

Een nieuwe atoomlaagdepositieproces voor efficiëntere zonnecellen

Citation for published version (APA):

Vos, M. F. J., Macco, B., & Kessels, W. M. M. (2016). Een nieuwe atoomlaagdepositieproces voor efficiëntere zonnecellen. *Novac Blad*, 5(1), 8-13.

Document status and date:

Gepubliceerd: 01/04/2016

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.

Een nieuw atoomlaag-depositieproces voor efficiëntere zonnecellen

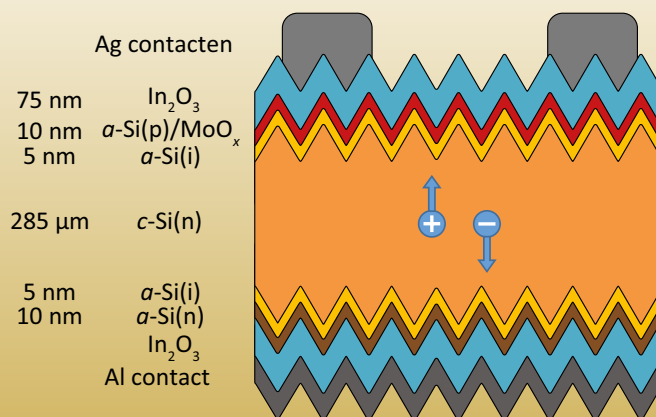
De prijs van zonnecellen is de laatste jaren aanzienlijk gedaald, waardoor geïnstalleerde zonnecellen tegenwoordig binnen afzienbare tijd zijn terugverdiend. Echter, om vooruitgang in het rendement en de kostprijs te kunnen blijven boeken zijn nieuwe technieken en materialen nodig. Een techniek die interessante mogelijkheden biedt voor de zonnecelindustrie is atoomlaagdepositie (ALD). Deze techniek wordt gebruikt om zeer dunne lagen, van slechts enkele nanometers dik, te 'deponeren' of 'aan te groeien'. Op deze manier kunnen deze 'films' met zeer grote controle over de dikte én de materiaaleigenschappen aangebracht worden. In dit artikel beschrijven we hoe we een nieuw ALD-proces voor molybdeenoxide (MoO_x) hebben ontwikkeld en hoe dit proces mogelijk gebruikt kan worden om het rendement te verhogen van zonnecellen van het zogenaamde type 'silicium-heterojunctie'. We laten zien dat het materiaal zeer puur en transparant is en dat we goede prestaties kunnen verwachten voor een zonnecel met MoO_x .

Martijn Vos, Bart Macco, Erwin Kessels

Faculteit Technische Natuurkunde, Technische Universiteit Eindhoven, Postbus 513, 5600MB Eindhoven
m.f.j.vos@tue.nl

Silicium-heterojunctiezonnecellen

De basis van een SHJ-zonnecel is een plak (*wafer*) c-Si, die dient als het lichtabsorberend materiaal. Op het moment dat een foton wordt geabsorbeerd in het c-Si, wordt een elektron-gatpaar gevormd. Deze ladingdragers dienen vervolgens aan verschillende kanten van de zonnecel te worden gecollecteerd om een stroom te genereren; de gaten aan de bovenkant en de elektronen aan de onderkant. Om de ladingdragers te scheiden worden dunne lagen van a-Si gebruikt die gedoteerd zijn. Aan de bovenkant van de cel wordt normaliter positief (p) gedoteerd a-Si gebruikt om gaten naar boven te laten bewegen, in tegenstelling tot de onderkant waar a-Si(n) nodig is. Echter, om ongewenste recombinatie van elektronen en gaten te voorkomen is een dunne laag van ongedoteerd of intrinsiek (i) a-Si nodig tussen het c-Si en a-Si(p/n) als zogeheten *passivatielaag*. Ten slotte worden er aan de boven- en onderkant lagen van een transparant geleidend oxide, In_2O_3 in dit geval, geplaatst om de stroom naar de contacten te geleiden.



