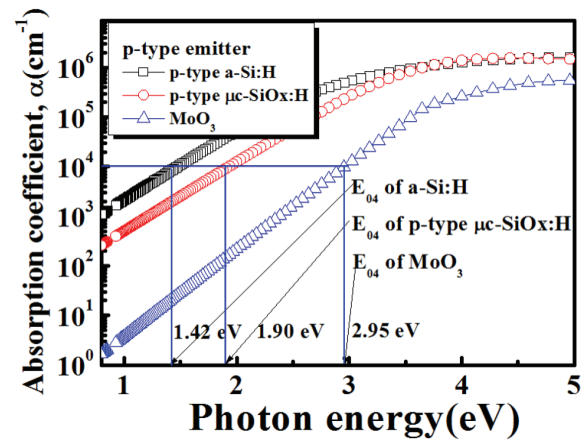


Fig. 4. Absorption coefficient, $\alpha(\text{cm}^{-1})$ of p a-Si:H, p $\mu\text{c-SiO}_x\text{:H}$ and MoO_x respectively.

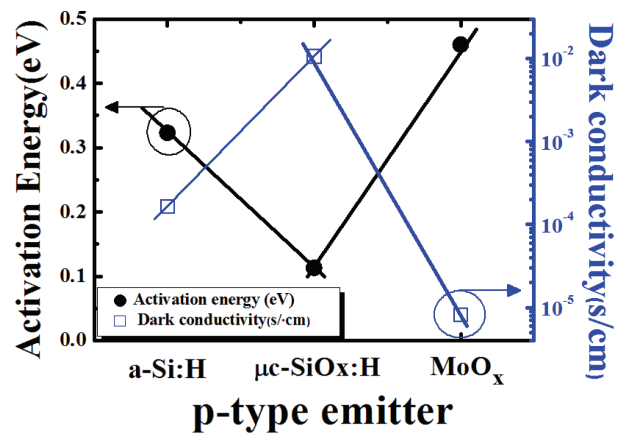


Fig. 5. Activation energy (eV) and dark conductivity (s/cm) of p a-Si:H, p $\mu\text{c-SiO}_x\text{:H}$ and MoO_x respectively.

V_{oc} 는 built-in voltage (V_b)와 관련 있는데, V_b 는 또 activation energy의 합(sum)과 관련 있다. 즉, 에너지 장벽의 높이를 의미하는 activation energy가 낮아야 carrier들의 이동을 수월하게 하여 전도도를 높일 수

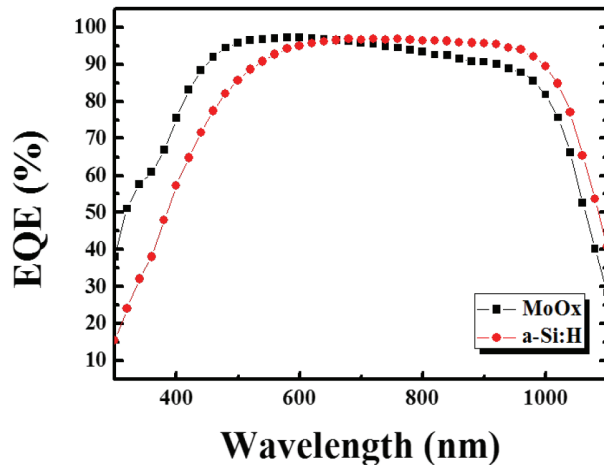


Fig. 6. EQE comparison for a amorphous/crystalline silicon heterojunction solar cell with a MoO_x hole selective contact and a conventional a-Si:H(p) emitter.

있다. 그림 5는 a-Si:H, $\mu\text{c-SiO}_x\text{:H}$ 그리고 MoO_x 박막의 activation energy (eV), dark conductivity (S/cm)의 상관관계를 나타낸 내용으로, 다른 실리콘 계열의 emitter 물질에 비해 상대적으로 높은 activation energy와 낮은 전도도에 기인한 device의 series resistance (R_s) 및 접촉 저항의 증가로 인한 충진율 (F.F) 하락이 예상되어지며, 이는 또한 J_0 (saturation current) 및 reverse bias current에도 영향을 주어 소자의 누설전류가 발생할 것으로 사료된다. 이를 향상시키기 위한 MoO_x 박막의 전기적 특성 개선이 필요하다.

그림 6은 실리콘 이종접합 태양전지에 emitter 층으로 일반적으로 사용되는 a-Si:H와 hole selective contact 물질인 MoO_x를 적용한 구조의 외부양자효율 (external quantum efficiency)을 비교 분석한 결과다. 앞서 다루었듯이 MoO_x 박막의 우수한 광학적 특성(낮은 흡수, 높은 투과도)이 소자 적용 시 단파장에서 a-Si:H에 비해 많은 이득을 가져왔다. 또한 QE로 측정된 단락전류밀도가 38.11 mA/cm^2 으로 a-Si:H보다 1 mA/cm^2 보다 높은 결과를 얻었다. 650 nm 이상의 중장파장 영역에서부터 소자 특성이 악화되기 시작하는데 이는 molybdenum oxide 물질 자체가 갖는 high defect density로 인한 것으로, MoO_x/SHJ 구조 적용 시 이를 보완하기 위한 공정 최적화가 필요하다. 그러나 중장파장에서의 손실을 감안하더라도 a-Si:H에 비해 높은 광학적 특성으로 인한 단파장에서의 큰 이득은 MoO_x 물질이 SHJ 태양전지에 적용하기에 충분한 잠재적 가능성을 보여준다.

