

# Atoomlaagdepositie voor het verbeteren van het rendement van silicium zonnecellen

**Citation for published version (APA):**

van Delft, J. A., Dingemans, G., & Kessels, W. M. M. (2010). Atoomlaagdepositie voor het verbeteren van het rendement van silicium zonnecellen. *Novac Blad*, 48(2), 6-9.

**Document status and date:**

Gepubliceerd: 01/01/2010

**Document Version:**

Uitgevers PDF, ook bekend als Version of Record

**Please check the document version of this publication:**

- A submitted manuscript is the version of the article upon submission and before peer-review. There can be important differences between the submitted version and the official published version of record. People interested in the research are advised to contact the author for the final version of the publication, or visit the DOI to the publisher's website.
- The final author version and the galley proof are versions of the publication after peer review.
- The final published version features the final layout of the paper including the volume, issue and page numbers.

[Link to publication](#)

**General rights**

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal.

If the publication is distributed under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license above, please follow below link for the End User Agreement:

[www.tue.nl/taverne](http://www.tue.nl/taverne)

**Take down policy**

If you believe that this document breaches copyright please contact us at:

[openaccess@tue.nl](mailto:openaccess@tue.nl)

providing details and we will investigate your claim.

# Atoomlaagdepositie voor het verbeteren van het rendement van silicium zonnecellen

Jan-Pieter van Delft, Gijs Dingemans en Erwin Kessels, Faculteit Technische Natuurkunde, Technische Universiteit Eindhoven

Toepassing van  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aangebracht met atoomlaagdepositie leidt tot uitstekende oppervlaktepassivatie van c-Si. Zo verbeterde het rendement van een n-type zonnecel met 1% absoluut na toepassing van een ultradunne  $\text{Al}_2\text{O}_3$  laagje op de p-type emitter.

Het verhogen van het rendement van zonnecellen is een speerpunt in het vaak multidisciplinaire onderzoek naar zonne-energie binnen bedrijven, instituten en universiteiten. Wat voor een buitenstaander een relatief kleine rendementsverbetering lijkt, kan in de praktijk een significante vermindering van de kostprijs van zonnestroom betekenen en daarmee de concurrentiepositie van duurzame energie sterk verbeteren.

Om het rendement van de "eerste generatie" kristallijn silicium (c-Si) zonnecellen (85% marktaandeel) significant te verbeteren, zijn nieuwe productietechnieken en nieuwe functionele materialen onmisbaar. Een recente ontwikkeling die dit onderschrijft is de introductie van een relatief nieuwe technologie: "atoomlaagdepositie" (Atomic Layer Deposition, ALD), die gebruikt kan worden bij de vervaardiging van zonnecellen.

ALD is een depositiemethode voor het aanbrengen van ultradunne laagjes materiaal. De methode wordt sinds kort gebruikt in de halfgeleiderindustrie om de continue schaalverkleining van chips mogelijk te maken. ALD onderscheidt zich van andere depositiemethoden door de hoge kwaliteit van het aangebrachte materiaal, de goede uniformiteit over grote oppervlakten, en een ongeëvenaarde bedekking van extreem kleine driedimensionale structuren. Door deze unieke eigenschappen speelt ALD ook een belangrijke rol in de nanotechnologie.

