

전하선택접촉 태양전지 적용을 위한 VO_x 박막, NiO_x 박막, CuI_x 박막의 특성 연구

전기석^{1,2)} · 김민섭^{1,3)} · 이은비^{1,2)} · 신진호^{1,4)} · 임상우²⁾ · 정채환^{1)*}

¹⁾그린에너지나노연구그룹, 한국생산기술연구원, 광주, 61202

²⁾화학생명공학과, 연세대학교, 서울, 03722

³⁾전기공학과, 전남대학교, 광주, 61186

⁴⁾신소재공학부, 전남대학교, 광주, 61186

Characteristics of VO_x Thin Film, NiO_x Thin Film, and CuI_x Thin Film for Carrier Selective Contacts Solar Cells

Kiseok Jeon^{1,2)} · Minseob Kim^{1,3)} · Eunbi Lee^{1,2)} · Jinho Shin^{1,4)} · Sangwoo Lim²⁾ · Chaehwan Jeong^{1)*}

¹⁾Green Energy & Nano Technology R&D Group, Korea Institute of Industrial Technology, Gwangju, 61202, Korea

²⁾Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Yonsei University, Seoul, 03722, Korea

³⁾Department of Electrical Engineering, Chonnam National University, Gwangju, 61186, Korea

⁴⁾School of Materials Science & Engineering, Chonnam National University, Gwangju, 61186, Korea

Received March 9, 2023; Revised April 28, 2023; Accepted May 2, 2023

ABSTRACT: Carrier-selective contacts (CSCs) solar cells are considerably attractive on highly efficient crystalline silicon heterojunction (SHJ) solar cells due to their advantages of high thermal tolerance and the simple fabrication process. CSCs solar cells require a hole selective contact (HSC) layer that selectively collects only holes. In order to selectively collect holes, it must have a work function characteristic of 5.0 eV or more when contacted with n-type Si. The VO_x, NiO_x, and CuI_x thin films were fabricated and analyzed respectively to confirm their potential usage as a hole-selective contact (HSC) layer. All thin films showed characteristics of band-gap energy > 3.0 eV, work function > 5.0 eV and minority carrier lifetime > 1.5 ms.

Key words: Carrier selective contacts, Hole selective contacts, Copper iodide, Nickel oxide, Work function

Nomenclature

Φ : work function, eV

E_g : band gap energy, eV

α : absorption coefficient

t : film thickness

T : transmittance, %

R : reflectance, %

β : band-tail parameter

h : planck constant

ν : frequency of incident light

E_g : band gap energy, eV

Subscript

SHJ : silicon heterojunction

HJ-IBC : heterojunction-interdigitated back contact

TMO : transition metal oxide

CSCs : carrier selective contacts

HSC : Hole selective contact

1. 서론

근래에 이종접합 실리콘 (SHJ) 태양전지 및 이를 이용한 형태의 고급태양전지(HJ-IBC)는 실리콘 태양전지 분야에서 세계 최고 변환 효율(26.7 ± 0.4%)을 달성하였다¹⁾.

SHJ 태양전지는 전자와 정공의 수집이 반대편에서 실현되는 이종접합 구조를 가지고 있으며, 전자(electron) 및 정공(hole)의

*Corresponding author: chjeong@kitech.re.kr

수집은 n- 및 p-타입으로 도핑된 비정질 실리콘 박막층 [n-type a-Si:H/p-type a-Si:H]에 의해 이루어진다. 그리고 높은 작동 전압을 생성하기 위하여 각각의 n- 및 p-타입 비정질 실리콘 박막층과 결정질 실리콘 기판 사이에 인터페이스 패시베이션을 위하여 필수적으로 얇은 진성 a-Si:H(i) 박막이 삽입된다^{2,3}. 이러한 구조에서 태양전지의 궁극적인 성능을 위해서는 광 수광부가 광대역 투명이여야 하지만 a-Si:H(n-/p-) 박막은 좁은 밴드갭 (1.6~1.8 eV) 특성과 도핑박막 내부의 높은 기생광 흡수에 의하여 자외선 및 가시광 영역에서 광 손실이 발생하게 된다^{4,6}.

