

a-SiO_x:H/c-Si 구조를 통한 향상된 밴드 오프셋과 터널링에 대한 전기적 특성 고찰

김홍래¹, 팜뒤퐁¹, 오동현¹, 박소민¹, 라벨로 마테우스², 김영국³, 이준신³ 

¹ 성균관대학교 전자전기컴퓨터공학과

² 성균관대학교 태양광시스템공학협동과정

³ 성균관대학교 정보통신대학

Electrical Properties for Enhanced Band Offset and Tunneling with a-SiO_x:H/a-si Structure

Hongrae Kim¹, Duy phong Pham¹, Donghyun Oh¹, Somin Park¹, Matheus Rabelo², Youngkuk Kim³, and Junsin Yi³

¹ Department of Electrical and Computer Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 16419, Korea

² Interdisciplinary Program in Photovoltaic System Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 16419, Korea

³ College of Information and Communication Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 16419, Korea

(Received May 10, 2021; Revised June 1, 2021; Accepted June 1, 2021)

Abstract: a-Si is commonly considered as a primary candidate for the formation of passivation layer in heterojunction (HIT) solar cells. However, there are some problems when using this material such as significant losses due to recombination and parasitic absorption. To reduce these problems, a wide bandgap material is needed. A wide bandgap has a positive influence on effective transmittance, reduction of the parasitic absorption, and prevention of unnecessary epitaxial growth. In this paper, the adoption of a-SiO_x:H as the intrinsic layer was discussed. To increase lifetime and conductivity, oxygen concentration control is crucial because it is correlated with the thickness, bonding defect, interface density (D_{it}), and band offset. A thick oxygen-rich layer causes the lifetime and the implied open-circuit voltage to drop. Furthermore the thicker the layer gets, the more free hydrogen atoms are etched in thin films, which worsens the passivation quality and the efficiency of solar cells. Previous studies revealed that the lifetime and the implied voltage decreased when the a-SiO_x thickness went beyond around 9 nm. In addition to this, oxygen acted as a defect in the intrinsic layer. The D_{it} increased up to an oxygen rate on the order of 8%. Beyond 8%, the D_{it} was constant. By controlling the oxygen concentration properly and achieving a thin layer, high-efficiency HIT solar cells can be fabricated.

Keywords: Thin film, HIT (heterojunction) solar cell, Amorphous silicon oxide, Wide band gap, PECVD

1. 서론

Kaneka는 실리콘 기반의 태양전지 중에서 26.7%로 최고 효율을 달성하였는데, heterojunction with intrinsic

✉ Junsin Yi; Junsin@skku.edu

Copyright ©2021 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.

thin layer (HIT) 형태의 IBC (interdigitated back contact) 태양전지 구조로 보고된다 [1]. HIT 태양전지는 250°C 이하의 낮은 온도 공정에서 높은 에너지 변환 효율을 가지며 라이프타임과 표면 재결합 속도의 우수한 표면 패시베이션에 있어 750 mV 이상의 높은 개방전압을 가질 수 있다는 장점이 있다 [2]. HIT 태양전지의 고효율화 부분에 있어 높은 개방전압의 달성은 필수적 요소이다. 개방전압의 특성은 c-Si 표면의 우수한 패시베이션 특성에 의존하는데 주로 실리콘 dangling bonds와 비정질 실

리콘층에서의 계면 결함 밀도에 따라 달라진다 [3,4]. HIT 태양전지의 구조에서의 좁은 i-a-Si:H층의 밴드갭(~1.7 eV)으로 인해 자외선과 가시광선 사이의 범위에서의 parastic absorption에 의한 재결합 손실이 태양전지의 단락 전류에 영향을 미친다 [5-8]. a-Si층에서의 parastic absorption을 줄이고 패시베이션의 향상을 위해 HIT 태양전지의 i-a-Si:H층의 대체로 밴드갭이 넓은 intrinsic hydrogenated amorphous silicon oxide (i-a-SiO_x:H) 박막이 쓰인다. 밴드갭이 넓은 물질을 사용함으로써 흡수 에너지가 증가되어 parastic absorption이 감소되고 실리콘과 산소의 결합으로 실리콘 표면에서의 불필요한 에픽 핵 성장 억제한다 [9,10]. 하지만 산소의 비율에 따라 전도성, 밴드갭의 특성이 변화하기 때문에 미세한 조작이 필요하다 [11].