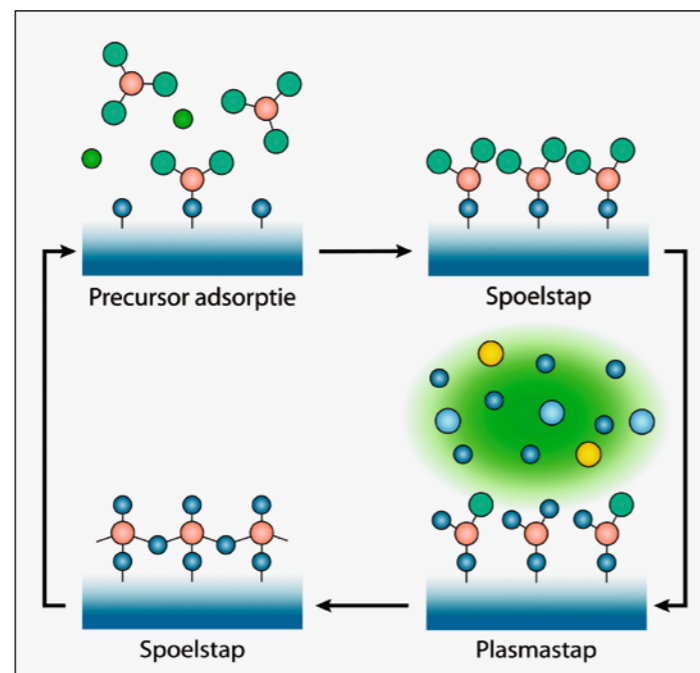
Hoewel er op het gebied van zonnecellen verscheidene toepassingen zijn voor ALD, vindt er pas sinds kort onderzoek plaats naar de toepassing van ALD voor eerste generatie c-Si zonnecellen. Onze onderzoeksgroep aan de Technische Universiteit Eindhoven (TU/e) heeft in samenwerking met het Duitse Fraunhofer instituut voor zonnecel-

veelbelovende resultaat laat dus duidelijk de voordelen zien van het gebruik van alternatieve technieken en nieuwe materialen in de ontwikkeling van zonnecellen.

## Atoomlaagdepositie

De ALD methode is gebaseerd op zelflimiterende oppervlaktereacties. Deze oppervlaktereacties vinden plaats door het afwisselend blootstellen van het substraatoppervlak aan verschillende precursorgassen in een vacuumkamer (zie Figuur 1).

In zo'n oppervlaktereactie reageert een precursormolecuul met een oppervlaktegroep en als reactieproducten ontstaan een vluchtig molecuul, dat van het oppervlak desorbeert, en een nieuwe oppervlaktegroep dat niet reageert met de aanwezige precursormoleculen. Vervolgens worden de precursormoleculen afgepompt en wordt het oppervlak blootgesteld aan een tweede precursorgas. De precursormoleculen van dit gas reageren met de nieuwe oppervlak-



Figuur 1: Schematische weergave van een cyclus van het plasma-geassisteerde atoomlaagdepositie (ALD) proces van  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . De precursor is  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$  en het plasmagas is  $\text{O}_2$ . Een ALD cyclus levert typisch een dikte van 0,1 nm  $\text{Al}_2\text{O}_3$  op en kan worden herhaald totdat de gewenste dikte van de laag bereikt is.

tegroepen, deponeren daarbij een tweede laagelement en herstellen de oorspronkelijke oppervlaktegroepen. Deze combinatie van reacties vormt een ALD-cyclus waarbij per cyclus een (sub)atomaire laag van een dunne-film gedeponerd wordt. Typisch wordt er 0,5 Å tot 1,0 Å per cyclus gedeponerd. De gewenste dikte van de dunne-film kan vervolgens bereikt worden door een aantal cycli achter elkaar uit te voeren.

In tegenstelling tot het conventionele chemisch opdammen (Chemical Vapour Deposition, CVD) is de depositiesnelheid bij ALD niet evenredig met de flux van precursormoleculen naar het oppervlak. Dit heeft als gevolg dat er per cyclus overal op het oppervlak eenzelfde hoeveelheid materiaal wordt gedeponerd, tenminste als de flux voldoende hoog is. Dit maakt de bedekking van extreem kleine driedimensionale structuren met hoge aspect verhoudingen voortreffelijk. Andere voordelen van ALD zijn bijvoorbeeld de uitstekende uniformiteit voor grote oppervlakken, de relatief lage substraattemperaturen die gebruikt kunnen worden (typisch 100-350°C), en het feit dat de methode uitermate geschikt is om multi-laagstructuren aan te brengen.

