

Depositie van polykristallijn silicium voor dunne-film zonnecellen

Citation for published version (APA):

Macco, B., Sharma, K., Kessels, W. M. M., & Creatore, M. (2013). Depositie van polykristallijn silicium voor dunne-film zonnecellen. *Novac Blad*, 51(1), 6-11.

Document status and date:

Gepubliceerd: 01/01/2013

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

Take down policy

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

openaccess@tue.nl

providing details and we will investigate your claim.

Depositie van polykristallijn silicium voor dunne-film zonnecellen

In dit artikel beschrijven we de succesvolle depositie door middel van een expande- rend thermisch plasma (ETP) van polykristallijn silicium (poly-Si), een aantrekkelijk materiaal voor dunne-film zonnecellen. Door de optische emissie van het plasma te bestuderen hebben we een verband gelegd tussen de groeiradicalen in het plasma en de aangroei van de film. Daarnaast zijn er nieuwe inzichten verkregen in de kristalgroei met behulp van ellipsometrie en röntgendiffractie. Aangezien de kwaliteit van de kristallen in poly-Si de limiterende factor is voor de efficiëntie van de zonnecellen, is begrip van de kristalgroei uiterst belangrijk voor het verbeteren van poly-Si lagen. Dankzij het verkregen inzicht zijn we in staat om poly-Si lagen met aantrekkelijke eigenschappen op een zeer hoge snelheid te laten aangroeien, wat de toepasbaarheid van de ETP-techniek voor poly-Si depositie demonstreert.

Bart Macco, Kashish Sharma, Erwin Kessels, Adriana Creatore

b.macco@tue.nl, Faculteit Technische Natuurkunde, Technische Universiteit Eindhoven, postbus 513, 5600 MB Eindhoven

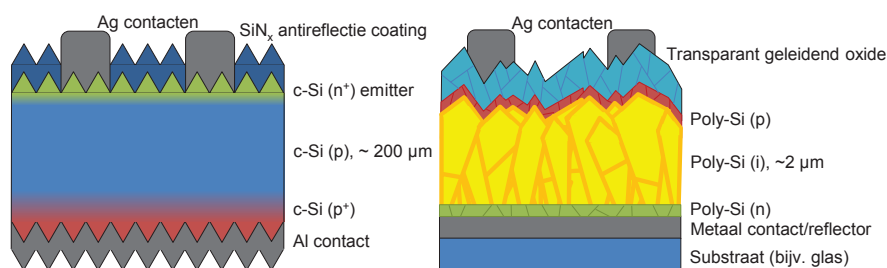
Het lichtabsorberende materiaal in de meeste zonnepanelen bestaat uit silicium, in de vorm van silicium plakken of zogeheten “wafers”. Deze wafers hebben uitstekende elektronische eigenschappen. Wafer-gebaseerde commerciële zonnecellen, schematisch weergegeven in figuur 1 (links), hebben typisch een efficiëntie van 18%. De uitstekende eigenschappen van silicium wafers gaan echter gepaard met hoge productiekosten: De productie van wafers is een energie-intensief proces en de minimum waferdikte is 100-200 μm , terwijl slechts 2 μm nodig is voor voldoende lichtabsorptie [1]. Een plasma-gedeponeerde dunne film

van ongeveer 2 μm polykristallijn silicium (poly-Si) is een potentieel goedkoper alternatief voor de dure silicium wafer, onder andere omdat er minder materiaal voor wordt gebruikt. De structuur van een typische poly-Si zonnecel is weergegeven in figuur 1 (rechts). Poly-Si heeft echter inferieure elektrische eigenschappen door een kleinere kristal- grootte ($\sim 1 \mu\text{m}$) en een hogere concentratie aan kristaldefecten dan wafer-gebaseerd silicium. Dit vertaalt zich in een lagere efficiëntie, rond de 11% voor de beste poly-Si zonnecellen [2]. Daarom is voor het verbeteren van poly-Si zonnecellen een goed begrip van de kristalgroei ver-

eist. Een andere beperking is de lage depositiesnelheid van minder dan 2 nm/s zoals verkregen met conventionele depositiesystemen, zoals parallelle-plaat plasmareactoren. Deze twee uitdagingen worden in dit artikel besproken aan de hand van poly-Si depositie door een expande- rend thermisch plasma (ETP).