비정질 실리콘 박막의 이러한 문제점들을 개선하기 위하여 여러 분야 걸쳐 연구가 진행되고 있으며 그중에서도 전하선택 접합형(Carrier Selective Contacts, CSCs) 실리콘 태양전지가 기존 양산공정과 쉽게 연계가 가능하고, 전하의 선택적인 수집을 통해 고효율 달성이 가능하여 중요한 연구 분야로 주목받고 있다.

CSCs 태양전지는 전자 및 정공에 대하여 potential barrier (band bending)에 의해 움직임을 제어하여 전하를 선택적으로 수집할 수 있는 형태의 태양전지를 통칭하며, 전자에 대한 선택형 접촉을 ESC (Electron Selective Contact), 정공에 대한 선택형 접촉을 HSC (Hole Selective Contact)이라고 분류한다.

정공선택형접촉 물질로는 p-type a-Si:H박막과 비교하여 높은 광학적 이득을 얻을 수 있는 MoO_x , WO_x 박막과 같은 전이금속(TMO, transition metal oxide)박막이 주로 사용되고 있다. 이들은 ~3.0 eV의 넓은 밴드갭과 높은 투과율을 특성을 보이며 n-type 실리콘 기판($\Phi \approx 4.2$ eV)과 접합시 일함수 차이($\Phi_{\text{TMO}} > 5.0$ eV)에 의해 정공만 선택적으로 수집할 수 있다^{7,8}.

그러나 MoO_x , WO_x 박막들은 균일한 박막 증착이 어렵고 대기 중 산소와의 반응성에 취약한 특성을 가지고 있다. MoO_x 박막의 경우 대기 중에 1시간만 노출되어도 n-type 실리콘 기판과 접합시 band bending에 중요한 역할을 하는 일함수 Φ 가 ~1.18 eV나 감소하게 된다^{9,10}. TMO 박막의 이런 단점들을 보완하고자 정공만을 선택적으로 수집하면서 박막 안정성도 높은 여러 가지 물질들에 대한 연구가 진행되고 있으며, 그중에서도 NiO_x 박막과 CuI_x 박막이 높은 가능성을 보이고 있다. 두 물질 모두 ~5.0 eV 수준의 일함수 특성을 보이며 박막의 대기와의 반응성이 낮아 높은 안정성을 보인다¹¹⁻¹⁴.

이 논문에서는 일반적으로 널리 쓰이는 VO_x 박막과 정공선택형접촉박막으로써의 기능이 기대되는 NiO_x 박막 및 CuI_x 박막의 특성을 비교 분석하였다.

2. 실험준비 및 방법

박막 증착을 위해 V_2O_5 파우더(LTS Research Laboratories, V_2O_5 , 99.95%), NiO 파우더(Alfa Aesar, NiO(II) , 99.99%) 및 CuI 파우더(Alfa Aesar, Copper(I) Iodide, 99.998%)소스를 준