본 논문은 i-a-Si층에서의 결합으로 작용하는 parastic absorption과 불필요한 epitaxial 성장을 보완하기 위한 i-a-SiO_x:H/a-Si:H 구조에서의 SRV (surface recombination velocity), 개방 전압과 캐리어 라이프타임의 전기적 특성을 비교하고 intrinsic층에서의 터널링 특성을 분석한다.

2. 실험 방법

a-SiO_x 형성에 있어서 PECVD (plasma enhanced chemical vapor deposition), sputtering, ALD (atomic layer deposition)으로 SiO_x를 형성시키고 수소 treatment를 통하여 a-SiO_x:H를 만든다. 이후 CO₂의 비율에 따른 특성을 고찰하고 기존의 i-a-Si와의 특성을 비교한다.

3. 결과 및 고찰

3.1 SiO_x의 형성과 bonding

SiO_x은 실리콘 기판 위에서 thermal oxidation을 높은 온도에서 진행시키거나 sputtering, thermal evaporation으로 진공 증착 기술을 이용하여 형성한다. 높은 온도에서의 SiO_x의 형성은 실리콘 기판 위에서 결합으로 작용하고 shadow effect이 생기게 된다. SiO_x 형성 시 결함을 줄이고자 PECVD와 ALD가 흔하게 사용된다 (표 1).

생성된 a-SiO_x는 단파장구간에서 a-Si보다 흡수 계수가 낮으므로 수광 부분에서 확연하게 나타난다 (그림 1).

Table 1. Details about fabricating amorphous silicon oxide [12-20].

| Machine | Precursor/Ref | Temperature [°C] | Refractive index |
|-------------|-------------------------|------------------|------------------|
| PECVD | TEOS/[12] | 360 | 1.44 |
| | APTES/[13] | 150 | 1.45 |
| Thermal ALD | SiCl ₄ /[14] | 35~82 | - |
| | TPS/[15] | 140~230 | - |
| | TBS/[16] | 150~250 | 1.48 |
| | 3DMAS/[17] | 100~300 | 1.45~1.46 |
| | BDEAS/[18] | ~300 | - |
| PEALD | DSBAS/[18] | ~300 | - |
| | BTBAS/[18] | ~300 | - |
| | BDEAS/[19] | 50~400 | 1.46 |
| | BDEAS/[20] | R.T | - |
| | DIPAS/[20] | 60~150 | 1.46 |

* PEALD: Plasma enhanced atomic layer deposition

* R.T: Room temperature

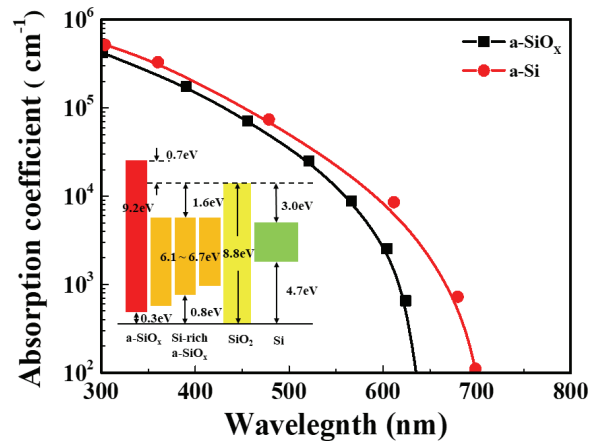


Fig. 1. Relation about absorption coefficient and wavelength between i-a-Si:H and a-SiO_x:H [21].

주어진 식 (1)을 통해 굴절률 n, 흡광 계수 k를 통해 흡광 계수 α에 대한 상관관계를 알 수 있다.

