

**Bereich**

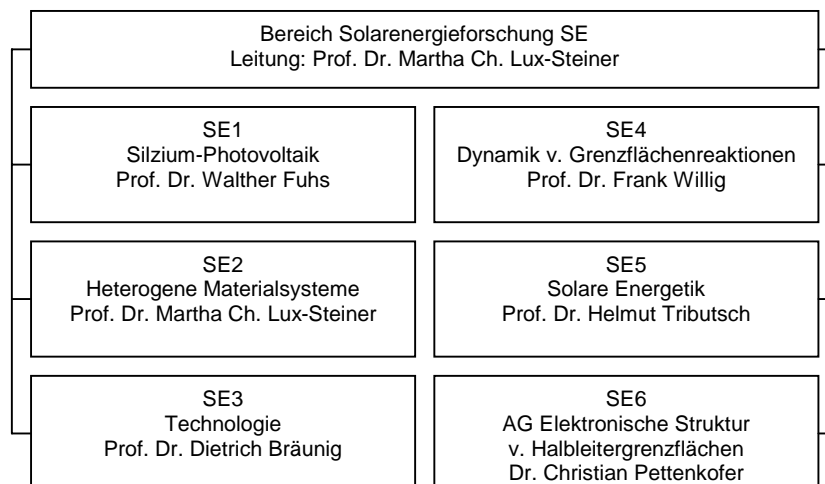
**SE Solarenergieforschung**

Der Forschungsschwerpunkt Solarenergie befasst sich mit **grundlegenden Fragen der photovoltaischen und photoelektrochemischen Wandlung der Sonnenenergie**. Ein zukünftiger großtechnischer Einsatz der Photovoltaik für die Elektrizitäts- und Brennstoffherzeugung wie Wasserstoff erfordert neue Technologien, die geringen Material- und Energieverbrauch, einfache Prozesstechnologie und die Möglichkeit zur kostengünstigen großflächigen Fertigung gewährleisten. Der Forschungsschwerpunkt konzentriert sich auf entsprechend zielorientierte Grundlagenforschung und darauf aufbauende technologische Entwicklung von Prototypen für die industrielle Anwendung. Die Arbeiten betreffen einerseits die Entwicklung von effizienten Dünnschichtszellen, die sich an den zur Zeit weltweit am weitesten entwickelten Halbleitermaterialien orientieren. Andererseits werden neue Materialkombinationen aus häufigen und umweltfreundlichen Elementen erforscht und die Brennstoffumsetzung in nassen Energiesystemen nach natürlichen Vorbildern erprobt. Insgesamt reichen die Arbeiten von der angewandten Grundlagen- und Materialforschung bis hin zur Technologieentwicklung für konkrete Zellenstrukturen und Herstellungsverfahren. Mit diesen Zielsetzungen betreiben die Abteilungen SE1 bis SE5 und die Arbeitsgruppe SE6 ihre Forschungsvorhaben:

- SE1 Silizium-Photovoltaik**
- SE2 Heterogene Materialsysteme**
- SE3 Technologie**
- SE4 Dynamik von Grenzflächenreaktionen**
- SE5 Solare Energetik**
- SE6 Arbeitsgruppe Elektronische Struktur von Halbleitergrenzflächen**

Die anderen Abteilungen aus dem HMI stützen diese Aktivitäten durch ihre eigenen langjährigen, spezifischen Erfahrungen, so z. B. bei den Heterostrukturen, den Festkörpergrenzflächen, den chemischen und elektrochemischen Verfahren. Dabei steht das weitgefächerte Angebot an analytischen Methoden wie die konventionelle Material- und Bauelementdiagnostik, die Grenzflächenanalytik, die Ionenstrahltechniken einschließlich der Wasserstoffanalytik, die Methoden der nuklearen Festkörperphysik, der Neutronenstrahlung und die Spektroskopie mit Synchrotronstrahlung zur Verfügung.

Alle Forschungsarbeiten sind auch auf die Aktivitäten der anderen FuE-Programme in der Bundesrepublik insbesondere bei den Partnerinstituten innerhalb der Helmholtz Zentren (HGF) und des Forschungsverbundes Sonnenenergie (FVS) abgestimmt. Im Raum Berlin/Brandenburg unternimmt das HMI auf dem Gebiet der Materialforschung spezielle Anstrengungen, den Kontakt und die Kooperationen zu festkörperphysikalisch orientierten universitären und außeruniversitären Einrichtungen sowie zur Industrie im Rahmen der Arbeitsgemeinschaft „Solare Materialien“ zu vertiefen.



**Abteilung**

**SE1 Silizium-Photovoltaik**



Die mittelfristig den Markt beherrschenden Solarzellen auf der Basis von mono- und multikristallinen Siliziumscheiben (Wafertechnologie) zeichnen sich durch Umweltverträglichkeit, ergiebige Ressourcen, Stabilität und Zuverlässigkeit aus. Dem stehen jedoch die hohen Herstellungskosten gegenüber. Eine Senkung dieser Kosten kann zum einen durch eine Vereinfachung der Prozesstechnik zum anderen durch drastische Materialeinsparungen erreicht werden. Beides erscheint möglich durch den Einsatz von Dünnschichttechnologien. Die Forschungsarbeiten der Abteilung zielen deshalb auf die Erarbeitung der wissenschaftlichen und technologischen Grundlagen für den Einsatz von Dünnschichttechnologien in der Siliziumphotovoltaik.