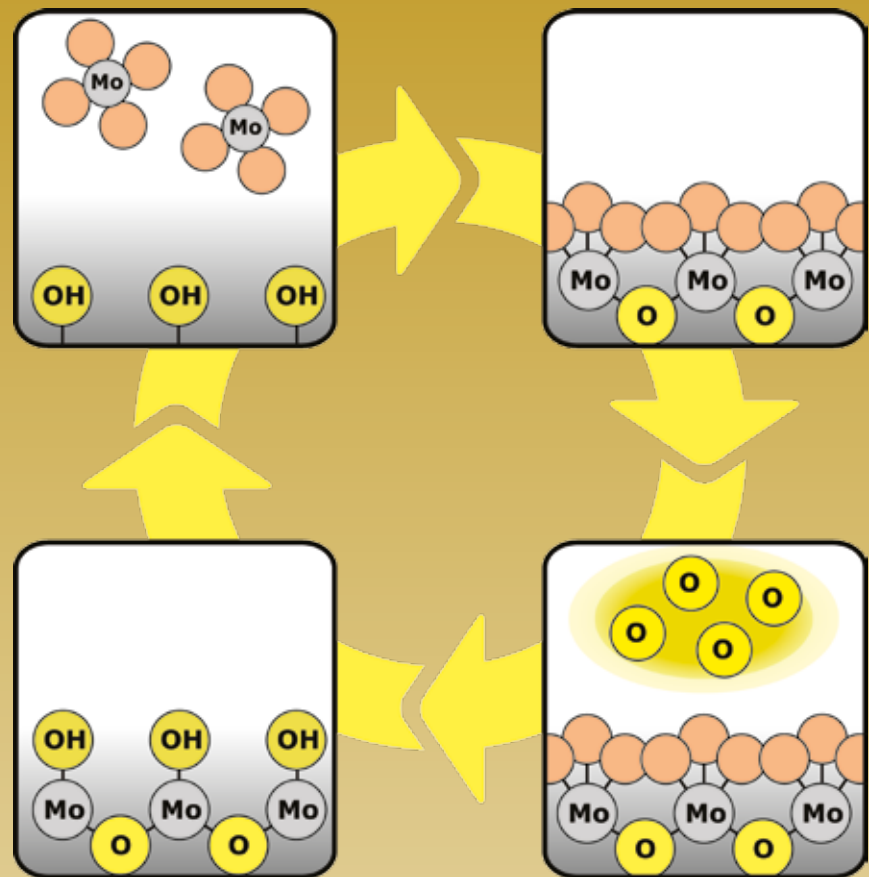
Figuur 1 Schematische weergave van een zonnecel van het type silicium-heterojunctie.

Atoomlaagdepositie

Momenteel bestaat ongeveer negentig procent van de zonnecelmarkt uit zonnecellen die gemaakt zijn van silicium (Si) [1]. Deze zonnecellen kunnen ruwweg verdeeld worden in twee categorieën. De conventionele Si zonnecel is een homojunctie, bestaande uit alleen kristallijn Si (c-Si). Een nieuwer type zonnecel bestaat uit een heterojunctie van c-Si en amorf silicium (a-Si): de silicium-heterojunctie (SHJ) -zonnecel (zie figuur 1). De homojunctie Si zonnecel heeft in 1994 een record-rendement van 24 % bereikt, maar dit is sindsdien slechts met 1 % gestegen. De SHJ-zonnecel daarentegen heeft momenteel een record-rendement van 25,6 %, en er wordt verwacht dat dit verder zal toenemen [2]. Om deze reden is er veel interesse voor dit type zonnecel en wordt er uitgebreid onderzoek verricht om de cel te verbeteren.

