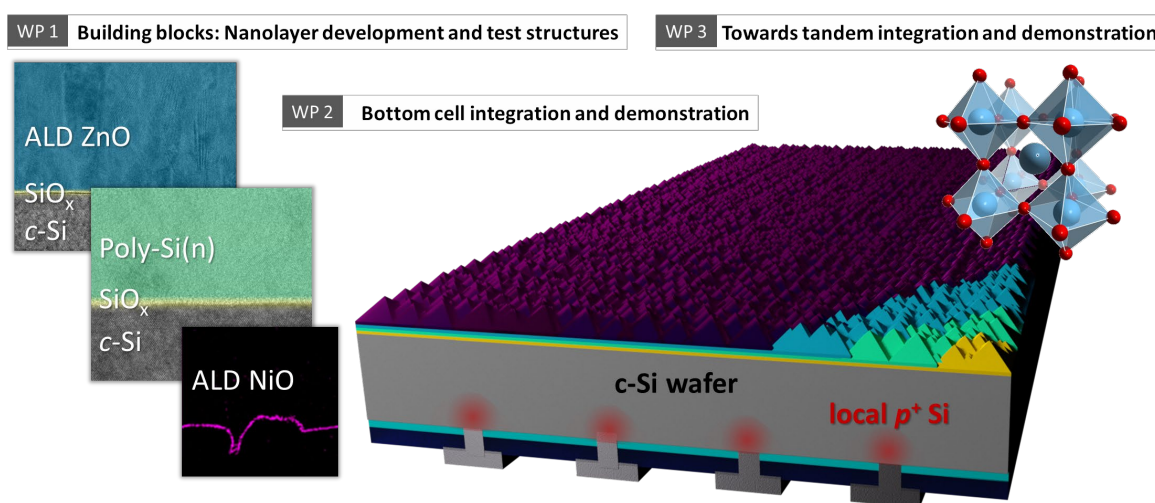


Openbaar eindrapport TKI Urban Energy project PERCSpective

Uitgangspunten en doelstellingen van project en partners

Nu de prijzen van siliciummodules sterk dalen, is efficiëntieverbetering een sleutelement voor een verdere verlaging van de genivelleerde kosten van elektriciteit (levelized cost of electricity, LCOE). In dit perspectief heeft de 2-terminaal (2T) monolithische Si-perovskiet tandemtechnologie, die een enorme opmars van de efficiëntie tot 32,5% heeft aangetoond, een sterke industriële interesse gewekt. In termen van commercialisering lijkt het gebruik van PERC-bodemcellen (PERC = "passivated emitter and rear cell) het meest aantrekkelijk: de geïnstalleerde PERC-capaciteit overschaduwde die van silicium heterojuncties (SHJ), de bodemcel die tot nu toe meestal is gebruikt voor 2T-tandems. Het kunnen upgraden van bestaande PERC-productielijnen voor tandems heeft dus een enorm marktpotentieel. Deze overwegingen, naast optionele bifacialiteit en het feit dat het een goedkope technologie is, maken PERC een zeer geschikte kandidaat voor tandemtoepassingen. Daar staat tegenover dat heterojunctie Si-cellen het voordeel hebben dat ze vrij gemakkelijk elektrisch contacteren met perovskieten. Dit is vanwege hun full-area geleidende passiverende laag aan de voorkant, gecombineerd met een transparante geleidende oxide (transparent conductive oxide, TCO) frontcontactlaag. Standaard PERC-cellen missen deze twee belangrijke aspecten voor monolithische integratie: Dit vraagt om innovatie aan de voorkant, wat het doel is van dit project.



Figuur 1 gezamenlijke activiteiten van de partners in het kader van dit project, ter illustratie van de bouwstenen die worden ontwikkeld op de silicium PERC-bodemcel.

Het project is geïnspireerd op de recente uitvinding aan de Technische Universiteit Eindhoven dat Al-gedoteerd zinc oxide (ZnO:Al) gemaakt met atoomlaagdepositie (ALD) een zeer goede oppervlaktepassivatie kan opleveren op zowel n-type kristallijn silicium als op poly-Si passiverende contacten. Dit leidde tot het idee om deze ALD ZnO:Al-laag toe te passen als een passiverende en onderling verbonden TCO tussen de PERC-bodemcel en de perovskiettopcel. Omdat het gebied van Si-perovskiet-tandems snel evolueert met verschillende concurrerende architecturen, heeft het project strategisch gekozen meerdere architectuuropties te bekijken, namelijk:

- **Type contact van de Si bodemcel:** ofwel traditionele n^+ -diffuse emitter of poly-Si(n)
- **Textuur:** Keuze uit een vlakke (+nat bewerkte perovskiet) of getextureerde (+droog bewerkte perovskiet) bodemcel

Het project richtte zich op verschillende bouwstenen (ALD ZnO:Al, ALD NiO en LPCVD poly-Si) om de onderlinge verbinding mogelijk te maken en op het ontwikkelen van bijbehorende processtromen. Deze bouwstenen werden eerst getest op speciale teststructuren zoals levensduurmonsters en contactweerstandstructuren. Eenmaal geoptimaliseerd, moesten hun prestaties worden gevalideerd in tandemdemonstratorapparaten.

Behaalde resultaten

1.1 ZnO:Al contacten

De TU/e bedacht routes om ZnO:Al-gebaseerde contacten te fabriceren op n^+ -diffused emitters en poly-Si-contacten, die sterk passiverend, geleidend en transparant zijn. In het bijzonder werd een hoog passiveringsniveau van 700 mV en 735 mV impliciete V_{oc} bereikt op respectievelijk $130 \Omega/\text{sq}$ n^+ -diffused emitters en poly-Si(n)-contacten. Contactweerstandswaarden zo laag als $14 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ werden bereikt, terwijl optische simulaties aangaven dat deze contactstack active-area kortsluitstroomdichtheidswaarden in het bereik van $40 \text{ mA}/\text{cm}^2$ mogelijk zou moeten maken. Al met al geven deze waarden aan dat de ZnO:Al als uitstekende contacten in de tandem moet dienen en dat de resultaten meestal de oorspronkelijk in de projectplanning gestelde doelen overtreffen.

Belangrijk was dat er een paar belangrijke stappen en inzichten nodig waren om tot deze goede contacteigenschappen te komen. Deze bevindingen zijn allemaal gepubliceerd in drie peer-reviewed wetenschappelijke publicaties die open access beschikbaar zijn ([één](#), [twee](#), [drie](#)). Kort samengevat zijn deze stappen en inzichten als volgt. Voor het bereiken van oppervlaktepassivatie met ALD ZnO:Al is het noodzakelijk om opzettelijk een tunnel SiO_2 ($\sim 1\text{-}2 \text{ nm}$ dik) op de HF-behandelde Si-wafer te laten groeien. Verschillende bereidingsmethoden voor de SiO_2 -laag bleken te werken (UV/ O_3 , RCA clean, NAOS). Ook moet een Al_2O_3 afdeklaag op de ZnO:Al worden gedeponereerd, gevolgd door een thermische verhitting rond $400\text{-}500 \text{ }^\circ\text{C}$. Tijdens deze verhitting kan waterstof in de ALD-lagen defecten op het SiO_2 -grensvlak hydrogeneren/passiveren, wat resulteert in een uitstekende passivatie. De Al_2O_3 afdeklaag voorkomt effusie van waterstof tijdens deze verhitting.

Deze aanpak van Al_2O_3 afdeklaag gevolgd door verhitting bleek ook zowel de elektrische geleidbaarheid als de optische transparantie van de ZnO:Al aanzienlijk te verbeteren. Dit stelt de ZnO:Al-laag in staat om geleidbaarheids- en transparantieniveaus te bereiken die doorgaans alleen haalbaar zijn voor op indium gebaseerde TCOs. Men denkt dat de verbetering voortkomt uit een combinatie van passivatie van (korrelgrens)defecten door waterstof, verbeterde dispersie en activering van de Al-dopants en korrelvergroting.

Voor het verkrijgen van een goede contactweerstand bleek dotering van zowel het ZnO (door Al) als n-type dotering van het gecontacteerde silicium van vitaal belang. In het bijzonder konden geen goede contacten worden gemaakt door intrinsieke ZnO en niet-diffuse Si (nominale $3 \Omega\text{cm}$ n-type wafers), terwijl zeer lage contactweerstand kunnen worden verkregen met ZnO:Al op zowel n^+ -diffuse emitters als poly-Si-contacten.