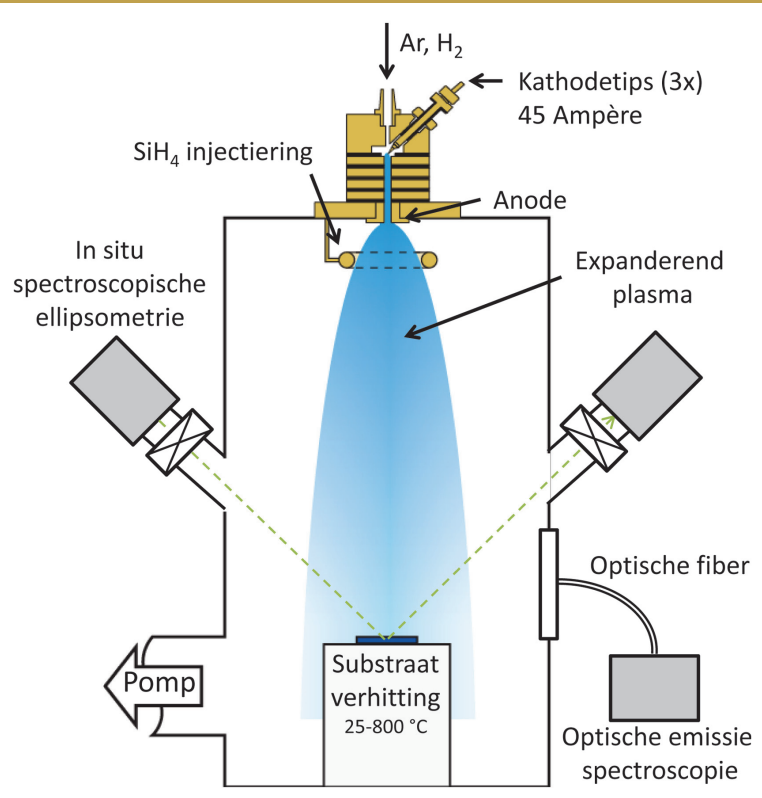
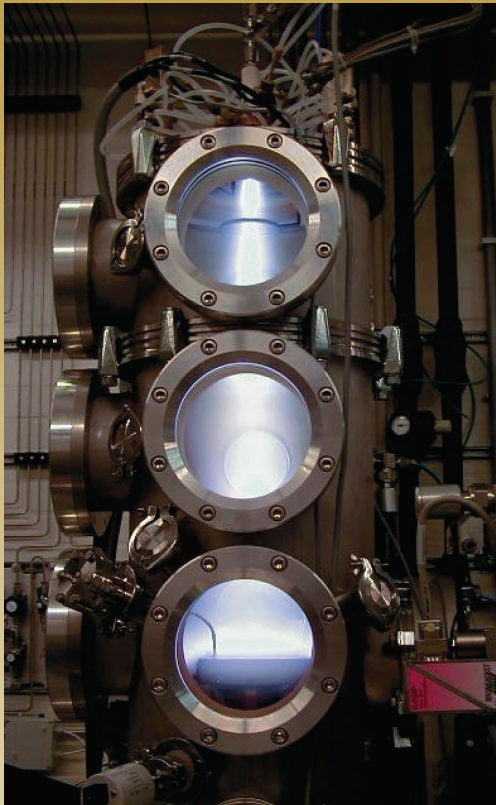
Depositie van polykristallijn silicium met een expanderend thermisch plasma

Het expanderend thermisch plasma is een depositiemethode, ontwikkeld aan de Technische Universiteit Eindhoven, die reeds succesvol is ingezet voor de depositie van verscheidene dunne lagen, waaronder amorf silicium [3], siliciumoxide [4], microkristallijn silicium [5], siliciumnitride [6] en aluminium- gedoteerd zinkoxide [7]. In het kader staat een technische beschrijving van de depositietechniek en de belangrijkste reacties in het plasma. Omdat ETP voor dit doeleinde niet eerder was ingezet, moesten er eerst experimentele condities gevonden worden die leiden tot depositie van polykristallijn silicium. Dit is, zoals



Figuur 1 Schematische weergaven van een standaard kristallijn silicium zonnecel (links) en een poly-Si zonnecel (rechts). De afbeeldingen zijn niet op schaal.

Experimentele details: Het expanderend thermisch plasma

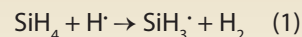


Figuur 2 Foto (links) en schematische weergave van de ETP-opstelling (rechts). Het plasma wordt bij hoge druk gecreëerd in een cascadeboog, van waaruit het plasma expandeert in een lage-drukdepositiekamer. Vensters in de opstelling maken het mogelijk om de plasma-emissie te bestuderen en de filmgroei in situ te monitoren met spectroscopische ellipsometrie.