Een veel gebruikt en goed begrepen ALD proces is dat van  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en wordt meestal uitgevoerd door gebruik te maken van trimethylaluminium ( $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ ) of TMA dat dient als bron voor het aluminium, en water, ozon, of zuurstofradicalen als oxidant. Elke cyclus bestaat uit de injectie van TMA gevolgd door een spoelstap en vervolgens wordt het oppervlak blootgesteld aan een oxidant gevolgd door wederom een spoelstap. Afhankelijk van de depositietemperatuur en de keuze van de oxidant wordt er in elke cyclus typisch 0,9 Å tot 1,2 Å  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gedeponerd.

De keuze van de oxidant tijdens het ALD proces hangt af van de beoogde toepassing. In het algemeen zijn zuurstofradicalen, geproduceerd door een plasmabron, reactiever dan water. De reactiviteit van water is sterk afhankelijk van de substraattemperatuur, terwijl bij het gebruik van een plasma de reactieve deeltjes door het plasma geleverd worden en de temperatuurafhankelijkheid dus kleiner is. Bovendien kan deze extra reactiviteit tot een hogere materiaalkwaliteit leiden die minder verontreinigingen bevat. Een ander voordeel is dat een zuurstof plasma snel aan en uit te zetten is hetgeen kortere cyclus-tijden mogelijk maakt. In het geval van water als oxidant is het afpompen

van het water veelal een beperkende stap, vooral bij hogere temperaturen.

Omdat ALD een proces is dat wordt uitgevoerd onder vacuüm condities is het gemakkelijk te combineren met andere depositieprocessen tijdens zonnecelproductie zoals het veel gebruikte plasma-geassisteerde CVD (Plasma Enhanced CVD, PECVD). Echter voordat ALD echt kan worden toegepast voor de productie van zonnecellen zijn er nog een aantal belangrijke uitdagingen te overwinnen zoals het realiseren van een economisch haalbare productiedoorvoer gezien de betrekkelijke lage depositiesnelheid van ALD. Deze uitdagingen zullen nu verder worden besproken in relatie tot oppervlaktepassivatie.

## ALD in zonne-energie onderzoek

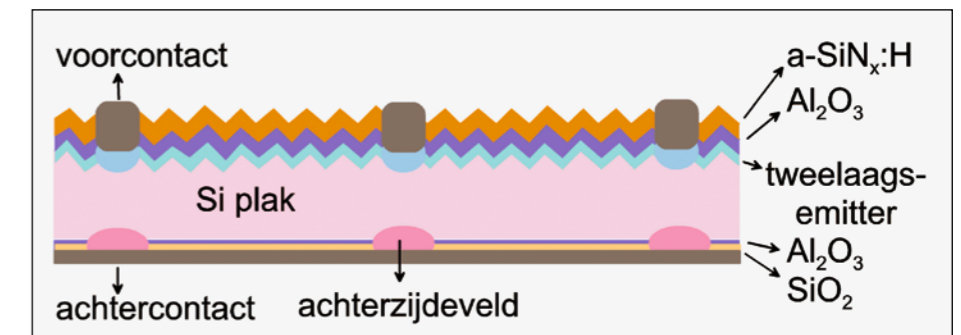
Het gebruik van ALD voor verschillende zonneceltoepassingen is niet nieuw en wordt al vanaf het begin van de jaren 90 onderzocht. Er zijn verschillende toepassingen van

zijde reflector. Door toevoeging van zwavel en magnesium wordt de ZnO laag uitermate geschikt als bufferlaag tussen de absorberende laag en vensterlaag van koper-indium-gallium-selenide (CIGS) zonnecellen [3]. Ook derde generatie kleurstofzonnecellen maken gebruik van ZnO, bijvoorbeeld als fotoanode in de vorm van grote oppervlakte nanobuizen. De ZnO nanobuizen worden gemaakt door de combinatie van een anodische aluminiumoxide (AAO) substraat en ALD [4].

Hoewel ALD slechts sinds kort wordt toegepast binnen de eerste generatie c-Si zonneceltechniek, lijkt deze toepassing op korte termijn toch een van de meest belovende zonneceltoepassingen te zijn. Dit zal nu verder in detail besproken worden.