Projectpartner SALD (Leverancier van spatiële ALD-apparatuur) was in staat om de bemoedigende resultaten met ZnO:Al, verkregen door temporele ALD op laboratoriumschaal door de TU/e, ook over te brengen naar hun spatiële ALD-platform: hardwareverbeteringen werden geïmplementeerd die depositie van deze gedopeerde ZnO:Al-lagen mogelijk maakten met een hoge kwaliteit en uniformiteit vergelijkbaar met temporele ALD, met de extra voordelen die ruimtelijke ALD met zich meebrengt, zoals een hoge doorvoer. Bij tests op PERC-halffabricate-apparaten presteerde het passiveringsniveau dat mogelijk werd gemaakt door de ruimtelijke ALD-lagen vaak zelfs beter dan dat van de temporale ALD-tegenhanger.

1.2 ALD NiO gatselectief contact

Hoewel de TU/e al vóór het PERCspectieve project goede resultaten had laten zien met plasma ALD NiO en perovskieten, was het van groot belang om een thermisch ALD-proces te ontwikkelen. De selectie van een thermisch ALD-proces biedt mogelijkheden om het NiO-proces op te schalen met batch-ALD of spatiële ALD. De TU/e ontwikkelde een ALD-proces op basis van Ni(^tBu-MeAMD)₂ als precursor en H₂O als co-reactant. Deze bevindingen worden opgenomen in een manuscript (nog in te dienen) en werden ook gepresenteerd in een mondelinge bijdrage op de AVS 2022-conferentie.

Het ALD NiO bleek zeer gunstig te zijn voor tandemtoepassingen, niet per se in het verhogen van de maximaal haalbare efficiëntie, maar meer nog in het verbeteren van de reproduceerbaarheid en “yield” van de cellen. In de regel worden tegenwoordig zelfgeassembleerde monolagen (SAMs) gebruikt om state-of-the-art gatselectieve contacten met het perovskiet te vormen. Hoewel deze doorgaans de beste cellen opleveren in termen van efficiëntie, is er meestal een aanzienlijke spreiding in efficiëntie in de batch. Door de SAM (in ons geval een vorm van 2PACz) te combineren met ALD NiO wordt een smalle efficiëntieverdeling verkregen zonder afbreuk te doen aan de gemiddelde celefficiëntie. Dit inzicht toont aan dat een dergelijk gebruik van NiO waarschijnlijk een belangrijke stap is bij de overgang van demonstrators op laboratoriumschaal naar een stabiele basislijn in massaproductie.

De bouwstenen ALD NiO en ZnO:Al/Al₂O₃ bleken ook in staat te zijn om de passivatie van het poly-Si(n) passiverende contact aanzienlijk te verbeteren door waterstof aan de grenslaag te leveren tijdens verhitting. Hoewel dergelijke hydrogenering routinematig wordt gedaan vanuit conventionele diëlektrica in PV zoals SiN_x en Al₂O₃, is het van belang om dit ook te kunnen doen vanuit NiO en ZnO:Al omdat dit respectievelijk p-type en n-type geleiders zijn en al een bouwsteen vormen in de tandem. Deze bevindingen zijn in detail gepubliceerd in deze peer-reviewed publicatie die open access beschikbaar is: [link](#).

1.3 LPCVD poly-Si(n) op maat gemaakt voor tandemcellen

TNO en Tempres ontwikkelden een aanpak om poly-Si contacten te maken door LPCVD, met eigenschappen afgestemd op de tandemtoepassing. In het bijzonder worden "conventionele" poly-Si-contacten vrij dik en sterk gedoteerd gemaakt, omdat dit compatibel is met de hoge-temperatuur metallisatiebehandeling (“firing”) die gebruikelijk is in de industrie. Voor tandemtoepassing zou de celstroom lijden onder een significante parasitaire absorptie van licht in de poly-Si-lagen, meestal in het infrarood als gevolg van absorptie door vrije ladingsdragers. Daarom ontwikkelden TNO en Tempres processen om een dunnere (65 nm in plaats van 140 nm) en meer laaggedoteerde (1x10²⁰ vs. 1,8x10²⁰ cm⁻³) poly-Si lagen te maken op basis van in-situ gedopeerde LPCVD van *α*-Si:H en post-depositie kristallisatie. Veelbelovend is dat optische modellering aangeeft dat de parasitaire

lichtabsorptie minimaal moet zijn voor deze nieuwe lagen, in dezelfde orde als in een conventionele diffused emitter. Bovendien werden deze twee poly-Si-typen (conventioneel en nieuw) ook gebruikt om de hydrogeneringsprestaties in de bovengenoemde studie te benchmarken (zie [publicatielink](#)).