De depositie van poly-Si is uitgevoerd in een zogeheten ETP-opstelling, hierboven weergegeven. De opstelling bestaat uit een plasmabron en een depositiekamer. Een cascadeboog dient als plasmabron, waarin een ontlading wordt gecreëerd tussen drie kathodetips en een anode met een gelijkstroom van typisch 45 A. Door de cascadeboog stromen argon en waterstofgas, wat leidt tot een relatief hoge druk in de cascadeboog van ongeveer 0,3 bar. De depositiekamer wordt door een Rootscompressor op een veel lagere druk gehouden van circa 0,15 mbar, wat leidt tot een supersonische expansie van het plasma naar de depositiekamer.

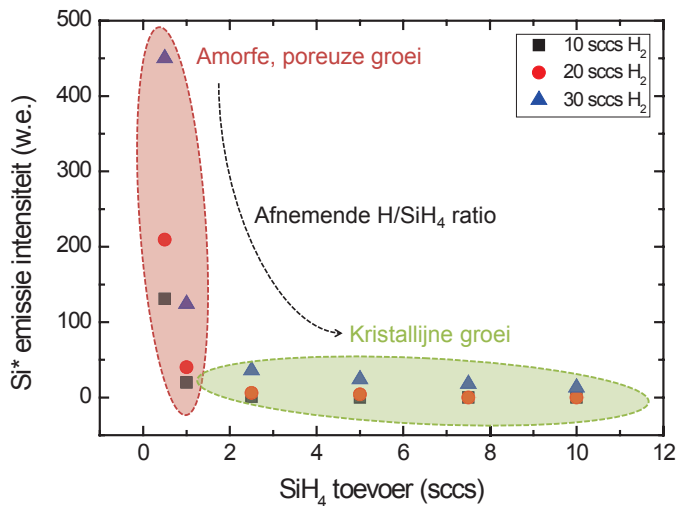
Voor het creëren van groeiradicalen wordt via een injectie silaangas (SiH_4) toegevoegd aan het expanderende plasma. Dit silaangas wordt gedissocieerd door reac-

tieve deeltjes, zoals argonionen en waterstofradicalen. In onze experimenten is atomair waterstof het belangrijkste reactieve deeltje, dat het silaan afbreekt via een waterstof-abstractie-reactie [8]:

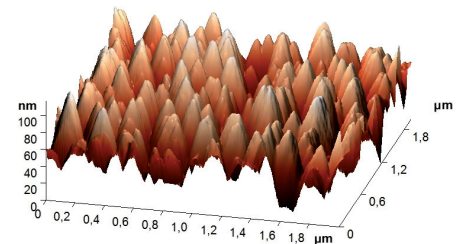


Wanneer er veel atomair waterstof per silaanmolecuul beschikbaar is, zal deze reactie herhaaldelijk plaatsvinden, wat leidt tot de vorming van de reactievere $\text{SiH}_2 \cdot$, $\text{SiH} \cdot$ en $\text{Si} \cdot$ radicalen.

De groeiradicalen in het plasma bereiken het substraat met hoge snelheid, waar depositie plaatsvindt. Door middel van Ohmse verhitting is de temperatuur van het substraat tijdens onze experimenten opgevoerd tot 800 °C.



Figuur 3 De emissie-intensiteit (willekeurige eenheden) van aangeslagen Si* radicalen behorende bij de elektronische overgang $4s^1P^0-3p^21S$ als functie van silaan- en waterstoftoevoer (standaard kubieke centimeter per seconde).

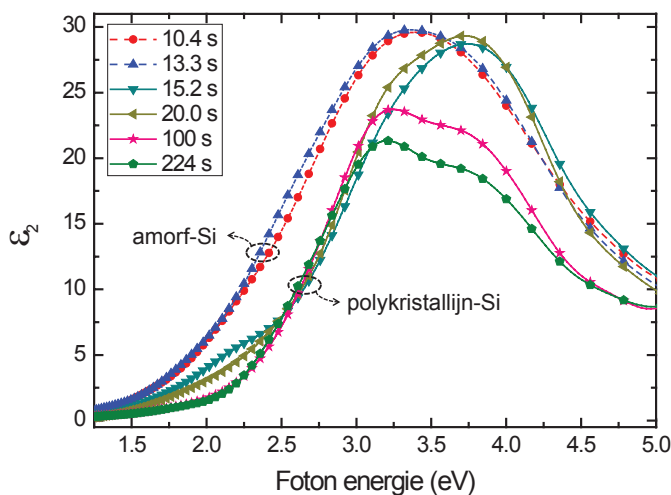


Figuur 4 Scan van het oppervlak van een poly-Si laag, verkregen met atoomkrachtmicroscopie. De hoge ruwheid van het oppervlak is duidelijk zichtbaar.

