

# LICHTMANAGEMENT IN ULTRADUNNE ZONNECELLEN EN LEDS

Elektronica en optica gaan vaak hand in hand en hebben de maatschappij veel te bieden: van displays en infraroodpanelen tot leds en zonnecellen. Om deze devices te optimaliseren, is het zaak de interne optische verliezen tot een minimum te beperken, hetgeen ook wel wordt aangeduid als 'lichtmanagement'. In zonnecellen, bijvoorbeeld, worden ruwe spiegels toegepast om licht te verstrooien zodat de absorptiekans groter wordt en zo weinig mogelijk licht verloren gaat. In mijn promotieonderzoek ontwikkelde ik een nieuwe techniek, gebaseerd op simpele etsprocessen, om dergelijke ruwe spiegels te produceren. Dit is goed nieuws voor het maken van efficiënte ultradunne zonnecellen en het waarnemen van een tot dusverre ongrijpbare eigenschap van leds.

## Ultradunne III-V-zonnecellen

Zonne-energie speelt een steeds grotere rol in onze samenleving. Het gros van de zonnestroom wordt geleverd door panelen gebaseerd op kristallijn silicium (k-Si), een halfgeleidermateriaal dat ook te vinden is in computerchips. Gek genoeg wordt licht in k-Si niet erg sterk geabsorbeerd. Door dikke lagen te gebruiken en slimme optische technieken toe te passen, behalen k-Si-zonnecellen desondanks hoge rendementen. Er bestaan echter alternatieve materialen die in potentie efficiëntere zonnecellen kunnen opleveren. III-V-halfgeleiders die bestaan uit elementen uit groep III en V van het periodiek systeem, zoals galliumarsenide (GaAs), hebben uitstekende elektrische eigenschappen en absorberen zonlicht zeer sterk. Het wereldrecord rendement voor een enkelvoudige zonnecel van 29,1% is dan ook behaald met een dunne-film GaAs-zonnecel [1]. De productiekosten van deze zonnecellen zijn echter erg hoog waardoor ze commercieel niet aantrekkelijk zijn. Toch zijn er belangrijke toepassingen voor III-V-zonnecellen, zoals de stroom-

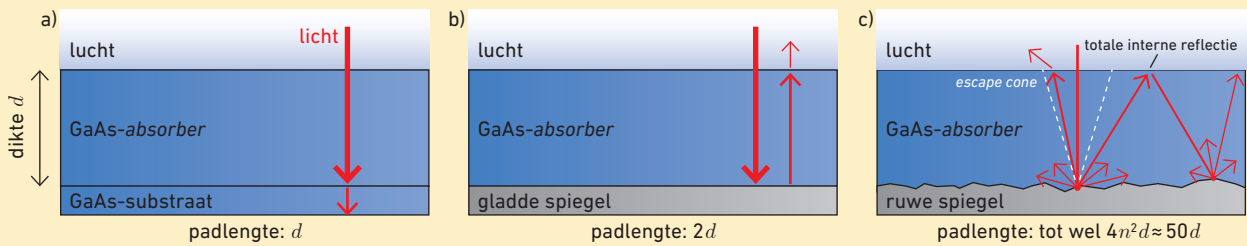
voorziening van satellieten en de stroomvoorziening van het International Space Station en de James Webb-ruimtetelescoop. Ondanks het feit dat III-V-zonnecellen reeds zo'n honderd keer dunner zijn dan k-Si, is er de laatste jaren aandacht voor zogeheten ultradunne III-V-zonnecellen [2]. Door de actieve laag nog eens een factor tien dunner te maken, kan bespaard worden op materiaal- en productiekosten [3]. Daarnaast zijn ultradunne zonnecellen beter bestand tegen degradatie in de ruimte, veroorzaakt door hoogenergetische straling [4]. Echter, een ultradunne zonnecel absorbeert intrinsiek minder zonlicht dan een cel met een conventionele dikte, waardoor het initiële rendement lager is. Om dit probleem te lijf te gaan kan, net als bij k-Si, de optische trukendoos opengetrokken worden.