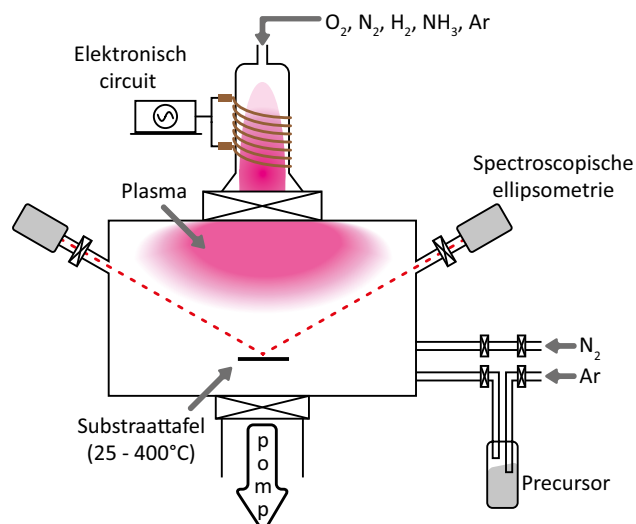
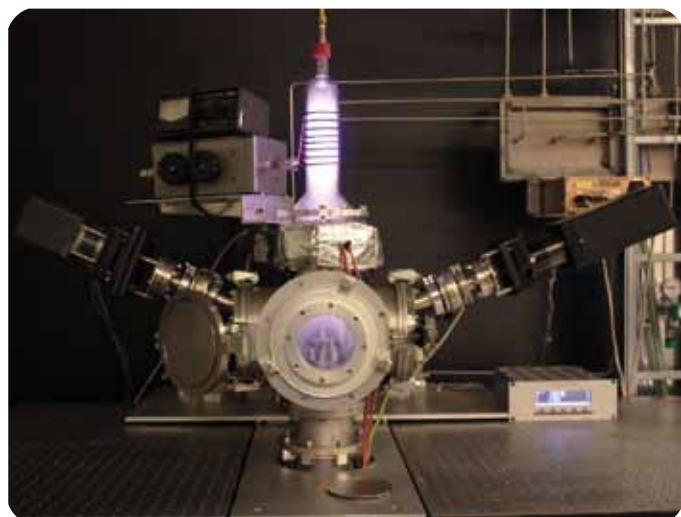
Een belangrijk nadeel van de huidige SHJ-zonnecel is dat deze cel aan de bovenkant lagen van a-Si bevat die een deel van het inkomende zonlicht absorberen, voordat het licht het c-Si bereikt. Dit is niet wenselijk omdat zoveel mogelijk van het zonlicht in het c-Si geabsorbeerd dient te worden om het maximale rendement te kunnen halen, aangezien in deze laag het zonlicht wordt omgezet in stroom. Deze ongewenste absorptie limiteert momenteel het rendement dat met de SHJ-zonnecel behaald kan worden en is reden voor onderzoekers om op zoek te gaan naar materialen die de a-Si lagen aan de bovenkant van de cel kunnen vervangen [2].

Een materiaal dat de juiste eigenschappen heeft om een van de a-Si lagen (de p-type a-Si laag, zie figuur 1) te vervangen is molybdeenoxide (MoO_x , $x \approx 3$). Dit materiaal wordt daarom momenteel onderzocht voor deze toepassing [3-5]. MoO_x heeft een bandkloof (*band gap*) van ongeveer 3 eV, terwijl die van a-Si rond de 1,7 eV ligt. Dit betekent dat MoO_x minder absorberend is dan a-Si en dus meer licht doorlaat naar het c-Si, waar het licht wordt omgezet in stroom. Uit optische simulaties blijkt dat MoO_x



Figuur 2 Schematische weergave van een ALD-cyclus voor de depositie van MoO_x . $(\text{N}^t\text{Bu})_2(\text{NMe}_2)_2\text{Mo}$ wordt gebruikt als precursor en een O_2 plasma als reactant.

In figuur 2 is een schematische weergave van een ALD-cyclus te zien. Eén ALD-cyclus kan onderverdeeld worden in twee delen. Gedurende de eerste helft van de cyclus wordt een precursor de reactor ingebracht. Voor MoO_x is *bis(tert-butylimido)-bis(dimethylamido)-molybdeen* $((\text{N}^t\text{Bu})_2(\text{NMe}_2)_2\text{Mo})$ gebruikt als precursormateriaal, wat bestaat uit een molybdeenatoom omringd door vier zijgroepen die N, C en H bevatten. Deze precursor reageert met het sampleoppervlak, waarna een deel van het molecuul gebonden is aan het oppervlak. De nieuw gevormde groepen aan het oppervlak reageren niet met het precursormolecuul, waardoor de reactie zelflimiterend is. Zodra het volledige oppervlak is bedekt met precursormoleculen wordt de reactor schoongespoeld met argon om reactieproducten te verwijderen. Vervolgens wordt in de tweede helft van de cyclus een reactant de kamer ingebracht die de zijgroepen van het originele precursormolecuul 'weg reageert' en zuurstof aanbrengt in de laag. Deze reactie is wederom zelflimiterend. In het specifieke geval van MoO_x ALD wordt gebruikgemaakt van een zuurstofplasma als reactant, maar voor bepaalde andere processen is een gas, zoals O_2 of waterdamp, ook een mogelijkheid.