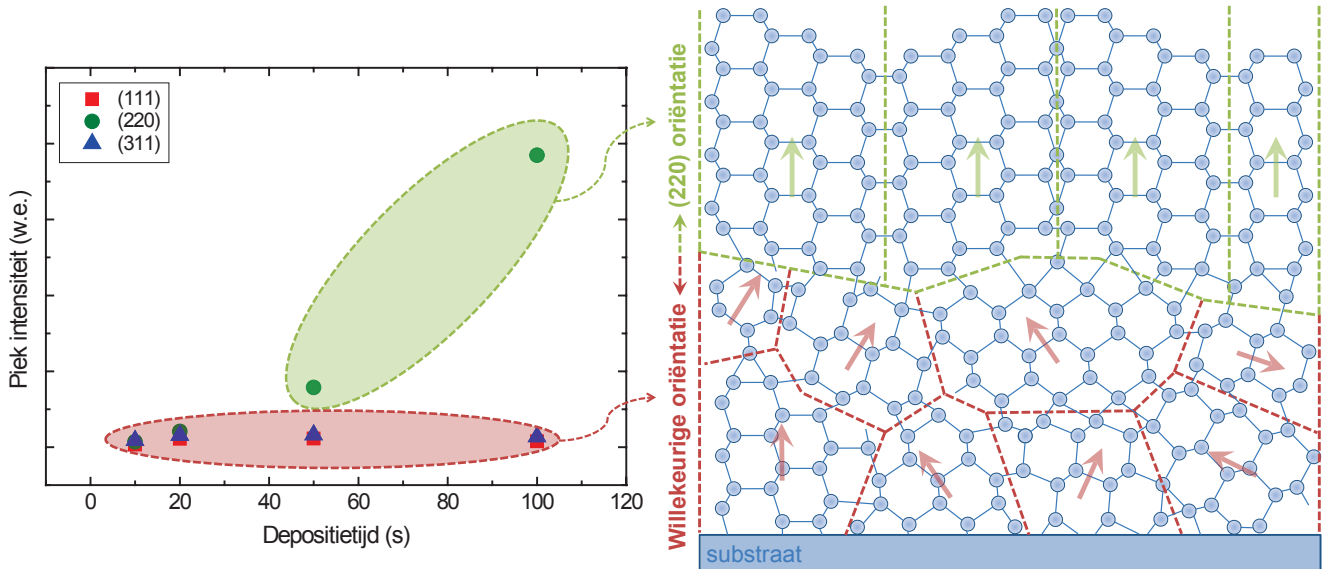
hieronder beschreven, bereikt door middel van het bestuderen van de reacties in het plasma en aan het groeioppervlak. Belangrijk om te weten is dat silaangas (SiH_4) in het reactieve plasma wordt afgebroken tot radicalen zoals SiH_3^* , SiH_2^* , etc. Deze radicalen leiden tot groei van de laag op het substraat door te reageren met het oppervlak. Welke vorm van silicium (amorf, microkristallijn of polykristallijn) op het substraat aangroeit is sterk afhankelijk van de oppervlaktereacties. Wanneer groeiradicalen zich bij het neerstrijken op het oppervlak meten binden is de groei zeer wanordelijk