## Recente doorbraken voor c-Si zonnecellen door ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$

Een van de grootste uitdagingen om het rendement van c-Si zonnecellen te verbeteren is het voorkomen van recombinatie van de la-



Figuur 2: Schematische weergave van een c-Si zonnecel met een  $\text{Al}_2\text{O}_3$  passivatielaag aan zowel de voor- als achterkant van de cel.

lagen gedeponerd met ALD bijvoorbeeld als absorberende laag, bufferlaag, grensvaklaag, transparante voorcontacten, fotoanodes, en zoals geïllustreerd in Figuur 2, meest recentelijk als oppervlaktepassivatielaag [2].

Bijvoorbeeld zinkoxide (ZnO) is een transparant geleidende oxide (Transparent Conducting Oxide, TCO) en wordt meestal gedeponerd door gebruik te maken van diethylzink (DEZ) en water. Door toevoeging van aluminium kan de geleiding worden verbeterd, en gecombineerd met de hoge transparantie van ZnO maakt de combinatie van deze materialen, ZnO:Al, een interessant alternatief voor indium tin oxide (ITO).

ZnO wordt over het algemeen toegepast in tweede generatie dunne-film zonnecellen bijvoorbeeld als voorcontact of als achter-

dragers (elektronen en gaten) die door invallend zonlicht in het silicium worden gecreëerd. Een van de problemen is dat de ladingsdragers vroeg of laat een oppervlak of grensvak bereiken waar ze door aanwezigheid van defecten gemakkelijk kunnen recombineren. Om dit te voorkomen kan het c-Si oppervlak worden gepassiveerd door het aanbrengen van een dunne laag siliciumdioxide of siliciumnitride.

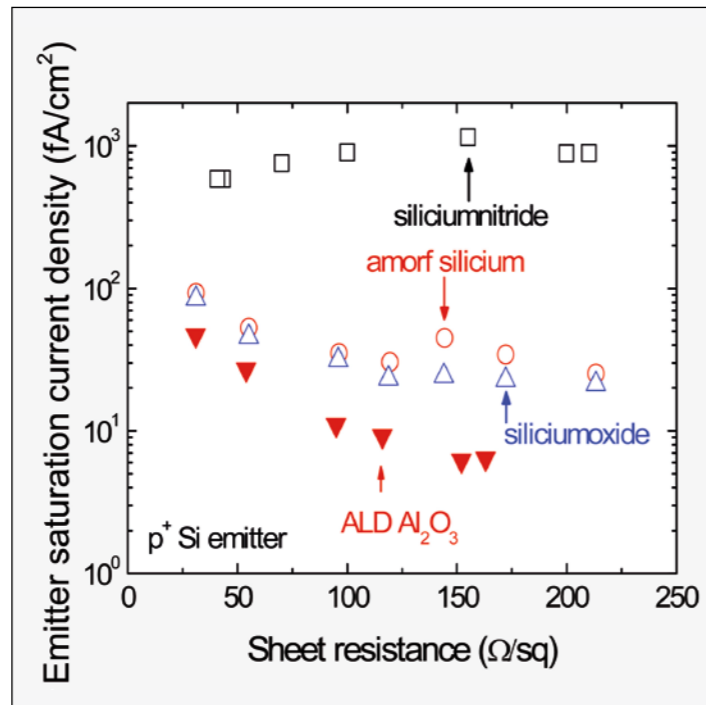
Siliciumdioxide ( $\text{SiO}_2$ ) wordt normaal gesproken thermisch gegroeid, d.w.z. tijdens een hoge temperatuurstep van ~1000°C, en wordt vervolgens ook thermisch nabehandeld om te zorgen voor een hoge kwaliteit grensvak met een lage defectendichtheid. Hoewel de toepassing voor hoogefficiënte c-Si zonnecellen op laboratoriumniveau succesvol is, is de toepassing in de industrie

echter gelimiteerd door de hoge temperatuur die nodig is om  $\text{SiO}_2$  thermisch te groeien. Naast praktische nadelen zoals een beperkte productiedoorvoer en hoge energiekosten leidt zo'n proces op hoge temperaturen vooral ook tot degradatie van de kwaliteit van het silicium.