Figuur 3 Foto (links) en tekening (rechts) van de ALD-opstelling die is gebruikt voor de depositie van MoO_x .

de ongewenste absorptie met 50 % kan verminderen, wat in theorie tot een toename in het rendement zou moeten leiden. Verschillende onderzoekers hebben zich tot nu gericht op het thermisch opdammen van het MoO_x en onlangs is een rendement van 22,5 % behaald met een laagje MoO_x dat met deze techniek was aangebracht [3-5]. Het opdammen van deze laag wordt echter geacht niet industrieel opschaalbaar te zijn. Een techniek die veel perspectief biedt is atoomlaagdepositie (ALD). Deze techniek geeft namelijk zeer goede controle over de dikte van de gedeponeerde film, ook op grotere oppervlakken, en zelfs op oppervlakken die een textuur hebben om bijvoorbeeld de lichtkoppeling te verbeteren.

Om met ALD een film aan te groeien ondergaat het sampleoppervlak een aantal cycli (zie figuur 2) [6]. Een ALD-cyclus is gebaseerd op zelflimiterende oppervlaktereacties, waardoor in iedere cyclus maximaal één atoomlaag (in de praktijk vaak minder dan een monolaag) van een materiaal wordt aangebracht. Door het herhalen van deze cyclus wordt de film atoomlaag voor atoomlaag opgebouwd en door het juiste aantal cycli te kiezen kan de dikte van de uiteindelijke laag zeer nauwkeurig bepaald worden. Omdat de dikte van de laag dus bepaald wordt door

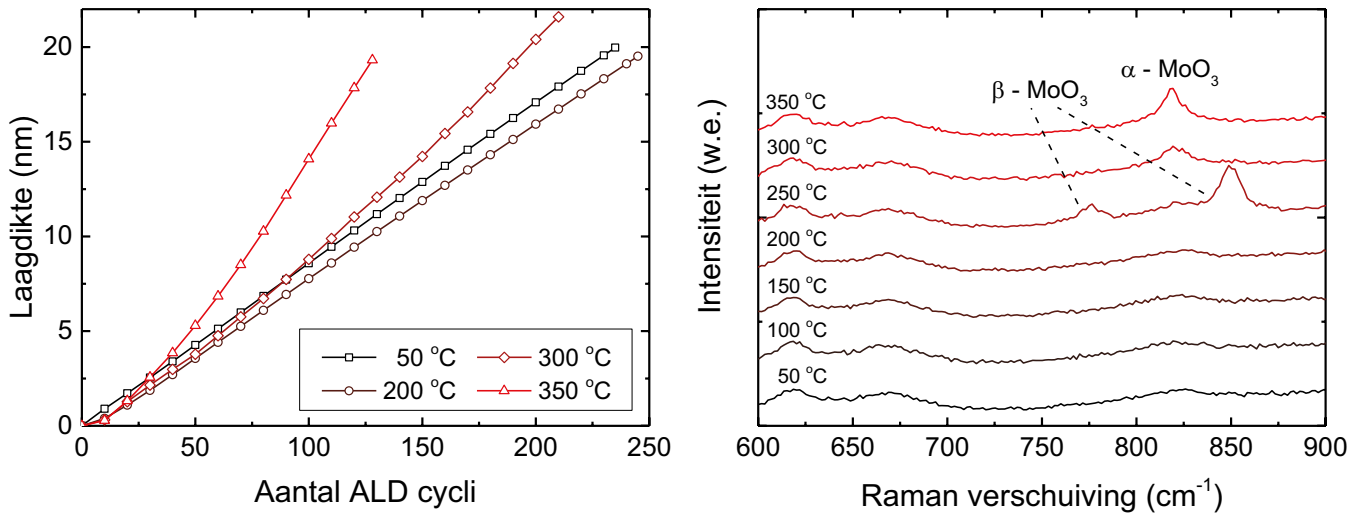
het aantal cycli wordt de aangroei-snelheid aangeduid met de term groei-per-cyclus (GPC). Typisch varieert de GPC tussen de 0,01 en 0,2 nm, afhankelijk van het specifieke proces.