(dat wil zeggen amorf). Als de groeiradicalen eerst diffunderen over het oppervlak kunnen ze energetisch gunstigere bindingslocaties vinden, hetgeen kristalgroei bevordert. De diffusie van radicalen op het oppervlak wordt bevordert door een hoge oppervlaktetemperatuur en door een relatief lage plakkans van de radicalen op het oppervlak. We probeerden experimentele condities te vinden waarbij silaan vooral afgebroken wordt tot SiH_3^* ; het radicaal met de laagste plakkans. Optische emissie spectroscopie (OES), waarbij het plasma bestudeerd wordt aan de hand van licht-

emissie vanuit het plasma, is gebruikt om de radicalen in het plasma te bestuderen. In figuur 3 is bijvoorbeeld de emissie-intensiteit van het zeer reactieve Si* radicaal geplot voor variërende gastoevoer van waterstof en silaan. Er is duidelijk te zien dat voor een SiH_4 toevoer kleiner dan 2 sccs (de eenheid sccs staat voor standaard kubieke centimeter per seconde) de emissie van de reactieve radicalen sterk toeneemt. Dit wordt verklaard doordat er bij lage silaantoevoer veel waterstofradicalen per silaanmolecuul aanwezig zijn, wat leidt tot repeterende waterstof-abstracterecties (reactie 1 in het kader). Deze condities, waarbij veel reactieve radicalen aanwezig zijn, leiden tot een amorse en/of poreuze groei. Voor een hogere silaantoevoer, waarbij reactieve radicalen minder aanwezig zijn, vindt er wél depositie van polykristallijn silicium plaats. Dit onderstreept het belang van de aard van de radicalen voor de filmgroei. De poly-Si lagen worden gedeponerd bij een depositietemperatuur van 800°C met een zeer hoge depositiesnelheid, tot wel 20 nm/s , een orde van grootte hoger dan met conventionele depositietechnieken. Bovendien laat atoomkrachtmicroscopie zien dat de lagen een hoge oppervlakteruwheid hebben, zoals weergegeven in figuur 4. Deze ruwheid zorgt voor ver-



Figuur 5 Verandering van de diëlektrische functie tijdens de depositie, welke een overgang van amorse (stippellijn) naar kristallijne (doorgetrokken lijn) groei laat zien. De depositie begint bij 0 s.



Figuur 6 (Links) Intensiteiten van de diffractiepieken voor toenemende depositietijd/laagdikte na correctie voor poederdiffractie. Het rode gebied correspondeert met willekeurig georiënteerde kristallen, het groene gebied met (220) kristallen. (Rechts) Schematische weergave van de kristalstructuur. De stippellijnen geven de kristalgrenzen aan en de pijlen de (220) richting van het betreffende kristal.

strooiing van licht aan het oppervlak, wat de optische padlengte van het licht verhoogt en dus bijdraagt aan een hoger rendement van de zonnecel.

Onderzoek naar de kristalgroei

Naast het succesvol groeien van poly-Si, is er ook fundamenteel inzicht verkregen in de groei van de kristallen door middel van röntgendiffractie en spectroscopische ellipsometrie. Spectroscopische ellipsometrie (SE) is een volledig optische techniek om, onder andere, de laagdikte en diëlektrische functie van de gedeponeerde laag te bepalen. De diëlektrische functie bevat informatie over de brekingsindex en de extinctiecoëfficiënt van het materiaal als functie van de golflengte van het licht.

In figuur 5 is de evolutie van het imaginaire deel van de diëlektrische functie tijdens het deponeren van de laag weergegeven als functie van de tijd. Tot ongeveer vijftien seconden na aanvang van de depositie heeft de diëlektrische functie een brede piek rond een energie van 3,4 eV, wat typisch is voor amorf silicium. Daarna verandert de diëlektri-

sche functie door de opkomst van twee pieken, corresponderend met de zogeheten E1 en E2 overgangen in (poly) kristallijn silicium [9]. De initiële groei is dus amorf met daarna een overgang naar polykristallijne groei. Merk op dat de indringdiepte van licht in het energiebereik van figuur 5 in de orde van enkele nanometers is, wat dus alleen informatie oplevert over het gebied dichtbij het groeioppervlak.

Met röntgendiffractie kan de oriëntatie van kristallen in de film bepaald worden, waarbij de oriëntatie wordt uitgedrukt in de Miller-indices (hkl). Röntgendiffractiemetingen zijn ex situ uitgevoerd op een serie poly-Si lagen met een toenemende depositietijd (en dus oplopende laagdikte). In figuur 6 (links) zijn de intensiteiten van de (111), (220) en (311) oriëntatie als functie van de depositietijd weergegeven.