1.4 Processtromen voor integratie in PERC-type bodemcellen

Een belangrijk aspect van het project was om te onderzoeken hoe de bouwstenen het beste kunnen worden geïmplementeerd in PERC-type bodemcellen. Dit omvat vragen over de verwerkingsvolgorde (eerst voorkant of eerst achterkant van de cel?), waferafwerking (type polijsting of textuur), vervuiling en “gettering” van het oppervlak, evenals het omgaan met potentiële wrap-around van de ALD-lagen en de definitie van het celgebied.

Een van de belangrijkste uitdagingen was het selectief verwijderen van de Al_2O_3 afdeklaag die bovenop de ZnO:Al werd gebruikt: Aangezien de Al_2O_3 afdeklaag elektrisch isolerend is, moet deze na de verhitting selectief van de ZnO:Al-laag worden verwijderd om een elektrisch contact met de ZnO:Al TCO te kunnen maken. Binnen dit project werd een nieuwe nat-etsoplossing ontwikkeld die zeer selectief is voor het etsen van Al_2O_3 . De oplossing bestaat uit 0,1M Na_2CO_3 , pH-gestuurd tot 11,6 door KOH druppelen en verwarmd tot 60 °C. Details zijn te vinden in een van de bovengenoemde publicaties ([link](#)).

Uiteindelijk vond het consortium compatibele procesroutes die moeten leiden tot een goede integratie van de bouwstenen met de PERC-bodemcellen. Voor ZnO:Al werd vastgesteld dat een lage contactweerstand kon worden bereikt op zowel n^+ -diffuse oppervlakken als poly-Si(n)-contacten (zie rubriek 1.1). De poly-Si(n)-contacten bleken een goede passivatie op te leveren op zowel vlakke als getextureerde bodemcellen. De ZnO:Al-stack zou ook uitstekende passivering kunnen opleveren in PERC-cellen met een front n^+ -diffuse emitter op vlakke oppervlakken, zoals blijkt uit een iV_{oc} van 700 mV. Verrassend genoeg was op getextureerde oppervlakken het passivatie-niveau sterk verminderd. De reden hiervoor blijft onbekend, omdat eerder op niet-diffuse getextureerde oppervlakken een zeer hoog passivatie-niveau werd gevonden (zie bovengenoemde [link](#)) Daarom werd besloten om verschillende topcelroutes voor de perovskietvorming te onderzoeken. Voor n^+ -diffuse emitters lag de focus op vlakke (chemisch gepolijste) bodemcellen met perovskiet gevormd door natte verwerking. Voor poly-Si(n)-contacten lag de focus op getextureerde bodemcellen, waarbij het bovenste celperovskiet werd gevormd door droge verwerking (thermische verdamping).

Gedurende het project werden de verschillende bouwstenen in verschillende fasen geïntegreerd in de tandemcellen. Een van de hoogtepunten was het behalen van een efficiëntie van 23,7%, die op het moment van ontdekking het efficiëntierecord voor PERC-perovskietzonnecellen vestigde. Dit werd nog steeds bereikt met conventionele ITO in plaats van ontwikkelde ZnO: Al, maar maakte wel gebruik van de ALD NiO. Bovendien werd een PERC-achtige tandemcel vervaardigd, die een heterojunctie-achterkant voor de onderste cel had. Deze cel behaalde een rendement van 24,7%.

Aan het einde van het project werden tandemcellen gefabriceerd die alle ontwikkelde bouwstenen bevatten. Voor de n^+ -diffuse route hadden de cellen helaas te lijden onder een relatief lage prestatie in de orde van grootte van 20%. Of dit betrekking heeft op een verwerkingsprobleem of een meer fundamentele kwestie, vereist verder onderzoek. Op het moment van schrijven worden de laatste tandemcellen met een getextureerd vooroppervlak (en droog verwerkt perovskiet) afgerond.

Perspectief voor toepassing en spin-off

Momenteel is er een sterke drive voor het initiëren van silicium-perovskiet tandem (pilot) productie in Europa, met verschillende recent gestarte EU-projecten. Dit omvat ook specifiek het gebruik van PERC-perovskiet tandems, bijvoorbeeld via het [PEPPERONI-project](#). Als zodanig lijkt de start van het PERCspective-project zeer goed getimed geweest, omdat het een deel van de basis heeft gelegd, en de focus op de bouwstenen lijkt zeer strategisch te zijn geweest.