Siliciumnitride ( $\text{a-SiN}_x\text{:H}$ ) is tot nu toe de meeste gebruikte passivatielaag in industriële zonnecellen en wordt typisch gedeponeerd door middel van PECVD.  $\text{a-SiN}_x\text{:H}$  zorgt voor erg goede oppervlaktepassivatie als gevolg van een elektrisch veld dat wordt veroorzaakt door de aanwezigheid van positieve lading in het materiaal met een typische dichtheid van  $10^{12}\text{cm}^{-2}$ . De passivatie als gevolg van een elektrisch veld onder het silicium oppervlak wordt ook wel veld-effect passivatie genoemd en deze toepassing is vooral te gebruiken voor zonnecellen met een hooggedoteerde  $n$ -type  $c$ -Si emitter. In dit geval wordt de recombinatie van ladingsdragers verminderd doordat de minderheidsladingsdragers (gaten) worden afgestoten van het oppervlak.

In tegenstelling tot  $\text{a-SiN}_x\text{:H}$  is de polariteit van de lading die aanwezig is in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  negatief. Onlangs heeft onze onderzoeksgroep en onderzoekers van IMEC laten zien dat ultradunne ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$  lagen (5-30nm) voor uitstekende passivatie zorgen voor zowel lage-resistiviteit  $n$ -type als  $p$ -type silicium als na de depositie een thermische nabehandeling op ongeveer  $400^\circ\text{C}$  wordt uitgevoerd [5,6,7]. De uitstekende oppervlaktepassivatie van  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , welke beter is dan enig ander passivatielaag (zie Figuur 3), kan worden verklaard door de combinatie van een voldoende lage defectendichtheid en een erg hoge dichtheid van de negatieve lading ( $\sim 10^{13}\text{cm}^{-2}$ ). De lading bevindt zich op het grensvlak van  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en het onderliggende siliciumsubstraat [8]. Door het verschil in polariteit tussen de aanwezige ladingen van  $\text{a-SiN}_x\text{:H}$  en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  is  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ook uitstekend geschikt als passivatielaag voor hooggedoteerde  $p$ -type  $c$ -Si emitters.

De uitstekende passivatie van laaggedoteerd  $p$ -type silicium door  $\text{Al}_2\text{O}_3$  is voor het eerst aangetoond in samenwerking met onderzoekers van het Duitse instituut voor zonne-energie onderzoek in Hameln/Emmerthal (ISFH). Door het toepassen van ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$  en lagenstructuren opgebouwd uit ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$ /PECVD- $\text{SiO}_2$  aan de achterzijde van een PERC (Passivated Emitter and Rear Cell) zonnecel werd een energieomzettingsrendement van 20.6% en een recombinatiesnel-



Figuur 3: De gemeten verzadigingsstroomdichtheid van B-gedoteerd ( $p$ -type Si) emitters als functie van de viervlaksweerstand van de emitter. De oppervlakten van thermisch gegroeide  $\text{SiO}_2$ , PECVD- $\text{a-SiN}_x\text{:H}$ , PECVD- $\text{a-Si}$  en plasma-geassisteerde ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$  zijn gepassiveerd door een thermische nabehandeling. Een lagere verzadigingsstroomdichtheid betekent een betere passivatie van het oppervlak.