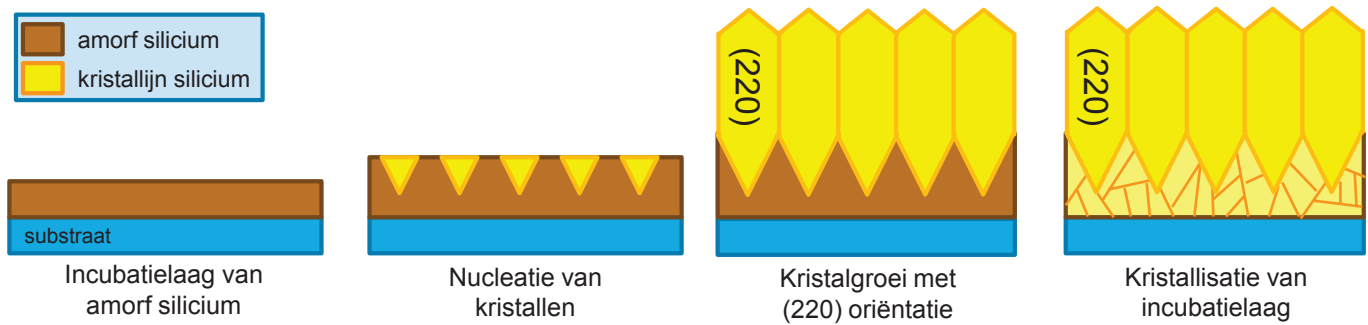
Voor depositietijden tot twintig seconden zijn de intensiteiten gelijk, wat aan geeft dat de kristaloriëntatie tot dan willekeurig is. Voor hogere depositietijden neemt de (220) intensiteit toe terwijl de intensiteiten van de andere oriëntaties

gelijk blijven, hetgeen suggereert dat er na 20 seconden alleen nog kristallen met de (220) oriëntatie groeien. In figuur 56 (rechts) is de kristalgroei schematisch weergegeven. De initiële kristallen hebben een willekeurige oriëntatie, aangegeven in het rood. Vervolgens groeien er kristallen met een sterk preferentiële (220) oriëntatie (groen) in een kolomstructuur [10].

Een paradox verklaard

Zoals de oplettende lezer misschien al heeft opgemerkt, lijken de data van de spectroscopische ellipsometrie en van de röntgendiffractie elkaar tegen te spreken. Volgens de SE-data is de filmgroei voor ongeveer de eerste 15 seconden amorf, terwijl röntgendiffractie laat zien dat de films al na 10 s kristallijn zijn, hetzij aanvankelijk met een willekeurige kristaloriëntatie.

Om deze paradox te verklaren hebben we een groeimodel voor ons poly-Si opgesteld, dat schematisch is weergegeven in figuur 7. Zoals gemeten met SE begint de groei amorf. Dit is de zogeheten incubatielaag. Na ongeveer 15 seconden groei



Figuur 7 Schematische weergave van de verschillende stappen in het voorgestelde groeimodel. Na een aanvankelijk amorf groei vindt er nucleatie plaats van kristallen, die groeien met een preferentiële (220) oriëntatie. Ook kristalliseert de initiële amorf laag door de hoge depositietemperatuur.

vindt er nucleatie van kristallen aan het groeioppervlak plaats, zoals we zien in de verandering van de diëlektrische functie. Deze kristallen groeien epitaxiaal met een preferentiële (220) oriëntatie. Het is echter aannemelijk dat het amorf silicium aan het grensvlak tijdens de depositie kristalliseert door de hoge depositietemperatuur van 800 °C. De amorf toestand is namelijk een metastabiele toestand, die door middel van thermische energie kan overgaan in de kristallijne toestand. Dit proces staat in het Engels bekend als *Solid Phase Crystallization*, kortweg SPC. Tijdens SPC ontstaan in het amorf silicium op willekeurige posities kristallen die vervolgens groeien totdat al het materiaal kristallijn is. Bovendien hebben deze kristallen een willekeurige kristaloriëntatie, wat strookt met de observatie van röntgendiffractie dat dunne films (ofwel het deel van de films dichtbij het grensvlak) een willekeurige kristaloriëntatie hebben.

Om dit groeimodel te verifiëren is een doorsnede van het sample bekeken met transmissie-elektronenmicroscopie (TEM), weergegeven in figuur 8. Links zijn de silicium wafer, de siliciumoxide-laag (aanwezig op de silicium wafer) en het gegroeide poly-Si duidelijk te zien. In de middelste scan is ingezoomd op het siliciumoxide/poly-Si grensvlak. Er is rond 120 nm dikte een overgang te zien (stippellijn), die overeenkomt met de overgang van amorf naar kristallijn materiaal na 15 seconden (depositiesnel-

heid is 8 nm/s). Verder inzoomend op het siliciumoxide/poly-Si grensvlak zijn er verscheidene kleine (< 30 nm) kristallen met variabele oriëntatie te onderscheiden, precies zoals verwacht na SPC van de incubatielaag. Deze TEM-resultaten bevestigen dus ons groeimodel.