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (1)$$

표면 패시베이션은 산소 밀도 및 결합 구성과 밀접한 관련이 있는데 FTIR 분석을 통해 파장에 따른 Si-O 밴딩, Si-O stretching, Si-H stretching으로 나누어진다 [21,22]. 산소 결합 함량 C_O와 수소 결합 함량 C_H은 Si-O

Table 2. The bonding structure of Si-O-H at each wave number [23].

| Wave number ω [cm ⁻¹] | Type of absorption mode (s) | | | | |
|---|-----------------------------|-----|-----|-----|-----|
| | C-Si | C-C | C-O | C-H | C=O |
| 750 to 900 | Si-O bending | | | | |
| 900 to 1,300 | Si-O stretching | | | | |
| 2,000 to 2,350 | Si-H stretching | | | | |
| Bond energy (kJ/mol) | 318 | 346 | 358 | 413 | 799 |
| Bond length (pm) | 185 | 154 | 143 | 109 | 120 |

stretching mode와 Si-H rocking -wagging 모드에서 수치 적분으로 다음과 같은 식 (2)와 (3)으로 구한다.

$$C_O(at \cdot \%) = A_O/N_{Si} \int [\alpha(\omega)/\omega] d\omega \quad (2)$$

$$C_H(at \cdot \%) = A_H/N_{Si} \int [\alpha(\omega)/\omega] d\omega \quad (3)$$

ω : Frequency of characteristic absorption peak

$\alpha(\omega)$: Corresponding absorption coefficient

N_{Si} : $5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$

A_O : $9.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$, A_H : $1.6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$

PECVD를 통해 형성되는 a-SiO_x의 흡수 밴드를 FTIR 을 통해 참고하였다 (표 2) [23,24].

3.2 a-SiO_x/c-Si의 valence band offset과 산소 함량에 따른 계면 패시베이션 특성

본 논문에 있어서 parastic absorption에 따른 J_{sc} loss 과 낮은 optical gap으로 c-Si의 불필요한 에픽택셀 성장에 대한 보완점에 있어 밴드갭이 넓은 물질을 활용하여 i-a-SiO_x HIT 셀에 대한 구조를 제시하였다 (그림 2).

Intrinsic층의 밴드갭을 넓히는 것과 밸런스 밴드 오프셋의 지속적인 증가는 항상 trade-off하며 밸런스 밴드의 증가는 정공의 추출 감소를 야기하고 태양전지의 충전률을 감소시킨다. 또한 i-a-SiO_x:H층에서의 x의 조성비와 패시베이션 품질은 D_{it}에 의해 결정되고 산소 농도가 높아질수록 D_{it}가 높아지는 경향을 갖는다 (그림 3).

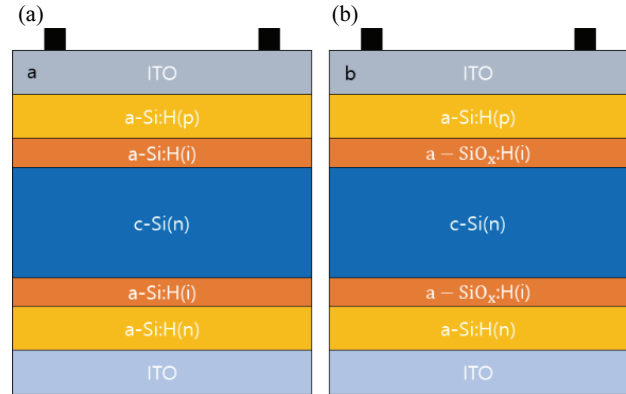
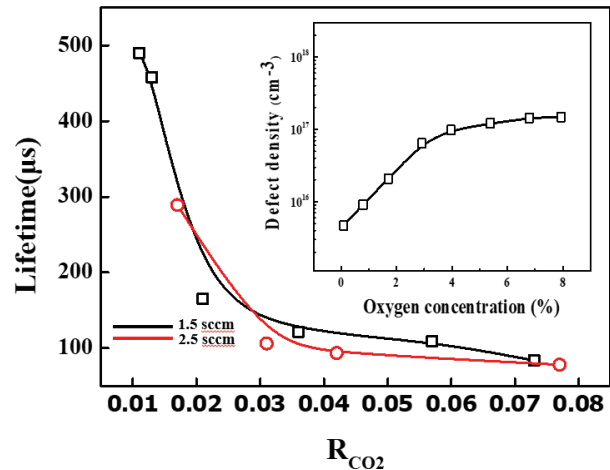


Fig. 2. Compare about (a) conventional HIT and (b) changed structure.