## Lichtopsluiting

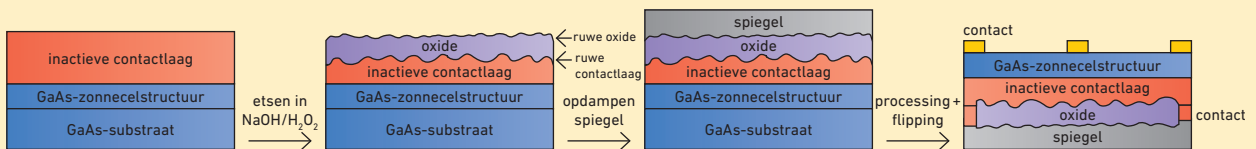
Om de inhoud van deze trukendoos te begrijpen, moeten we wat dieper ingaan op lichtabsorptie. In de klassieke limiet wordt de afname van de lichtintensiteit  $I$  beschreven door de wet van Lambert-Beer:

$$\frac{I}{I_0} = \exp(-\alpha L).$$

Hierin is  $I/I_0$  de fractie van de initiële lichtintensiteit  $I_0$  die niet geabsorbeerd is nadat het een padlengte  $L$  heeft afgelegd door een medium met absorptiecoëfficiënt  $\alpha$ . De fractie van de initiële lichtintensiteit die wel geabsorbeerd is, en die we in een zonnecel graag zo hoog mogelijk zien, wordt dus gegeven door  $1 - \exp(-\alpha L)$  en is gebaat bij een lange padlengte. Zonder optische trucage is  $L$  gelijk aan de dikte van de absorberende laag in een zonnecel (figuur 1a). Met een simpele truc, het aanbrengen van een gladde spiegel aan de achterkant van de zonnecel, kan de padlengte al verdubbeld worden zonder de cel dikker te maken (figuur 1b). In een ultradunne zonnecel is dit echter niet genoeg om de lichtabsorptie van een conventionele cel te evenaren. Daarvoor hebben we een speciale truc nodig die gebruikmaakt van het feit dat de brekingsindex  $n$  van halfgeleiders veel hoger is dan die van lucht. Zo heeft GaAs een brekingsindex  $n_{\text{GaAs}} \approx 3,65$  in het zichtbare deel van het spectrum, vergeleken



Figuur 1. Schematische weergave (zijaanzicht, niet op schaal) van de stralengang in zonnecellen. De padlengte van zwak geabsorbeerd (zon)licht in een zonnecel op een inactief substraat (a) en met een gladde (b) of ruwe (c) spiegel. Lichtverstrooiing aan de ruwe spiegel koppelt fotonen aan optische toestanden buiten de *escape cone*, waardoor deze totaal intern gereflecteerd worden en opgesloten zijn in de zonnecel, totdat ze geabsorbeerd worden of door verstrooiing weer binnen de *escape cone* geraken. Ondanks het feit dat golf-optische effecten belangrijk zijn in ultradunne lagen, is een stralenbeschrijving doorgaans een goede, informatieve benadering.



Figuur 2. Schematische weergave van de productiestappen van een dunne-film GaAs-zonnecel met verruwde spiegel. De GaAs-zonnecelstructuur bestaat in werkelijkheid uit meerdere lagen van verschillende materialen.

met  $n_{Lucht} = 1$ . Licht dat overgaat van een medium met een hoge index naar een medium met een lage index breekt van de normaal af, waarbij de hoeken met de normaal in beide media worden gegeven door de wet van Snellius. Vullen we nu als uitgaande hoek in het laag-indexmedium  $90^\circ$  in, parallel aan het grensvlak dus, dan is er een overeenkomstige ‘kritische hoek’ in het hoog-indexmedium die aangeeft welke lichtstralen nog kunnen ontsnappen naar het laag-indexmedium. Alle fotonen met een grotere hoek ondergaan totale interne reflectie en zijn als het ware gevangen in het hoog-indexmedium, waarmee de kritische hoek een zogeheten *escape cone* definieert. De kritische hoek van een GaAs-luchtgrensvlak is slechts  $16^\circ$  ten opzichte van de normaal, wat illustreert dat verreweg de meeste optische toestanden zich buiten deze *escape cone* bevinden. Om de absorptie van licht in een ultradunne zonnecel sterk te verhogen is het dus zaak het normaal invallende zonlicht te koppelen aan de optische toestanden buiten deze *escape cone*, een concept dat bekendstaat als lichtopsluiting. Dit is mogelijk met een verruwde spiegel aan de achterkant van de zonnecel. In het ideale geval verstrooit deze het