4. 결론

Thermal evaporation으로 증착한 molybdenum oxide의 단일막 분석 결과, 실리콘 계열 물질과 비교하여, 현저히 낮은 absorption coefficient와 높은 optical 밴드갭(2.96 eV)을 통해 높은 투과도를 보였으나 높은 activation energy (0.46 eV)와 낮은 전도도($8.11 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$)의 특성을 보였다. 높은 광학적 특성의 결과로 MoO_x를 emitter 층으로 SHJ 태양전지에 적용 시 단락전류밀도 향상에 기여하며, 단파장에서의 quantum efficiency가 기존의 a-Si:H 보다 증가하였다. 또, molybdenum oxide의 높은 일함수로 인해 진성층과의 접합 시 barrier height를 낮춰 hole extraction을 용이하게 함으로써 carrier들의 수집을 증가 시킬 수 있을 것으로 기대한다.

감사의 글

This work was supported by the “New & Renewable Energy Core Technology Program” of the Korea Institute of Energy Technology Evaluation and Planning (KETEP) granted financial resource from the Ministry of Trade, Industry & Energy, Republic of Korea (No. 20153010012090).

REFERENCES

- [1] M. Bivour, J. Temmler, F. Zahringer, S. Glunz, and M. Hermle, *Proc. IEEE 43rd PVSC* (Portland, USA, 2016) p. 0215.
- [2] N. Espinosa, H. F. Dam, D. M. Tanenbaum, J. W. Andreasen, M. Jorgensen, and F. C. Krebs, *Materials*, **4**, 169 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.3390/ma4010169>]
- [3] J. Bullock, A. Cuevas, T. Allen, and C. Battaglia, *Appl. Phys. Lett.*, **105**, 232109-5 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4903467>]
- [4] J. Bullock, D. Yan, A. Cuevas, Y. Wans, and C. Samundsett, *Energy Procedia*, **77**, 446 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.07.063>]
- [5] J. Gao, C. L. Perkins, J. M. Luther, M. C. Hanna, H. Y. Chen, O. E. Semonin, A. J. Nozik, R. J. Ellingson, and M. C. Beard, *Nano Lett.*, **11**, 3263 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1021/nl2015729>]

- [6] C. Battaglia, X. Yin, M. Zheng, I. D. Sharp, T. Chen, S. McDonnell, A. Azcatl, C. Carraro, B. Ma, R. Maboudian, R. M. Wallace, and A. Javey, *Nano Lett.*, **14**, 967 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1021/nl404389u>]
- [7] S. I. Park, S. J. Baik, J. S. Im, L. Fang, J. W. Jeon, and K. S. Lim, *Appl. Phys. Lett.*, **99**, 063504 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3624591>]
- [8] J. Bullock, D. Yan, A. Cuevas, Y. Wan, and C. Samundsett, *Energy Procedia*, **77**, 446 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.07.063>]
- [9] F. Li, S. Run, Y. Xu, F. Meng, J. Wang, W. Chen, and L. Shen, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.*, **95**, 877 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2010.11.009>]
- [10] M. Bivour, B. Maccorm, J. Temmler, W.M.M. Kessels, and M. Hermle, *Energy Procedia*, **92**, 433 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2016.07.125>]
- [11] J. Geissbuhler, J. Werner, S.M.D. Nicolas, L. Barraud, A. H. Wyser, M. Despeisse, S. Nicolay, A. Tomasi, B. Niesen, S. D. Wolf, and C. Ballif, *Appl. Phys. Lett.*, **107**, 081601-5 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4928747>]
- [12] O. Y. Khyzhun, V. L. Bekenev, and Y. M. Solonin, *J. Alloys Compd.*, **459**, 22 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.04.281>]
- [13] G. Andersson and A. Magneli, *Acta Chem. Scand.*, **4**, 793 (1950). [DOI: <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.04-0793>]
- [14] H. Sitepu, B. H. O'Connor, and D. Li, *J. Appl. Cryst.*, **38**, 158 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1107/S0021889804031231>]
- [15] F. Cora, A. Patel, N. M. Harrison, C. Roetti, and C.R.A. Catlow, *J. Mater. Chem.*, **7**, 959 (1997). [DOI: <https://doi.org/10.1039/a607439a>]
- [16] M. Bivour, C. Reichel, M. Hermle, S. W. Glunz, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.*, **106**, 11 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2012.06.036>]
- [17] Y. Liu, Y. Sun, W. Liu, and J. Yao, *Phys. Chem.*, **16**, 15400 (2014).
- [18] M. Bivour, B. Macco, J. Temmler, W.M.M. Kessels, and M. Hermle, *Energy Procedia*, **92**, 443 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2016.07.125>]