De opstelling die gebruikt wordt voor de depositie van MoO_x is te zien in figuur 3 en bestaat uit een vacuümkamer die aangesloten is op een voorpomp en een turbomoleculaire pomp [7]. De voorpomp is een droge rootspomp, de ACP 15G van Aditex, die wordt gebruikt om de kamer af te pompen tot 0,1 mbar, terwijl de ATH 500M van Aditex de kamer afpompt tot een basisdruk van $1,3 \cdot 10^{-6}$ mbar. Om een plasma te kunnen gebruiken tijdens de tweede helft van de ALD-cyclus is de kamer voorzien van een inductief gekoppelde plasmabron. Het precursormateriaal wordt bewaard in een metalen vaatje dat verwarmd is tot 50 °C en wordt met behulp van argongas (Ar) de kamer ingebracht. Een zeer belangrijke analysetechniek is in situ spectroscopische ellipsometrie (SE), een optische techniek die onder andere gebruikt kan worden om de dikte en de bandkloof van een laag te bepalen [8].

ALD van molybdeenoxide

Hoewel verschillende processen voor ALD van MoO_x staan beschreven in de literatuur, was er tot voor kort geen ALD-

proces beschikbaar dat geschikt is voor toepassing in SHJ-cellen [9-11]. Daarom hebben we aan de TU/e een nieuw proces ontwikkeld met $(n\text{-Bu})_2(\text{NMe}_2)_2\text{Mo}$ als precursor en een O_2 plasma als reactant [12]. Een MoO_x ALD-cyclus bestaat uit een precursordosering van 6 s, een spoelstap van 3 s, vervolgens een blootstelling aan het plasma van 4 s en ten slotte weer een spoelstap van 3 s. Om het proces in kaart te brengen zijn er lagen gegroeid bij verschillende temperaturen. Door in situ SE te gebruiken is het verloop van de dikte als functie van het aantal ALD-cycli gemeten (zie figuur 4). Voor lage temperaturen is een lineair verband gevonden, wat verwacht kan worden voor ALD; in iedere cyclus wordt dezelfde hoeveelheid materiaal gedeponerd, met een GPC van ongeveer 0,08 nm. Voor temperaturen van 300 en 350 °C wordt echter een afwijkend gedrag gevonden en stijgt de GPC langzaam tot maximaal 0,19 nm. Het afwijkende gedrag voor hogere temperaturen kunnen we verklaren door een overgang van amorf materiaal naar kristallijn materiaal tijdens de depositie van de laag. Met behulp van ramanspectroscopie is gevonden dat lagen van 20 nm die gedeponerd zijn bij een lage temperatuur amorf van structuur zijn, terwijl de lagen bij 300 en 350 °C kristallijn zijn (zie figuur 4).