De ontwikkelde bouwstenen vinden direct hun toepassing in de tandemtoepassing, gecombineerd of stand-alone. Daarom wordt verwacht dat de inzichten en processen die binnen PERCspective zijn ontwikkeld, zullen bijdragen aan deze EU-ambities. Bovendien heeft PERCspective sterk bijgedragen aan de zichtbaarheid van de Nederlandse kennisinstututen en apparatuurfabrikanten binnen het veld. Wat dit laatste betreft, zal het feit dat de meeste bouwsteenprocessen zijn ontwikkeld op of vertaald naar de industriële gereedschappen van de fabrikanten van apparatuur die binnen het consortium aanwezig zijn, bijdragen aan hun aanwezigheid en concurrentievermogen in deze opkomende markt.

Bijdrage van het project aan de doelstellingen van de TKI Urban Energy

De doelstellingen van het TKI Urban Energy zijn een duurzame infrastructuur en een versterking van de kennispositie. Het PERCspective-project heeft bijgedragen aan het bereiken van dit doel door het genereren van Nederlandse kennis over essentiële bouwstenen voor de Si-perovskiet tandem zonnecellen, en vooral ook door het ontwikkelen van hun fabricageprocessen op industriële gereedschappen van de Nederlandse apparatuurfabrikanten. Momenteel is er een sterk momentum om de productie van zonnecellen terug te brengen naar Europa, met de nadruk op Si-perovskiet tandemtechnologie. Het PERCspective-project heeft de kennispositie van het consortium binnen dit opkomende vakgebied versterkt en heeft ook geleid tot exposure. Als zodanig zal dit hoogstwaarschijnlijk leiden tot een prominentere rol voor zowel de academische partners als bedrijven binnen het PERCspective-project bij het realiseren van dit beoogde doel van Europese massaproductie van silicium-perovskiet tandemtechnologie.

Overzicht van openbaar verkrijgbare publicaties van PERCspective resultaten

- 1. ALD Zinc Oxide as a Passivating Conductive Contacting Layer for n^+ -doped Surfaces in Si Solar Cells**
B. Macco, B.W.H. van de Loo, M. Dielen, B.B. van Pelt, N. Phung, J. Melskens, W.M.M. Kessels
Solar Energy Materials & Solar Cells 233, 111386 (2021),
<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2021.111386>
- 2. Carrier-selective contacts using metal compounds for crystalline silicon solar cells**
J. Ibará-Michel, J. Dréon, M. Boccard, J. Bullock, B. Macco
Invited review for *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, January, 1–34 (2022). <https://doi.org/10.1002/pip.3552>
- 3. Temporal and Spatial Atomic Layer Deposition of Al-Doped Zinc Oxide as a Passivating Conductive Contact for Silicon Solar Cells**

B. Macco, M. L. van de Poll, B.W.H. van de Loo, T. M.P. Broekema, S.B. Basuvalingam, C.A.A. van Helvoirt, W.J.H. Berghuis, R. J. Theeuwes, N. Phung, W.M.M. Kessels
Solar Energy Materials & Solar Cells 245, 111869 (2022), [DOI: 10.1016/j.solmat.2022.111869](https://doi.org/10.1016/j.solmat.2022.111869)

4. Effective hydrogenation of poly-Si passivating contacts by atomic-layer-deposited nickel oxide

N. Phung, C.A.A. van Helvoirt, W. Beyer, J. Anker, R. Naber, M. Renes, W.M.M. Kessels, B. Geerligs, M. Creatore, B. Macco
IEEE J. Photovoltaics, PP, 1–9 (2022). <https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2022.3206895>

5. Atomic Layer Deposition of Conductive and Semiconductive Oxides – A review

B. Macco and W.M.M. Kessels
Invited review for *Applied Physics Reviews*, 9 (4), 041313 (2022),
<https://aip.scitation.org/doi/10.1063/5.0116732>

6. Efficient Continuous Light-Driven Electrochemical Water Splitting Enabled by Monolithic Perovskite-Silicon Tandem Photovoltaics

Datta, K., Branco, B., Zhao, Y., Zardetto, V., Phung, N., Bracesco, A., Mazzarella, L., Wienk, M. M., Creatore, M., Isabella, O. & Janssen, R. A. J., 10 Nov 2022, (E-pub ahead of print) In: *Advanced Materials Technologies*. XX, X, 2201131.

Contactpersoon voor meer informatie

dr. ir. Bart Macco, b.macco@tue.nl

Verkregen subsidie

Het project is uitgevoerd met subsidie van het Ministerie van Economische Zaken en Klimaat en het Ministerie van Landbouw, Natuur en Voedselkwaliteit, Nationale regelingen EZK- en LNV-subsidies, Topsector Energie uitgevoerd door Rijksdienst voor Ondernemend Nederland.