비하였다. VO_x , NiO_x , CuI_x 박막은 세 가지 유형의 기판에 증착하였다. 첫 번째 기판은 양면 연마된 280 um 두께의 n-type FZ Si wafer (~3 Ωcm , 100 orientation)이었으며, 이 기판은 표준 RCA 공정 용액과 10% HF 용액(1분)에 담가 표면 SiO_2 를 제거하였다. 준비된 기판 위에 VO_x , NiO_x , CuI_x 박막을 증착하였다. 그 다음 표면 SEM 분석(JSM-6701F, JOEL, Japan) 및 UPS 분석(Sigma Probe, Thermo VG scientific, USA)을 진행하였다. 두 번째 기판은 양면 연마된 280 um 두께의 n-type Si wafer를 수산화칼륨용액을 이용하여 텍스처링 하였다. 이후 양면에 PECVD를 이용하여 a-Si:H(i) 박막(~8nm)을 양면에 증착하고 그 다음 VO_x , NiO_x , CuI_x 박막을 증착하여 QSSPCD (WCT-120, Sinton Instruments, USA)를 이용하여 캐리어 수명 분석 및 Suns Voc 측정을 진행하였다. 마지막 기판은 soda-lime glass 유리 기판으로서 아세톤, 에틸알코올, DI워터에 각각 15분씩 순차적으로 초음파 세척하였다. 그 후 VO_x , NiO_x , CuI_x 박막을 증착하고 UV-visible spectrometer (V-670, Jasco, Japan)를 이용하여 광학적 특성을 분석하였다. 모든 VO_x , NiO_x , CuI_x 박막은 $<6.7 \times 10^{-4}$ Pa의 압력의 진공 챔버에서 Tantalum 보트를 이용하여 Thermal evaporation 방법으로 증착되었다.

3. 실험결과 및 논의

3.1 VO_x 박막, NiO_x 박막, CuI_x 박막의 표면 및 단면 형태학적 분석

Fig. 1은 VO_x 박막, NiO_x 박막, CuI_x 박막의 SEM 사진이다. SEM 사진을 통해서 VO_x 박막, NiO_x 박막, CuI_x 박막의 두께가

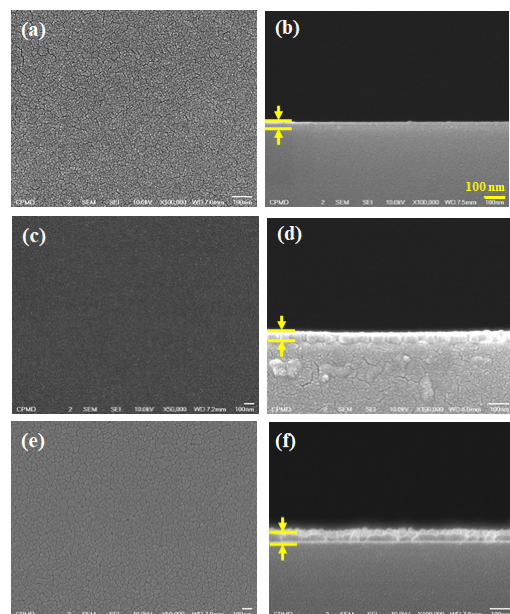


Fig. 1. VO_x (32 nm) thin film surface (a) and cross-section (b) SEM images, NiO_x (32 nm) thin film surface (c) and cross-section (d) SEM images, CuI_x (35 nm) thin film surface (e) and cross-section (f) SEM images

각각 ~32 nm, ~32 nm, ~35 nm 인 것을 확인하였다. 모든 박막이 빈 공간 없이 치밀하고 균일하게 증착되었다는 것을 확인하였다. VO_x 박막 및 NiO_x 박막의 경우 치밀하게 증착된 것을 확인할 수 있었으며 이는 다른 논문들과 유사한 결과를 보였다¹⁵⁻¹⁶. CuI_x 박막의 경우 grain 성장이 triangular shape과 hexagonal shape 두 가지 형태가 있으나 triangular shape 단일 구조로 형성되었으며 그에 따라 Si 기판에 매끄럽게 증착되어진 것으로 보여진다¹⁷.

3.2 VO_x 박막, NiO_x 박막, CuI_x 박막의 광학적 분석

Fig. 2 (a)는 VO_x 박막, NiO_x 박막, CuI_x 박막의 가시광 영역 (300 ~ 800 nm)에서의 투과율 그래프이다. VO_x 박막의 경우 300 ~ 800 nm 파장 영역에서 평균 86.78 %의 투과율을 보였으며 ~400 nm 부근에서 흡수단이 존재하는 것으로 보였다. NiO_x 박막의 경우 300 ~ 800 nm 파장 영역에서 평균 78.08 %의 투과율을 보였으며 ~300 nm 부근에서 흡수단이 존재하는 것으로 보였다. CuI_x 박막의 경우 300 ~ 800 nm 파장 영역에서 평균 84.1 %의 투과율을 보였으며 ~405 nm 부근과 ~300 nm 부근에서 흡수단이 존재하는 것으로 보였다. Fig. 2 (b)는 VO_x 박막, NiO_x 박막, CuI_x 박막의 $(\alpha h\nu)^2$ vs $(h\nu)$ plot 그래프로써 Tauc-Plot을 통해 계산하였다.