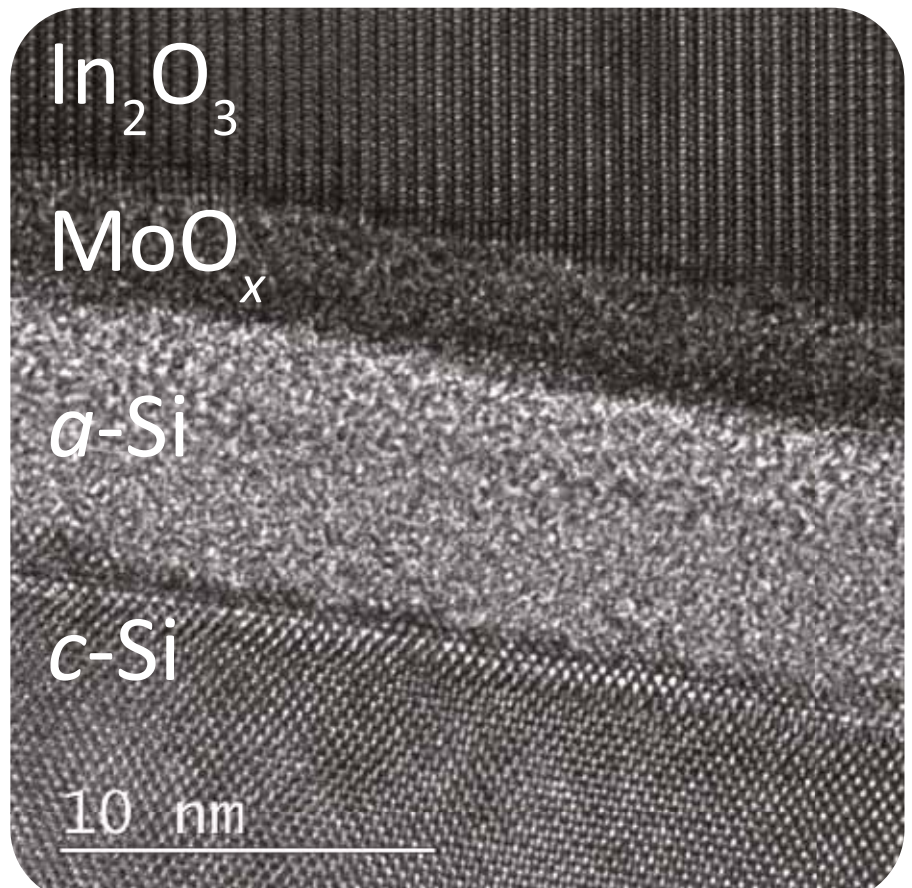


Figuur 4 Links: Verloop van de laagdikte als functie van het aantal ALD-cycli voor depositietemperaturen tussen 50 en 350 °C. Rechts: Ramanspectra voor 20 nm dikke MoO_x lagen. Voor hogere temperaturen zijn pieken te zien die overeenkomen met de kristallijne α- en β-fasen van MoO₃ (w.e. = willekeurige eenheden).

Bij hogere depositietemperaturen ontstaan er tijdens de aangroei van de laag kristallieten aan het oppervlak, die waarschijnlijk sneller reageren met het precursormolecuul en leiden tot een toename in oppervlakte, wat zorgt voor een toename in de depositiesnelheid.

Geschied voor SHJ-zonnecellen

Nadat het depositieproces is onderzocht, zijn de eigenschappen van het materiaal bestudeerd met een aantal methoden om te bepalen of het materiaal geschikt is voor SHJ-zonnecellen. Ten eerste is rutherfordverstrooiing-spectroscopie (*Rutherford backscattering spectroscopy*, RBS) gebruikt om de elementaire compositie van de lagen te bepalen. Hieruit blijkt dat de lagen zeer puur zijn; ze bevatten nauwelijks vervuiling van bijvoorbeeld stikstof en koolstof. Daarnaast laten de RBS-metingen zien dat het materiaal licht substoichiometrisch is, dat wil zeggen de verhouding tussen O en Mo ligt net onder de drie. Dat is goed nieuws, want juist MoO₃ (en niet MoO₂) is het materiaal dat geschikt is om het p-type a-Si te vervangen in de SHJ-zonnecel. Bovendien is met behulp van de SE-metingen bepaald dat de bandkloof ongeveer 2,9 eV is. Zoals verwacht is het materiaal dus erg transparant, wat een vereiste is voor toepassing in de SHJ-zonnecel.



Figuur 5 Transmissie-elektronenmicroscop (TEM) afbeelding van een dwarsdoorsnede van een stapeling (*stack*) van lagen op een c-Si wafer: a-Si(i), MoO_x en ten slotte In₂O₃.