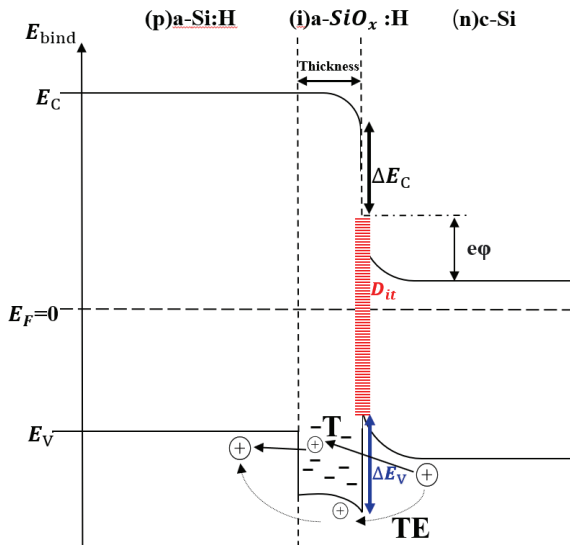


* R_{CO2}: CO₂ rate between H₂ and SiH₄

Fig. 3. The interface defect density and lifetime tendency depend on the oxygen concentration [21].

그림 4와 같이 n형 c-Si absorber에서 생성된 정공이 i-a-SiO_x층을 열 이온 방출과 터널링 호핑(hopping)을 통해 전면 contact으로 이동한다. 따라서 밸런스 밴드의 오프셋의 높이와 intrinsic층의 두께 조절을 통해 터널링 특성과 투과성을 높여야 한다.

i-a-SiO_x층의 두께를 수 nm로 증가시킬수록 패시베이션층에서의 투과도를 증가시키며 라이프타임과 개방전압이 증가되는 것을 볼 수 있다. 하지만 패시베이션층 두께에 있어서 두꺼워질수록 투과도가 감소하며 과도한 OH 전구체에 의한 미세 공극 구조의 증가로 개방전압과 라이프타임의 감소를 초래한다 [26]. 또한 두껍게 intrinsic층



- * E_V : Valence band offset
- * $e\phi$: c-Si band bending
- * D_{it} : Interface defect density
- * T/TE : Tunneling effect, thermionic emission

Fig. 4. The band offset on a-SiO_x:H/c-Si structure [24,25].

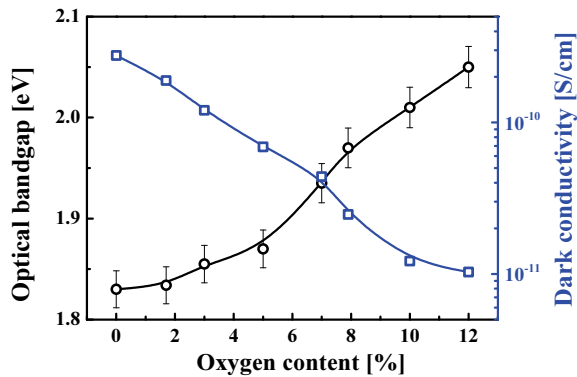


Fig. 5. Relation between dark conductivity and optical band gap according to oxygen content [28].

을 형성할수록 과도한 자유 수소 원자가 film에서의 에칭을 하며 OH 분자의 영향으로 패시베이션 film에서의 수소 원자를 가져가(robbling) Si-O-SiH_x 구조를 만드는데 이는 수소가 포함되어 있는 film과 패시베이션의 성능 저하를 가져온다 [27].

그림 5를 통해 산소의 농도에 따라 dark conductivity와 온도와 압력에 따른 경향을 보았고 높은 산소의 농도를 가질수록 밴드갭이 커지며 전도성에서의 특성이 낮아지는 경향을 보인다.