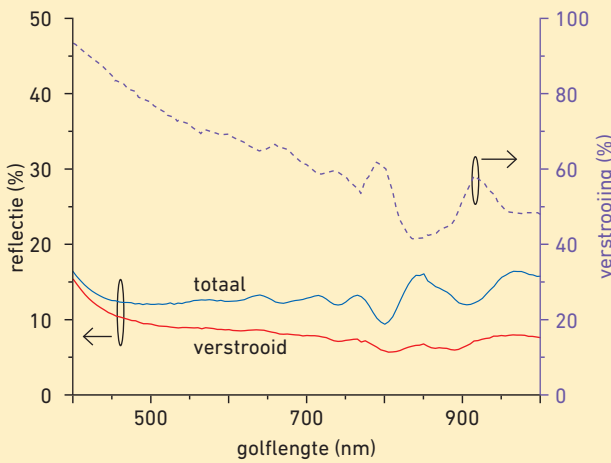
licht even sterk naar elke hoek en zorgt daarmee voor volledige randomisatie van het licht over alle mogelijke optische toestanden. Dit verhoogt de padlengte van het licht met maximaal een factor  $4n^2$ , wat voor GaAs neerkomt op grofweg een factor vijftig (figuur 1c). Dit klinkt op papier erg aantrekkelijk, maar de praktijk is vaak weerbarstig. De beschikbare processen om ruwe sterk lichtverstrooiende spiegels te creëren zijn namelijk dikwijls duur, complex, introduceren extra optische en/of elektrische verliezen of zijn slechts mondjesmaat effectief.

### Een nieuwe, eenvoudige aanpak

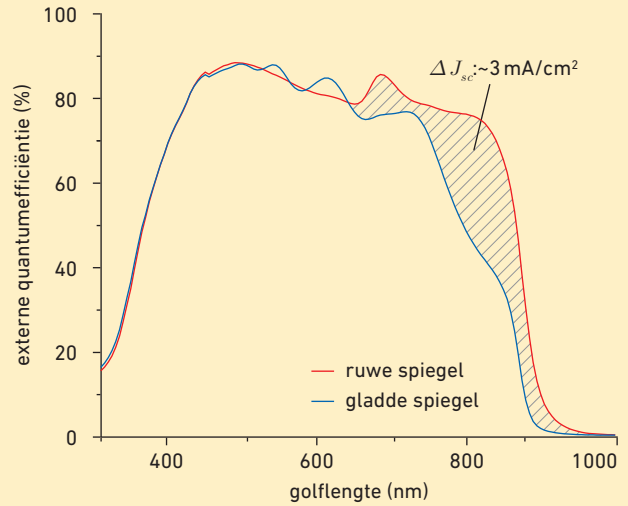
In mijn proefschrift presenteer ik een nieuw en eenvoudig nat-chemisch etsproces om ruwe III-V-oppervlakken te creëren die toepasbaar zijn als lichtverstrooiende spiegels in zonnecellen en leds [5]. Bij nat-chemische etsprocessen worden de atomen aan het geëtste oppervlak ofwel direct opgelost in het etsmiddel, ofwel eerst geoxideerd door een oxidator waarna een zuur, base of complexvormende stof dit oxide oplost en de oxidatieoploscyclus zich herhaalt. Het proces dat ik heb ontwikkeld aan



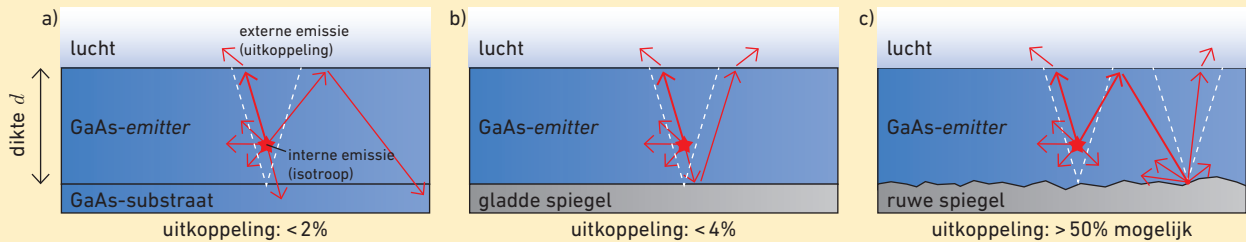
**Maarten van Eerden** studeerde (fysische) chemie aan de RU in Nijmegen, waar hij tevens promoveerde op onderzoek naar lichtmanagement in ultradunne zonnecellen met zijn proefschrift *Ultra-Thin Gallium Arsenide Solar Cells: Light Trapping, Photon Recycling & the Franz-Keldysh Effect*. Momenteel breidt hij dit onderzoek uit naar licht-emitterende diodes (leds) binnen een postdocaanstelling. [M.vanEerden@science.ru.nl](mailto:M.vanEerden@science.ru.nl)



Figuur 3. Totale (blauwe lijn) en verstrooide (rode lijn) reflectie-spectra van het verruwde halfgeleideroppervlak. De gestreepte lijn geeft de verstrooiingsfactor van het oppervlak weer, die wordt gegeven door de fractie van de totale reflectie die wordt verstrooid.