Vervolgens is een stapeling (*stack*) van lagen gemaakt met de opbouw zoals in een SHJ-zonnecel. Dit is dus een c-Si wafer, met daarop intrinsiek a-Si, MoO_x en

In₂O₃. Van dit sample is een dwarsdoorsnede gemaakt om het te bestuderen met een transmissie-elektronenmicroscop, waarmee het sample op nanometerschaal

TURBOVAC TURBOLAB



All new smart **High vacuum** pumps and systems

Rely on the state-of-the-art vacuum solutions provided by Oerlikon Leybold Vacuum for your high vacuum needs. Turbomolecular pumps from the **TURBOVAC i/iX** line with integrated electronic drive will allow you to optimize pump-down times and consistently hit your target regarding pressures and gas flows. Designed to offer the best performance: size ratio available in the ISO 63/100/160 size range, they feature a rotor and drag stage design to achieve maximum performance and unparalleled speed, especially for light gases.

TURBOLAB are plug-and-play high vacuum pump systems, comprising turbomolecular pump, backing pump and the innovative TPU display power unit. TURBOLAB systems are available as table top or cart versions. The basic TURBOLAB can be upgraded with accessories and gauges to cover individual demands.

Highlights

- Enhanced pump performance
- Compact benchmark design, reliability and functionality
- Covering a wide range of applications

COMPACT • POWERFUL • SMART • PLUG & PLAY

Oerlikon Leybold Vacuum Nederland BV
Floridadreef 102
NL-3565 AM Utrecht
T +31 (30) 242 63 30
F +31 (30) 242 63 31
sales.vacuum.ut@oerlikon.com
www.oerlikon.com/leyboldvacuum

oerlikon
leybold vacuum

bekeken kan worden [13]. De afbeelding in figuur 5 laat duidelijk zien dat ALD gebruikt kan worden voor uniforme depositie van de zeer dunne laag MoO_x .

Verwachte prestatie van de zonnecel

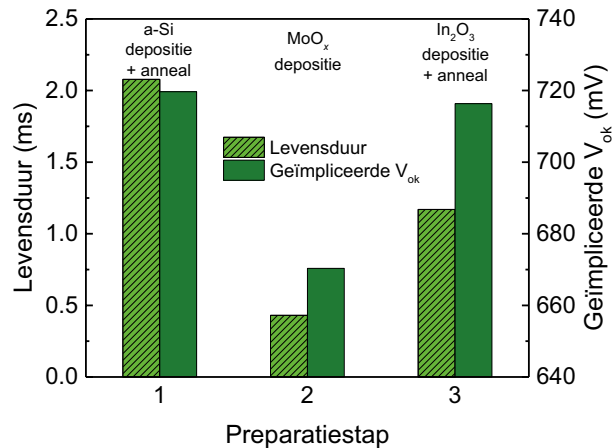
Het type sample uit figuur 5 is vervolgens gebruikt om de passivatie te bestuderen. De passivatie van het oppervlak van het c-Si is een zeer belangrijk aspect van een zonnecel en kan uitgedrukt worden in de levensduur van de elektronen of gaten in het c-Si. De levensduur geeft aan hoe lang het gemiddeld duurt voordat een elektron met een gat recombineert, en dus verloren gaat, waardoor het niet meer bijdraagt aan de opgewekte stroom. In figuur 6 is de levensduur te zien voor de drie verschillende stappen in de preparatie van het sample. Figuur 6 laat zien dat na depositie van het a-Si de levensduur rond de 2 ms ligt en een stuk afneemt door het aanbrengen van het MoO_x . Deze afname komt door schade aan de onderliggende a-Si laag, die veroorzaakt wordt door energetische deeltjes in het O_2 plasma. Gelukkig is deze schade grotendeels hersteld nadat het In_2O_3 is gedeponerd en het hele sample voor 10 minuten is verhit (*annealed*) tot 200°C . Deze *anneal*-stap zorgt er namelijk voor dat de microstructuur van het a-Si verandert, waardoor er minder ongewenste recombinatie plaatsvindt. Voor de complete stack wordt uiteindelijk een levensduur gevonden van 1,2 ms, wat een redelijk goede waarde is.