$$\alpha = \frac{1}{t} \left[\frac{(1-R)^2}{T} \right] \tag{1}$$

여기에서 α 는 흡수계수이며 다음 식에 사용되었다.

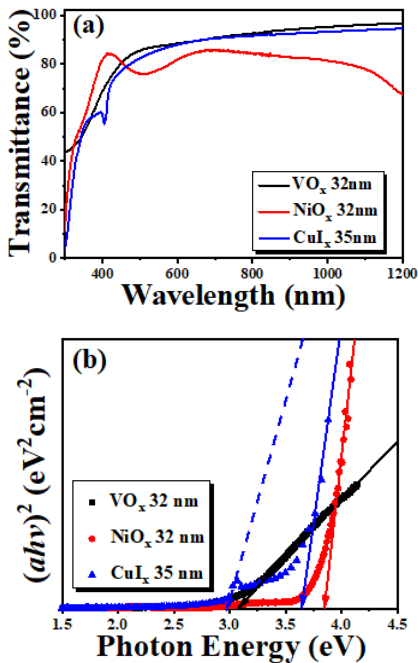


Fig. 2. Transmittance of VO_x (32 nm) thin film, NiO_x (32 nm) thin film, and CuI_x (35 nm) thin film in the visible range (a), and plot of $(\alpha h\nu)^2$ vs Photon energy $(h\nu)$ (b)

$$(\alpha h\nu)^2 = \beta(h\nu - E_g) \tag{2}$$

t 는 박막의 두께를 의미하며, T 는 투과율, R 은 반사율을 의미한다. $R(R \ll 1)$ 은 계산 시 무시하였다. β 는 밴드갭 매개변수다.

VO_x 박막의 경우 ~3.1 eV의 E_g를 보였으며 NiO_x 박막의 경우 ~3.8 eV의 E_g를 보였다. CuI_x 박막의 경우 ~3.0 eV와 ~3.6 eV 두 군데에서 광흡수 특성을 보였다. 이를 통해 CuI_x 박막은 ~3.6eV 에너지 레벨에 해당하는 Sub-band가 존재하는 것으로 보여진다¹⁸.

3.3 VO_x 박막, NiO_x 박막, CuI_x 박막의 일함수 분석

Fig. 3은 VO_x 박막, NiO_x 박막, CuI_x 박막의 UPS 분석결과이며 이를 이용하여 진공준위에 의해서 나타내는 E_{cutoff}와 시료의 페르미 준위 E_F를 측정하였고, 다음 식을 통해 박막의 표면Φ를 계산하였다^{19,20}. 여기에서 $h\nu$ 는 He I XUV 소스를 이용하였다.

$$\Phi = h\nu - |E_{cutoff} - E_F| \tag{3}$$

n-type Si 웨이퍼의 표면을 UPS로 측정한 후 기존의 선행 연

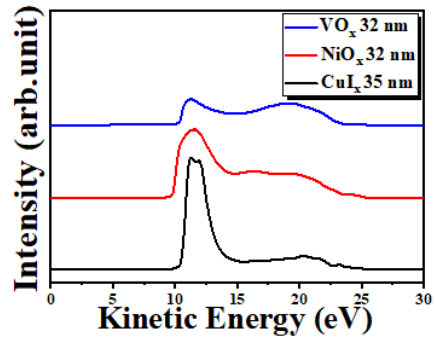


Fig. 3. UPS analysis for the VO_x (32 nm) thin film, NiO_x (32 nm) thin film, and CuI_x (35 nm) thin film