heid aan het achteroppervlak van  $70\text{cm/s}$  gerapporteerd [9]. Ter vergelijking, voor een zonnecel met thermisch gegroeid  $\text{SiO}_2$  als passivatielaag waren de maximaal haalbare waarden 20.5% en  $90\text{cm/s}$ . Ook was er geen aparte thermische nabehandeling nodig omdat de zonnecellen tijdens de fabricatie al een thermische behandeling ondergaan die voldoende bleek te zijn om uitstekende passivatie te verkrijgen. Bovendien werd bevestigd dat de zonnecel met de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oppervlaktepassivatielaag geen last heeft van het zogenaamde parasitaire shunt effect. Dit laatste gebeurt bijvoorbeeld als  $\text{a-SiN}_x\text{:H}$  wordt toegepast op het achteroppervlak van metaalcontacten [10]. De reden dat dit bij  $\text{Al}_2\text{O}_3$  niet gebeurt is dat de hoge negatieve ladingsdichtheid in het  $\text{Al}_2\text{O}_3$  een accumulatielaag onder het achteroppervlak van het  $c$ -Si induceert in plaats van een inversielaag.

De aanwezigheid van een hoge dichtheid van negatieve lading maakt  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ook een uitstekende kandidaat voor de passivatie van hooggedoteerd  $p$ -type silicium. Dit laatste is vooral belangrijk voor  $n$ -type zonnecellen die economisch gezien een enorme potentie hebben maar waar de passivatie van de  $p$ -type emitters (gedoteerd met de elementen B of Al) een grote uitdaging blijkt te zijn. De passivatie van hooggedoteerd  $p$ -type silicium vereist een hoge dichtheid van negatieve

lading in plaats van positieve lading. Aan de TU/e hebben we experimenteel aangetoond dat de oppervlakterecombinatiesnelheid op hooggedoteerd  $p$ -type silicium met  $\text{Al}_2\text{O}_3$  veel lager is dan met thermisch gegroeid  $\text{SiO}_2$ , PECVD- $\text{a-SiN}_x\text{:H}$  en amorf silicium (zie Figuur 3) [11].

Onlangs is aangetoond dat de uitstekende oppervlaktepassivatie ook op volledige zonnecellen verkregen kan worden. In een samenwerking met het Duitse Fraunhofer ISE instituut hebben we  $p$ -type emitters van  $n$ -type PERL zonnecellen gepassiveerd met  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en de zonnecellen leverden een rendement op van 23.2% [1]. Het  $\text{Al}_2\text{O}_3$  werd door middel van plasma-geassisteerde ALD gedeponeerd en de oppervlaktepassivatie bleek uitstekend te zijn [11,12].

Het blijkt dat zowel thermisch als plasma-geassisteerde ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$  uitstekend geschikt is als oppervlaktepassivatielaag [13]. Dit resultaat is verkregen in verschillende ALD reactoren, onder andere in de OpAL™ reactor van Oxford Instruments (zie Figuur 4). Hoewel in thermisch ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$  minder negatieve lading aanwezig is – en zorgt dus voor een minder goede veld-effect passivatie – zorgt het materiaal wel voor een betere chemische passivatie in vergelijking met plasma-geassisteerde ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Uiteinde-

lijk wordt voor zowel thermisch als plasma-geassisteerde ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$  op  $p$ -type  $c$ -Si een enorm lange levensduur van de ladingsdragers gemeten [13]. Deze resultaten laten duidelijk de potentie zien van ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$  toegepast op  $c$ -Si zonnecellen. Naast de aanwezigheid van een hoge negatieve ladingsdichtheid en de lage defectendichtheid aan het grensvlak, zijn de voordelen van ALD en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dat er geen absorptie is in het zichtbare gedeelte van het zonnenspectrum ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  heeft een bandafstand van  $\sim 8.8\text{eV}$ ) en dat het  $\text{Al}_2\text{O}_3$  een hoge UV stabiliteit heeft. Ook het feit dat ultradunne lagen te gebruiken zijn bij een lage proces temperatuur (om te voorkomen dat de bulk levensduur van  $c$ -Si achteruitgaat), de depositiecondities goed zijn (bijna geen oppervlakteschade door energetische ionen), en uitstekende uniformiteit op grote oppervlakken verkregen wordt maakt het proces zeer aantrekkelijk.