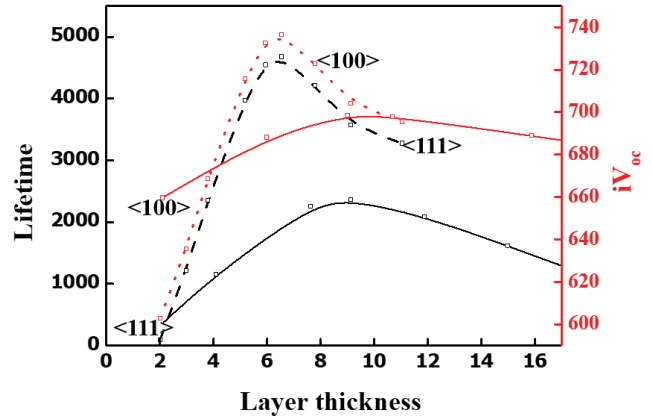


Fig. 6. The relationship between lifetime and implied voltage according to the thickness [29].

$$\sigma_d = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_c - E_f}{kT}\right) \quad (4)$$

패시베이션 a-SiO_x의 두께에 따른 라이프타임과 개방전압의 관계는 다음과 같이 나타내었다 (그림 6). 일정 두께까지 lifetime은 증가하는 추세를 보이며 산소의 농도가 높아질수록 본딩에 대한 결함이 발생함으로 개방전압과 lifetime 모두 감소하게 된다 [9].

4. 결론

a-SiO_x:H 형성 시 산소와 수소의 비율에 따라 두께와 본딩 형태가 변하였으며 투과도와와의 상관 관계를 통해 개방전압과 라이프타임에 영향을 미친다는 것을 확인하였다. n형 c-Si absorber에서 생성된 정공이 i-a-SiO_x층을 열 이온 방출 또는 터널링 호핑(hopping)을 통해 전면 contact로 이동한다. 따라서 밴드갭을 넓히는 것과 동시에 밸런스 밴드의 오프셋과 두께 조절을 통해 터널링 특성과 투과성을 높여야 한다. 본 논문은 기존 HIT 구조에서의 intrinsic층에 대한 결함을 완화하고자 밴드갭이 큰 a-SiO_x:H를 적용하여 특성을 비교하여 보았으며 산소와 수소에 따른 전기적 특성을 보았다. 밴드갭이 큰 물질을 사용함으로 parastic absorption과 에픽택셀 성장에 대한 결함의 완화를 SRV 통해 알 수 있었다.

감사의 글

This work was supported by the Korea Institute of Energy Technology Evaluation and Planning (KETEP) grant funded by the Korean government (MOTIE) (grant number 20203030010310).