De kolomvormige (220) kristallen zijn erg gunstig voor het transport van ladingdragers in een poly-Si zonnecel, aangezien de kristallen in de richting van het ladingtransport in de zonnecel groeien [10]. De kleine kristallen in de incubatielaag zullen daarentegen een negatieve invloed hebben door verhoogde recombinatie van ladingdragers aan de kristalgrenzen. Initiële experimenten hebben echter aangetoond dat de dikte van de incubatielaag te beïnvloeden is door de depositietemperatuur en de waterstof-flux, wat een mogelijke route biedt om dit probleem in te perken.

Conclusies

In dit werk is aangetoond dat het mogelijk is om met een expanderend thermisch plasma poly-Si te deponeren. Door het combineren van het begrip van reacties in het plasma en processen tijdens filmgroei was het mogelijk om experimentele condities te vinden die leiden tot polykristallijn silicium. Bovendien biedt de ETP-techniek een zeer hoge depositiesnelheid van maximaal 20 nm/s en hebben de films een hoge oppervlakterutheid.

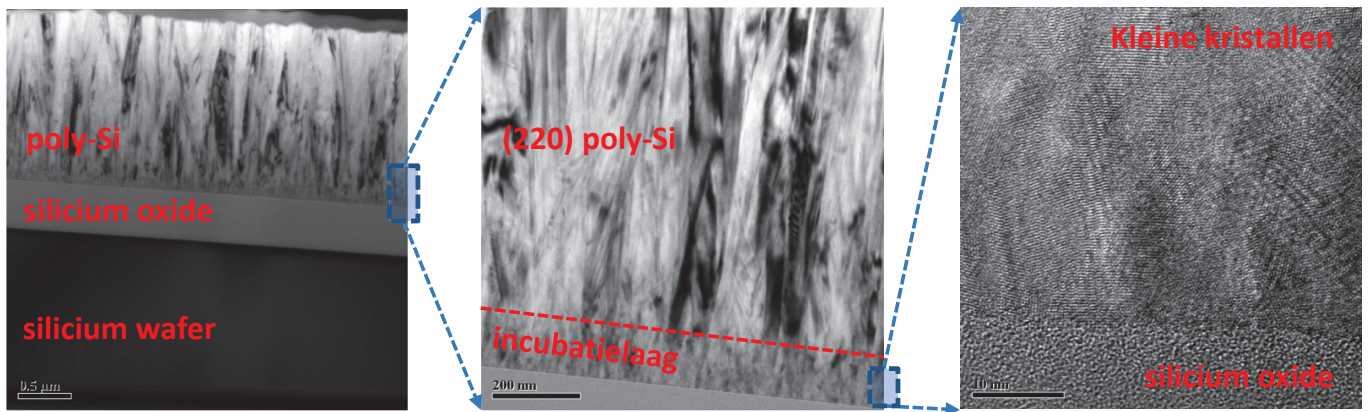
Naast de succesvolle depositie van poly-

Si is er ook fundamenteel inzicht verkregen in de manier waarop kristallen in onze lagen groeien. Een combinatie van in situ SE-metingen en ex situ röntgendiffractiemetingen liet zien dat er na een amorf incubatielaag nucleatie optreedt van kristallen die bij voorkeur groeien met een (220) oriëntatie. Vervolgens kristalliseert de amorf incubatielaag door de hoge depositietemperatuur.

Door de hoge depositiesnelheid, oppervlakterutheid en kolomvormige kristalgroei die de ETP-techniek biedt, is ETP een veelbelovende kandidaat voor opschaling van poly-Si depositie. Een randvoorwaarde voor de succesvolle toepassing van ETP-gedeponeerde poly-Si zonnecellen is een goede beheersing van de dikte van de incubatielaag. Experimenten hebben aangetoond dat er manieren zijn om deze dikte te minimaliseren.