Table 1. Work function (Φ) of the VO_x (32 nm) thin film, NiO_x (32 nm) thin film, and CuI_x (35 nm) thin film

	n-type Si wafer (280 um)	VO _x (32 nm)	NiO _x (32 nm)	CuI _x (35 nm)
E _{cutoff} (eV)	6.98	10.10	9.77	10.24
E _F (eV)	23.65	23.50	25.30	25.51
Analzed Φ (eV)	4.55	7.82	5.69	5.95
Correction Value (eV)	-0.35	-0.35	-0.35	-0.35
Calculated Φ (eV)	4.2	7.47	5.34	5.60

구결과를 바탕으로 하여 n-type Si wafer 표면의 Φ 를 계산한 후 VO_x 박막, NiO_x 박막, CuI_x 박막에 보정값을 적용하여 각 박막의 Φ 를 계산하였다^{21,22}. VO_x 박막, NiO_x 박막, CuI_x 박막은 각각 7.47 eV, 5.34 eV, 5.60 eV의 Φ 값을 보였으며, 이는 n-type Si 기판과 접합시 HSC로써 충분히 기능할 수 있음을 의미한다.

3.4 VO_x 박막, NiO_x 박막, CuI_x 박막의 구조적 분석

Fig. 4는 VO_x 박막, NiO_x 박막, CuI_x 박막의 XRD 분석결과이다. VO_x 박막(JCPDS 01-076-0456)의 경우 V₂O₅ 결정 구조에서 보이는 (002), (102) 결정 방향과 VO₂ 결정 구조에서 보이는 (020) 결정방향도 보이는 것으로 보아 V₂O₅ 결정구조에 약간의 VO₂ 결정 구조가 섞여 있는 것으로 보여진다. NiO_x 박막(JCPDS 04-0835)의 경우 (111), (200), (220)방향으로 결정성상을 하였으며 별다른 secondary peak 없이 NiO 단일구조로 증착되었음을 확인할 수 있었다²³. CuI_x 박막(JCPDS 06-0246)의 경우 (111), (222)방향으로 박막이 증착되었으며 별다른 secondary peak은 보이지 않았다. 이를 통해 (FCC)구조를 갖는 γ -phase CuI_x 박막으로 결정성상 하였다는 것을 알 수 있었다.

3.5 VO_x 박막, NiO_x 박막, CuI_x 박막의 캐리어수명 분석

Fig. 5는 VO_x, NiO_x, CuI_x 박막의 캐리어 수명을 나타내었다.

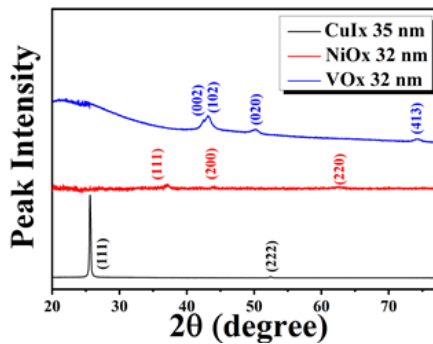


Fig. 4. XRD pattern of the VO_x (32 nm) thin film, NiO_x (32 nm) thin film, and CuI_x (35 nm) thin film

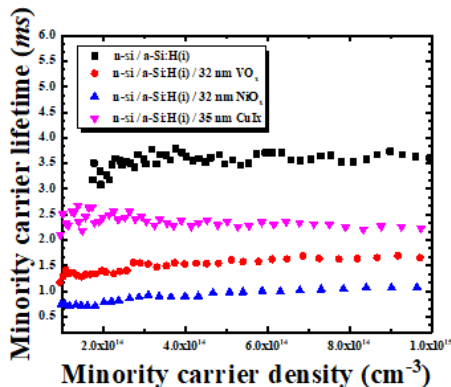


Fig. 5. Minority carrier life time of the VO_x (32 nm) thin film, NiO_x (32 nm) thin film, and CuI_x (35 nm) thin film

a-Si:H(i)박막으로 실리콘기판 표면을 패시베이션 하였을 때는 ~3.5 ms의 캐리어 수명을 보였다. 그 위에 VO_x 박막을 32 nm 증착하였을 경우 ~1.5 ms, NiO_x 박막을 32 nm 증착하였을 경우 ~0.8 ms, CuI_x 박막을 35 nm 증착하였을 경우 ~2.2 ms의 캐리어 수명을 보였다. HSC layer를 증착하였을 경우 a-Si:H(i)박막과의 계면 사이에 결함이 생겼을 것으로 보여진다.