Figuur 4. Externe quantumefficiëntie van ultradunne GaAs-zonnecellen met een gladde of ruwe spiegel.



Figuur 5. Schematische weergave van de stralengang in leds. De uitkoppeling van interne emissie in een led op een inactief substraat (a) en met een gladde (b) of ruwe (c) spiegel. Van de isotrope interne emissie belandt intrinsiek zo'n 98% buiten de *escape cone*, wat de uitkoppeling in een led op een substraat met gelijke brekingsindex tot maximaal 2% beperkt. Een gladde spiegel kan naar beneden uitgestraalde fotonen reflecteren, waarna de fotonen met een richting binnen de *escape cone* kunnen ontsnappen. Een ruwe spiegel, echter, randomiseert de richting van fotonen na reflectie, waardoor elk gereflecteerd foton een kans heeft binnen de *escape cone* te raken, onafhankelijk van de initiële richting, wat de maximaal haalbare uitkoppeling sterk verhoogt. In (c) is de uitkoppeling sterk afhankelijk van de GaAs-dikte en de reflectiviteit van de ruwe spiegel, vanwege lichtabsorptie. In de praktijk zijn waarden van 10 tot 20% haalbaar voor realistische structuren.

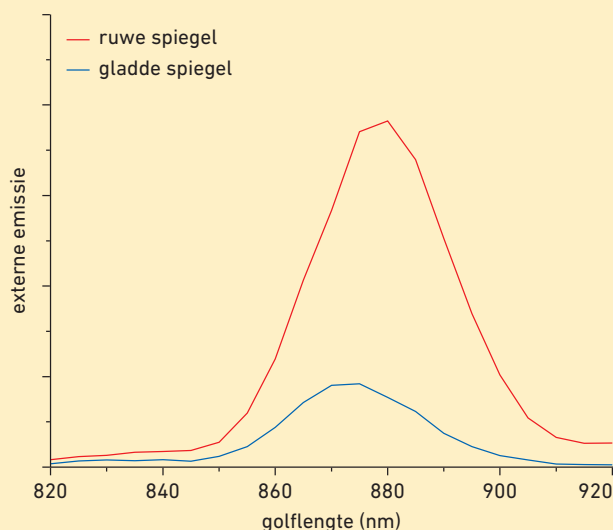
de Radboud Universiteit in Nijmegen werkt op basis van het tweede mechanisme. Bij bepaalde combinaties en concentraties van oxidator en base worden de reactieproducten niet snel genoeg afgevoerd van het oppervlak. Dit komt omdat in dit geval de initiële etssnelheid te hoog is in verhouding tot de oplosbaarheid van het oxide. Hierdoor raakt de etsvloeistof aan het oppervlak snel verzadigd met opgelost oxide en slaat er bij dit proces weer een oxidelaag neer op het halfgeleideroppervlak, als de etsoplossing niet geroerd wordt tijdens het etsen. Het chaotische karakter van

dit proces leidt tot twee verruwde oppervlakken, het oxide-luchtgrensvlak en het halfgeleider-oxidegrensvlak (figuur 2), ideaal voor lichtmanagement in zonnecellen en leds. Reflectiemetingen aan dit oppervlak laten namelijk zien dat de fractie van het gereflecteerde licht dat over een breed golflengtebereik diffuus verstrooid wordt hoger is dan 50% (figuur 3).

### Sluiten we het licht op?

Reflectiemetingen zeggen niet alles. De ultieme test voor dit ruwe oppervlak is natuurlijk de toepassing als spiegel in een daadwerkelijke

zonnecel. Dit is bereikt door op het oxide-luchtoppervlak een laag zilver op te dampen en het geheel verder te bewerken (figuur 2). De absorberende laag van de resulterende dunne-film GaAs-zonnecel is slechts 300 nm dik, terwijl conventionele GaAs-cellen typisch zo'n 2 tot 4  $\mu\text{m}$  dik zijn. In een zonnecel exciteert elk geabsorbeerd foton één elektron naar een hogere energietoestand, waarna deze kan bijdragen aan de generatie van stroom. De stroom(dichtheid) is dus een goede graadmeter voor de meerwaarde van de verruwde spiegel. Vergeleken met een ultradunne GaAs-zonnecel



Figuur 6. Externe emissie van ultradunne GaAs-zonnecellen, opererend als leds, met een gladde of ruwe spiegel.

	stroomdichtheid $J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	rendement $\eta$ (%)
gladde spiegel	21,7	18,5
ruwe spiegel	24,8	21,4