REFERENCES

- [1] M. A. Green, Y. Hishikawa, E. D. Dunlop, D. H. Levi, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, and A.W.Y. Ho-Baillie, *Prog. Photovoltaics*, **27**, 3 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1002/pip.3102>]
- [2] S. Y. Herasimenka, W. J. Dauksher, and S. G. Bowden, *Appl. Phys. Lett.*, **103**, 053511 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4817723>]
- [3] J. I. Pankove and M. L. Tarng, *Appl. Phys. Lett.*, **34**, 156 (1979). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.90711>]
- [4] S. De Wolf, C. Ballif, and M. Kondo, *Phys. Rev. B*, **85**, 113302 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.113302>]
- [5] M. Tanaka, M. Taguchi, T. Matsuyama, T. Sawada, S. Tsuda, S. Nakano, H. Hanafusa, and Y. Kuwano, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, 3518 (1992). [DOI: <https://doi.org/10.1143/JJAP.31.3518>]
- [6] H. Fujiwara and M. Kondo, *J. Appl. Phys.*, **101**, 054516 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2559975>]
- [7] S. De Wolf and M. Kondo, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 042111 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2432297>]
- [8] D. Pysch, C. Meinhard, N. P. Harder, M. Hermle, and S. W. Glunz, *J. Appl. Phys.*, **110**, 094516 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3650255>]
- [9] H. W. Du, J. Yang, Y. Li, M. Gao, S. M. Chen, Z. S. Yu, F. Xu, and Z. Q. Ma, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **48**, 355101 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1088/0022-3727/48/35/355101>]
- [10] K. Ohdaira, T. Oikawa, K. Higashimine, and H. Matsumura, *Curr. Appl. Phys.*, **16**, 1026 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cap.2016.06.001>]
- [11] K. Ding, U. Aeberhard, F. Ginger, and U. Rau, *J. Appl. Phys.*, **113**, 134501 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4798603>]
- [12] D.A.P. Bulla and N. I. Morimoto, *Thin Solid Films*, **334**, 60 (1998). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(98\)01117-1](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(98)01117-1)]
- [13] D. Hiller, R. Zierold, J. Bachmann, M. Alexe, Y. Yang, J. W. Gerlach, A. Stesmans, M. Jivanescu, U. Müller, J. Vogt, H. Hilmer, P. Löper, M. Künle, F. Munnik, K. Nielsch, and M. Zacharias, *J. Appl. Phys.*, **107**, 064314 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3327430>]
- [14] Y. Du, X. Du, and S. M. George, *Thin Solid Films*, **491**, 43 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.05.051>]
- [15] S. J. Won, J. R. Kim, S. Suh, N. I. Lee, C. S. Hwang, and H. J. Kim, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **3**, 1633 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1021/am200176j>]
- [16] D. Choi, B. K. Kim, K. B. Chung, and J. S. Park, *Mater. Res. Bull.*, **47**, 3004 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.04.093>]
- [17] K. Pfeiffer, S. Shestaeva, A. Bingel, P. Munzert, U. Schulz, N. Kaiser, A. Tünnermann, and A. Szeghalmi, *Optical Systems Design 2015: Advances in Optical Thin Films V*, **9627**, 96270Q (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1117/12.2191283>]
- [18] A. Mallikarjunan, H. Chandra, M. Xiao, X. Lei, R. M. Pearlstein, H. R. Bowen, M. L. O'Neill, A. Derecskei-Kovacs, and B. Han, *J. Vac. Sci. Technol., A*, **33**, 01A137 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1116/1.4903275>]
- [19] G. Dingemans, C.A.A. van Helvoirt, D. Pierreux, W. Keuning, and W.M.M. Kessels, *J. Electrochem. Soc.*, **159**, H277 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1149/2.067203jes>]
- [20] S. E. Potts, H. B. Profijt, R. Roelofs, and W.M.M. Kessels, *Chem. Vap. Deposition*, **19**, 125 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1002/cvde.201207033>]
- [21] L. Martini, L. Serenelli, F. Menchini, M. Izzì, and M. Tucci, *Prog. Photovoltaics: Process. Res. Appl.*, **28**, 307 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1002/pip.3241>]
- [22] M. Liebhaber, M. Mews, T. F. Schulze, L. Korte, B. Rech, and K. Lips, *Appl. Phys. Lett.*, **106**, 031601 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4906195>]
- [23] A. O. Zamchiy, E. A. Baranov, I. E. Merkulova, S. Y. Khmel, E. A. Mazimovskiy, *J. Non-Cryst. Solids*, **518**, 43 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.05.015>]
- [24] R. S. Bonilla, B. Hoex, P. Hamer, and P. R. Wilshaw, *Phys. Status Solidi A*, **214**, 1700293 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1002/pssa.201700293>]
- [25] T. G. Allen, J. Bullock, X. Yang, A. Javey, and S. De Wolf, *Nat. Energy*, **4**, 914 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1038/s41560-019-0463-6>]
- [26] E. Hall, *Master Thesis, Synthesis and Characterisation of PEDOT:PSS/Silicon Interfaces for Use in Low Cost, High Efficiency Solar Cells*, p. 1-103, UiO: Department of Chemistry University of Oslo, Oslo (2020). [<https://www.duo.uio.no/handle/10852/79671>]
- [27] Martin Lutz Liebhaber, *Silicon Heterojunction Solar Cells: From Conventional Concepts to a Singlet Fission Multi-exciton Generating Hybrid Approach*, refubium.fu-berlin.de/handle/fub188/4394 (2017).
- [28] S. Wang, V. Smirnov, T. Chen, B. Holländer, X. Zhang, S. Xiong, Y. Zhao, and F. Finger, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **54**, 011401 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.7567/JJAP.54.011401>]
- [29] J. F. Chen, S. S. Zhao, L. L. Yan, H. Z. Ren, C. Han, D. K. Zhang, C. C. Wei, G. C. Wang, G. F. Hou, Y. Zhao, and X. D. Zhang, *Chin. Phys. B*, **29**, 038801 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1088/1674-1056/ab6c47>]