4. 결론

VO_x 박막, NiO_x 박막, CuI_x 박막을 제작하여 n-type Si 기판에 적용하여 HSC laser로써 기능이 가능한지 확인해보았다. VO_x 박막, NiO_x 박막, CuI_x 박막 모두 n-type Si 기판과 접합시 5.0eV 이상의 Φ 값을 보였으며, 투과율 모두 가시광 영역에서 평균 ~78% 이상, 밴드갭 ~3.0 eV 이상의 특성을 보였다. 이는 CSCs 태양전지의 전면수광부에서 HSC layer로써 충분히 기능할 수 있음을 보여주었다. 하지만 패시베이션을 위하여 증착하였던 a-Si:H(i)박막 위에 VO_x 박막, NiO_x 박막, CuI_x 박막을 증착하였을 경우 캐리어 수명이 감소하는 결과를 보여 이 부분에 대해서는 추가적인 최적화 실험이 필요한 것으로 판단된다.

후 기

본 연구는 2021년도 산업통산자원부의 재원으로 한국에너지기술연구원(KETEP)의 지원 과제인 “대면적 결정질/박막 실리콘 이종접합(HJT) 태양광 모듈 핵심소재. 장비. 공정 기술 개발”(No. 20213030010240)을 통해 수행한 과제입니다

References

- Martin, A. G., Ewan, D. D., Jochen, H. E., Masahiro, Y., Nikos, K., Karsten, B., David, H., Michael, R., Xiaojing, H., “Solar cell efficiency tables (version 60),” Prog. Photovolt., 30(7), 687-701 (2022).
- Antoine, D., Loris, B., Richard B., Gabriel, Y., H., C., Stefaan, D., W., Zicarelli, F., Christophe, B., “The silane depletion fraction as an indicator for the amorphous/crystalline silicon interface passivation quality,” appl. phys. lett., 97, 183505 (2010).
- Antoine, D., Loris, B., Stefaan, D., W., Benjamin, S., Damien, L., Charles-Antoine, G., Zachary, C., H., Zicarelli, F., Bénédicte, D., Johannes, P., S., Jakub, H., Christophe, B., “Improved amorphous/crystalline silicon interface passivation by hydrogen plasma treatment,” appl. phys. lett., 99, 123506 (2011).
- Martin, B., Christian, R., Martin, H., Stefan, W., G., “Improving the a-Si:H(p) rear emitter contact of n-type silicon solar cells,” Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 106, 11-16 (2012).
- Corsin, B., Silvia, M d N., Stefaan, D., W., Xingtian, Y., Maxwell, Z., Christophe, B., Ali. J., “Silicon heterojunction