Naast de levensduur is de geïmpliceerde open-klemspanning (V_{ok}) bepaald. Deze parameter geeft aan wat voor spanning er verwacht kan worden voor de zonnecel en ligt rond de 750 mV voor de beste SHJ-zonnecellen. Voor de stack van a-Si, MoO_x en In_2O_3 wordt na de depositie van het In_2O_3 en de *anneal*-stap een geïmpliceerde V_{ok} van 717 mV gevonden (zie figuur 6). Met deze eerste serie experimenten zijn we dus al erg dicht bij de recordwaarden gekomen en door verdere optimalisatie van de depositieparameters en de verschillende *anneal*-stappen kan

dit nog verbeterd worden. Een andere parameter die de prestatie van een zonnecel beschrijft is de kortsluitstroomdichtheid (J_{ks}). Met optische simulaties vinden we dat we voor een zonnecel met MoO_x een J_{ks} van $41,7 \text{ mA/cm}^2$ kunnen verwachten, terwijl voor de conventionele SHJ-cel met a-Si(p) een J_{ks} van $40,7 \text{ mA/cm}^2$ volgt uit de simulaties. Deze toename van 2,5 % lijkt misschien minimaal, maar is een zeer significante verbetering, aangezien de maximaal haalbare J_{ks} 44 mA/cm^2 is.

Perspectief

In dit artikel is de ontwikkeling van een nieuw proces voor ALD van MoO_x beschreven. Het materiaal lijkt geschikt voor toepassing in zonnecellen en kan leiden tot een hoger rendement voor de SHJ-zonnecel. De verwachte prestaties zijn veelbelovend en optimalisatie van het depositieproces biedt nog enige ruimte voor verbetering. Momenteel wordt samen met onderzoekspartners gewerkt aan de verdere implementatie van het ALD MoO_x in SHJ-zonnecellen en fabricage van een complete zonnecel, hopelijk met een nieuw recordrendement. Bovendien biedt het nieuwe proces wellicht ook mogelijkheden voor andere typen zonnecellen, zoals organische en perovskietzonnecellen, waarvoor onderzoekers eerder hebben laten zien dat MoO_x ook een zeer interessant materiaal is.



Figuur 6 Levensduur en geïmpliceerde open-klemspanning (V_{ok}) na verschillende stappen in de preparatie van het sample dat bestaat uit a-Si, MoO_x en In_2O_3 . De stappen worden achtereenvolgens uitgevoerd.

Referenties

1. International Energy Agency (2014).
2. De Wolf, S., Descoedres, A., Holman, Z. C. & Ballif, C. *Green* **2**, 7–24 (2012).
3. Battaglia, C. *et al. Nano Lett.* **14**, 967–71 (2014).
4. Battaglia, C. *et al. Appl. Phys. Lett.* **104**, 113902 (2014).
5. Geissbühler, J. *et al. Appl. Phys. Lett.* **107**, 081601 (2015).
6. George, S.M. *Chem. Rev.* **2010**, 111–131 (2009).
7. Heil, S.B.S., Langereis, E., Roozeboom, F., van de Sanden, M.C.M. & Kessels, W.M.M. *J. Electrochem. Soc.* **153**, G956 (2006).
8. Langereis, E. *et al. J. Phys. D: Appl. Phys.* **42**, 073001 (2009).
9. Diskus, M., Nilsen, O. & Fjellvåg, H. *J. Mater. Chem.* **21**, 705 (2011).
10. Tseng, Y.C., Mane, A.U., Elam, J.W. & Darling, S.B. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **99**, 235–239 (2012).
11. Bertuch, A., Sundaram, G., Saly, M., Moser, D. & Kanjolia, R. *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* **32**, 01A119 (2014).
12. Vos, M.F.J., Macco, B., Thissen, N.F.W., Bol, A.A. & Kessels, W.M.M. (Erwin). *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* **34**, 01A103 (2016).
13. Macco, B., Vos, M.F.J., Thissen, N.F.W., Bol, A.A. & Kessels, W.M.M. *Phys. status solidi - Rapid Res. Lett.* **9**, 393–396 (2015).