Tabel 1. Prestaties van de geproduceerde ultradunne GaAs-zonnecellen.

met gladde spiegel genereert de cel met verruwde spiegel ruim 3 mA/cm<sup>2</sup> meer stroomdichtheid, een relatieve verhoging van 14% (tabel 1). Dit vertaalt zich direct in een bijna 3% hoger absoluut rendement, waaruit blijkt dat de verruwde spiegel geen nadelige neveneffecten met zich meebrengt. Het behaalde rendement van 21,4% was op het moment van publicatie het hoogste rendement in de literatuur voor een ultradunne GaAs-zonnecel. Om nu het gunstige effect van de verruwde spiegel beslissend aan te tonen, kan de stroomopwekking ook spectraal opgelost gemeten worden. Hierbij meten we voor individuele golflengtes de fractie van de ingestraalde fotonen die wordt omgezet in stroom, de zogeheten externe quantumefficiëntie (figuur 4). Blauw licht, met een korte golflengte, wordt intrinsiek al sterk geabsorbeerd en heeft geen baat bij een ruwe lichtverstrooiende spiegel. Figuur 4 laat echter zien dat de absorptie van (infra)rode fotonen, die intrinsiek het zwakst worden geabsorbeerd, sterk verhoogd is in de zonnecel met een verruwde spiegel. Een dergelijk effect kan niet verklaard worden door willekeurige procesvariëaties of fluctuaties in laagdiktes, waardoor we kunnen concluderen dat de ruwe spiegel het licht inderdaad effectief opsluit!

### Optisch koelen

Naast het opsluiten van licht in zonnecellen kunnen ruwe spiegels ook gebruikt worden om licht te laten ontsnappen uit leds. Dit is conceptueel uitgelegd in figuur 5. De basis hiervoor is het feit dat absorptie en emissie van licht reciproke processen zijn. Elke optische ingreep die de absorptie bij een bepaalde golflengte verhoogt, zal tevens de emissie bij die golflengte verhogen. In leds is het cruciaal om intern gegenereerd licht te laten ontsnappen – uit te koppelen – zodat het niet als warmte verloren gaat. Dit is in het bijzonder relevant voor een nieuwe niche-toepassing, beoogd voor state-of-the-art- leds. Het is theoretisch namelijk mogelijk dat een led spontaan afkoelt zodra deze wordt aangezet [6]. De uitgestraalde fotonen voeren dan meer energie af dan er als elektrische input geleverd wordt. De benodigde extra energie wordt als warmte onttrokken aan het kristalrooster van de led, waardoor deze kan afkoelen als de warmteproducerende verliesprocessen klein genoeg zijn. Dit proces is volledig in overeenstemming met de thermodynamica omdat de totale entropie van het systeem toeneemt. De eisen aan de materiaalkwaliteit en lichtuitkoppeling om dit fenomeen

experimenteel waar te nemen en voor koeling toe te passen zijn echter extreem, waardoor dit in de praktijk nog nooit is gelukt. Daarom is het interessant dat de verruwde spiegel de uitkoppeling van intern gegenereerd licht sterk verbetert (figuur 6). Dit illustreert de mogelijkheden van het nieuwe etsproces om ook de efficiëntie van leds te optimaliseren. In een samenwerkingsverband met wetenschappers uit Finland en Frankrijk wordt deze spiegel nu geoptimaliseerd voor toepassing in leds, met als doel om optische koeling met behulp van leds voor het eerst in de praktijk waar te nemen. In dit complexe samenspel tussen optica en elektronica telt elk foton, wat het uiterste vraagt van de betrokken lichtmanagers.

### REFERENTIES

- 1 NREL, Best Research-Cell Efficiency Chart, [www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html](http://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html) (2022).
- 2 I. Massiot et al., Progress and prospects for ultrathin solar cells, *Nature Energy* **5**, 959–972 (2020).
- 3 K. A. Horowitz et al., A Techno-Economic Analysis and Cost Reduction Roadmap for III-V Solar Cells, Tech. Rep. NREL/TP-6A20-72103 (2018).
- 4 L. C. Hirst et al., Intrinsic radiation tolerance of ultra-thin GaAs solar cells, *Appl. Phys. Lett.* **109** (2016).
- 5 M. van Eerden et al., A facile light-trapping approach for ultrathin GaAs solar cells using wet chemical etching, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **28**, (2020).
- 6 T. Sadi et al., Thermophotonic cooling with light-emitting diodes, *Nature Photonics* **14**, 205–214 (2020).