- solar cell with passivated hole selective MoOx contact," *Appl. Phys. Lett.*, 104, 113902-1 (2014).
6. Chen, J. W., Milnes, A. G., "Energy Levels in Silicon," *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 10, 157-228 (1980).
 7. Luis, G. G., Somnath, M., Anna, M.-V., Gerard, M., Pablo, O., Cristobal, V., Ramon, A., Joaquim, P., "Transition metal oxides as hole-selective contacts in silicon heterojunctions solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 145, 109-115 (2016).
 8. Tobias, S., Ning, L., Norman, A., L., Samuel, C. H., Gebhard, J. M., Christoph, J. B., "High Fill Factor Polymer Solar Cells Incorporating a Low Temperature Solution Processed WO₃ Hole Extraction Layer," *Adv. Energy Mater.*, 2(12), 1433-1438 (2012).
 9. Ifran, I., Alexander, J. T., Zhenan, B., Yongli, G., "Work function recovery of air exposed molybdenum oxide thin films," *Appl. Phys. Lett.*, 101, 093305 (2012).
 10. Anna, W., Anders, N., Ingemar, O., "Oxidation of tungsten and tungsten carbide in dry and humid atmospheres," *Int. J. of Refractory Metals & Hard Materials*, 14, 345-353 (1996).
 11. Mark, T. G., Mark, T. H. N., Zhi-Bin, W., Wing-Man, T., Zheng-Hong, L., "Effects of Processing Conditions on the Work Function and Energy-Level Alignment of NiO Thin Films," *Int. J. Phys. Chem.*, 114, 19777-19781 (2010).
 12. Kiseok, J., Hongsub, J., Min-Joon, P., Sangwoo, Lim, Chaehwan, Jeong, "Characterization of the copper iodide hole-selective contact for silicon solar cell application," *Thin Solid Films*, 660, 613-617 (2018).
 13. Joohye, J., Dong-Lim, K., Sang-Hoon, O., Hyun-Jae, K., "Stability enhancement of organic solar cells with solution-processed nickel oxide thin films as hole transport layers," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 102, 103-108 (2012).
 14. Chang, Y., Max, K., Michael, L., Marius, G., "Room-temperature synthesized copper iodide thin film as degenerate p-type transparent conductor with a boosted figure of merit," *PNAS*, 113(46), 12929-12933 (2016).
 15. Dimitra, K. M., Spiros, G., Maria, C., Emmanuel, S., "VO₂ thin films fabricated by reduction of thermal evaporated V₂O₅ under N₂ flow," *Mater. Lett.*, 299, 13086 (2021).
 16. Su-kyung, K., Hae-Jun, S., Do-Hyung, K., Dong-Hyeok, C., Seung-Ju, N., Suk-Cheol, K., Han-Ki, K., "Comparison of NiOx thin film deposited by spin-coating or thermal evaporation for application as a hole transport layer of perovskite solar cells," *RSC Advances*, 10, 43847-43852 (2020).
 17. Min, Z., Juan, L., Zichao, Z., Xuesong, W., Jun, H., Xiaopeng, Y., Zhiwen, Q., Haibo, G., Ziwu, J., Bingqiang, C., "Effect of deposition temperature on transparent conductive properties of CuI film prepared by vacuum thermal evaporation," *Phys. Status Solidi A*, 212(7), 1466-1470 (2015).
 18. P.M Sirimanne, M Rusop, T Shirata, T Soga, T jimbo, "Characterization of transparent conducting CuI thin films prepared by pulse laser deposition technique," *Chem. Phys. Lett*, 366, 485-489 (2002).
 19. R Schlaf, H Murata, Z.H Kafafi, "Work function measurements on indium tin oxide films," *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 120, 139-154 (2001).
 20. David, C. G.-R., Bruce, S. B., Natan, S. L., "Measurement of the Band Bending and Surface Dipole at Chemically Functionalized Si(111)/Vacuum Interfaces," *J. Phys. Chem. C*, 117, 18031-18042 (2013).
 21. Luis, G. G., Somnath, M., Anna, M.-V., Gerard, M., Pablo, O., Cristobal, V., Ramon, A., Joaquim, P., "Transition metal oxides as hole-selective contacts in silicon heterojunctions solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 145, 109-115 (2016).
 22. James, B., Andres, C., Thomas, A., Corsin, B., "Molybdenum oxide MoOx: A versatile hole contact for silicon solar cells," *Appl. Phys. Lett.* 105, 232109 (2014).
 23. Adawiya, J. H., Riyad, A.-A., Hiba, M. S., Mohammed, J. H., "Photocatalytic Activity of Nickel Oxide," *J. Mater. Res. Technol.*, 8(3), 2802-2808 (2019).