Referenties

- Green, M. A. Limiting efficiency of bulk and thin-film silicon solar cells in the presence of surface recombination. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 7, 327–330 (1999).
- Yamamoto, K. Very thin film crystalline silicon solar cells on glass substrate fabricated at low temperature. *IEEE Transactions on Electron Devices* 46, 2041–2047 (1999).
- Kessels, W. M. M. *et al.* Hydrogenated amorphous silicon deposited at very high growth rates by an expanding Ar–H₂–SiH₄ plasma. *Journal of Applied Physics* 89, 2404 (2001).



Figuur 8 Serie van TEM-opnames van een doorsnede van de poly-Si laag. De vergroting van de opnames neemt toe van links naar rechts.

- 4 Creatore, M., Cigal, J.-C., Kroesen, G. M. W. & Van de Sanden, M. C. M. Optical and chemical characterization of expanding thermal plasma deposited silicon dioxide-like films. *Thin Solid Films* **484**, 104–112 (2005).
- 5 Smit, C. *et al.* High-rate deposition of microcrystalline silicon with an expanding thermal plasma. *Thin Solid Films* **491**, 280–293 (2005).
- 6 Hoex, B. *et al.* Industrial high-rate (5 m/s) deposited silicon nitride yielding high-quality bulk and surface passivation under optimum anti-reflection coating conditions. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **13**, 705–712 (2005).
- 7 Groenen, R., Löffler, J., Linden, J. L., Schropp, R. E. I. & Van de Sanden, M. C. M. Property control of expanding thermal plasma deposited textured zinc oxide with focus on thin film solar cell applications. *Thin Solid Films* **492**, 298–306 (2005).
- 8 Kessels, W. M. M., Van de Sanden, M. C. M. & Schram, D. C. Film growth precursors in a remote SiH₄ plasma used for high-rate deposition of hydrogenated amorphous silicon. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **18**, 2153 (2000).
- 9 Fujiwara, H. *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications*. (Wiley: 2007)
- 10 Matsui, T., Tsukiji, M., Saika, H., Toyama, T. & Okamoto, H. Correlation between Microstructure and Photovoltaic Performance of Polycrystalline Silicon Thin Film Solar Cells. *Japanese Journal of Applied Physics* **41**, 20–27 (2002).

Uitslag NEVAC-prijs 2013

De NEVAC-prijs is in het leven geroepen om lezers te stimuleren mooie bijdragen te schrijven voor het *NEVAC blad*. Vanaf de introductie in 2011 was de gedachte aan deze geldprijs voor veel auteurs voldoende reden om de dagelijkse werkzaamheden tijdelijk stil te leggen en de inhoud van zijn of haar onderzoek op te schrijven voor een breed publiek. Vreemd om dan in tijden van crisis te moeten constateren dat geld niet langer als motivator lijkt te werken. Dat was althans mijn gedachte toen er vlak voor de deadline van 15 januari nog maar één artikel bij de redactie was binnengekomen. Tijdens redactioneel spoedoverleg op FOM@Veldhoven hebben we besloten de deadline te verschuiven naar 1 maart en wat actiever reclame te gaan maken. Dit heeft uiteindelijk geresulteerd in een totaal van zeven artikelen van uitstekende kwaliteit. Een prachtig resultaat!

De beoordelingscommissie voor dit jaar, bestaande uit Pedro Zeijlmans van Emmichoven, Paul Koenraad, Bas Die-lissen en ondergetekende hebben dan ook met veel plezier de inzendingen gelezen. Twee artikelen verdienen een extra complimentje omdat ze, geheel volgens de nieuwe richtlij-

nen van het *NEVAC blad*, gebruik hebben gemaakt van kaders om de technische details wat beter uit te leggen.

Wat verder opviel was dat drie auteurs de kans op de eindzege nipt verspeeld hebben door geen overzichtsfiguur van de opstelling op te nemen. Een dergelijk figuur helpt zeker voor de duidelijkheid van het artikel en de redactie zal contact opnemen met deze auteurs om dit voor publicatie recht te zetten.

Na weging van de afzonderlijke uitslagen is het artikel van Bart Macco over de depositie van polykristallijn silicium als beste wetenschappelijke contributie uit de bus gekomen. Van de technische verhalen heeft Marko Sturm met zijn UHV-opstelling voor EUV-spiegels gewonnen. De commissie wil deze twee prijswinnaars van harte feliciteren en hoopt de prijs persoonlijk te kunnen overhandigen op de komende NEVAC-dag van 23 april. Beide artikelen zijn in dit nummer opgenomen. De overige inzendingen worden in een volgende editie gepubliceerd.

Hans van Eck

Voorzitter beoordelingscommissie 2013