### Opschaling van het ALD proces

Uit het bovenstaande blijkt dat door de unieke eigenschappen, ALD een erg interessante depositiemethode is voor de zonnecelindustrie. Vooral de toepassing van ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$  als oppervlaktepassivatielaag van  $c$ -Si zon-

cellen is veelbelovend omdat deze 85% van de zonnecelmarkt voor hun rekening nemen. Echter, gezien de betrekkelijke lage depositiesnelheid zal eerst een productie-doorvoer gerealiseerd moeten worden van minstens 2000 wafers per uur voordat ALD kan worden geïmplementeerd in toekomstige productielijnen. Onlangs hebben Levitech (spin-off van ASM International) en TNO ieder afzonderlijk het initiatief genomen om te voldoen aan deze wens. Beide bedrijven zijn op dit moment bezig met de ontwikkeling van een prototype ALD machine die een doorvoer mogelijk maakt van meer dan 2400 wafers per uur [14,15]. Hierna moeten de prototypes verder worden doorontwikkeld tot productiemachines voor de zonnecelindustrie. Door deze recente ontwikkelingen komt de introductie van ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$  voor oppervlaktepassivatie van commerciële  $c$ -Si zonnecellen een stapje dichterbij. De combinatie van ALD en zonnecellen hebben dus een veelbelovende toekomst.



Figuur 4: De Oxford Instruments OpAL™ reactor zoals gebruik voor de depositie van  $\text{Al}_2\text{O}_3$  door middel van zowel thermisch als plasma-geassisteerde ALD.

### References

- [1] J. Benick, B. Hoex, M.C.M. van de Sanden, W.M.M. Kessels, O. Schultz, and S. Glunz, *Appl. Phys. Lett.* 92, 253504 (2008)
- [2] W.M.M. Kessels, B. Hoex, and M.C.M. van de Sanden, *Proceedings of the 33rd IEEE Photovoltaics Specialists Conference, San Diego, U.S.A.* (2008)
- [3] U. Malm, J. Malmström, C. Platzer-Björkman, L. Stolt, *Thin Solid Films* 480, 208 (2005)
- [4] A.B.F. Martinson, J.W. Elam, J.T. Hupp, and M.J. Pellin, *Nano Lett.* 7, 2183 (2007)
- [5] G. Agostinelli, A. Delabie, P. Vitanov, Z. Alexieva, H.F.W. Dekkers, S. de Wolf, and G. Beaucharne, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 90, 3438 (2006)
- [6] B. Hoex, S.B.S. Heil, E. Langereis, M.C.M. van de Sanden, and W.M.M. Kessels, *Appl. Phys. Lett.* 89, 042112 (2006)
- [7] B. Hoex, J. Schmidt and P. Pohl, M.C.M. van de Sanden, and W.M.M. Kessels, *J. Appl. Phys.* 104, 044903 (2008)
- [8] B. Hoex, J.J.H. Gielis, M.C.M. van de Sanden, and W.M.M. Kessels, *J. Appl. Phys.* 104, 113703 (2008)
- [9] J. Schmidt, A. Merkle, R. Brendel, B. Hoex, M.C.M. van de Sanden, and W.M.M. Kessels, *Prog. Photovoltaics* 16, 461 (2008)
- [10] S. Dauwe, L. Mittelstadt, A. Metz and R. Hezel, *Prog. Photovoltaics* 10, 271 (2002)
- [11] B. Hoex, J. Schmidt, R. Bock, P.P. Altermatt, M.C.M. van de Sanden, and W.M.M. Kessels, *Appl. Phys. Lett.* 91, 112107 (2007)
- [12] S.B.S. Heil, J.L. van Hemmen, C.J. Hodson, N. Singh, J.H. Klootwijk, F. Roozeboom, M.C.M. van de Sanden, and W.M.M. Kessels, *J. Vac. Sci. Technol. A* 25, 1357 (2007)
- [13] G. Dingemans, R. Seguin, P. Engelhart, M.C.M. van de Sanden, and W.M.M. Kessels, *Phys Status Solidi RRL*, 4, 10 (2010)
- [14] Website Levitech: <http://www.levitech.nl/>
- [15] Website TNO: <http://www.tno.nl/>