Zentrales Thema ist die Entwicklung von **Dünnschichtsolarzellen aus kristallinem Silizium** aufgebracht auf Billigsubstraten (Glas). Solche Zellen verbinden die Vorzüge der traditionellen Siliziumtechnologie mit hoher Produktivität von Dünnschichttechniken und geringem Materialverbrauch (Verringerung der Zellenstärke um Faktor 100). Die Abscheidung auf Glas begrenzt die mögliche Prozessstemperatur auf Werte unterhalb der Erweichungstemperatur des Glassubstrats ( $T < 550\text{ °C}$ ). Für diesen Temperaturbereich müssen geeignete Abscheidungsverfahren (Plasmatechnologie) und Prozessierungsprozesse erprobt werden.

Auf Kostensenkung durch einfachere Prozesstechnik zielen Zellenkonzepte, die auf **Silizium-Heterostrukturen** basieren, bei denen die hochdotierten Schichten des Front- und Rückkontakts auf mono- oder multikristallinen Si-Scheiben oder auf polykristalline Si-Dünnschichten aus der Gasphase bei niedrigen Temperaturen abgeschieden werden. Diese Konzepte erfordern ein gezieltes "Grenzflächen-Engineering" des Übergangs vom Si-Absorber zum Heteroemitter.

#### Arbeitsschwerpunkte

- Zellenprozesstechnik für  $T < 550\text{ °C}$
- Zellenkonzepte: Dünnschichtsolarzellen und Si-Heterostrukturen
- Plasmadepositionstechnologie
- Verfahren zur Kristallisierung von amorphem Silizium
- Materialwissenschaftliche Grundlagen
- Entwicklung innovativer Messtechnik

## Silizium Photovoltaik

### Dünnschichtsolarzellen aus kristallinem Silizium

*Projektziel ist die Entwicklung von Dünnschichtsolarzellen aus mikrokristallinem und polykristallinem Silizium auf Glassubstraten. Dazu müssen konsequent Niedertemperaturprozesse eingesetzt werden ( $T < 550\text{ °C}$ ). Zur Herstellung der kristallinen Si-Filme werden Verfahren der Plasmatechnologie (PECVD, ECR-PECVD) eingesetzt. Dabei sollen die spezifischen Vorteile der ECR-Technologie ausgenutzt werden (hohe Depositionsrate, Niedertemperaturepitaxie). Folgende Wege werden erprobt: (1) Direkte Abscheidung auf Glassubstrate, (2) Deposition von amorphen Filmen und anschließende thermische Kristallisierung, (3) Herstellung von Saatschichten (Laserkristallisation, Me-induzierte Kristallisation) und deren Verdickung durch Niedertemperaturepitaxie. Die Filme werden mit dem Ziel charakterisiert, Zusammenhänge zwischen relevanten physikalischen Eigenschaften und den Prozessparametern zu erarbeiten: Morphologie und Struktur, elektronische Eigenschaften, Defektstruktur, Transport- und Rekombinationsmechanismen.*

Ein zentrales Konzept für die Herstellung einer polykristallinen Silizium-Solarzelle auf Glas besteht darin, dass die elektronisch aktive Absorberschicht auf eine grobkristalline Saatschicht durch epitaktisches Wachstum abgeschieden wird. Eine Solarzelle wird dann mit einem bei niedriger Substrattemperatur aus der Gasphase abgeschiedenen Emitter (Niedertemperaturemitter) realisiert. In drei Teilschritten wurden ermutigende Fortschritte er-

zielt, die nahelegen, dieses Saatschichtkonzept mit Nachdruck weiter zu verfolgen:

#### 1. Saatschichten

Sowohl durch Al-induzierte Kristallisierung als auch durch Laserkristallisierung wurden polykristalline Siliziumfilme (pc-Si) auf Glassubstraten hergestellt.

#### 2. Niedertemperaturepitaxie

Im Temperaturbereich  $300\text{--}450\text{ °C}$  wurde mit der ECR-PECVD-Technik (Electron-Cyclotron-Resonance Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) epitaktisches Wachstum mit einer Schichtdicke um  $1\text{ }\mu\text{m}$  auf Si(100) realisiert.

#### 3. Niedertemperaturemitter

Es wurden Solarzellen aus monokristallinem Si sowohl durch epitaktische Abscheidung von c-Si(P) als auch als Heterokontakt mit amorphem a-Si:H(P) mit Wirkungsgraden von 14-15 % bzw. 13,6 % hergestellt.

#### Saatschichten

- Metall-induzierte Kristallisation

Amorphes Silizium kann im Kontakt mit Metallen deutlich unterhalb der eutektischen Temperatur des Me/Si-Systems kristallisieren. Im Falle der Al-induzierten Kristallisation kann dabei ein kompletter Schichtaustausch realisiert werden: Aus der Schichtfolge Glas/Al/a-Si wird durch Temperung bei  $300\text{--}500\text{ °C}$  Glas/pc-Si/Al(Si). Dieser Kristallisationsprozess ist nicht mit der Bildung eines stabilen Silizids verbunden und findet deutlich unterhalb der eutektischen Temperatur des Al/Si-Systems von  $577\text{ °C}$  statt. Abb.1 zeigt die zeitliche Entwicklung. Nach einer Temperzeit von  $t = 5\text{ min}$  bei  $500\text{ °C}$  bildet sich ein Si-Kristallit an der a-Si/Al Grenzfläche, der bei weiterer Temperung zunächst vertikal und dann horizontal weiterwächst. Nach  $t = 10\text{ min}$  hat der Kristallit eine Ausdehnung von etwa  $2\text{ }\mu\text{m}$ .

Er wächst weiter, bis sein laterales Wachstum durch andere Kristallite begrenzt wird, nach 60 min hat sich ein geschlossener polykristalliner Si (pc-Si) Film ergeben.

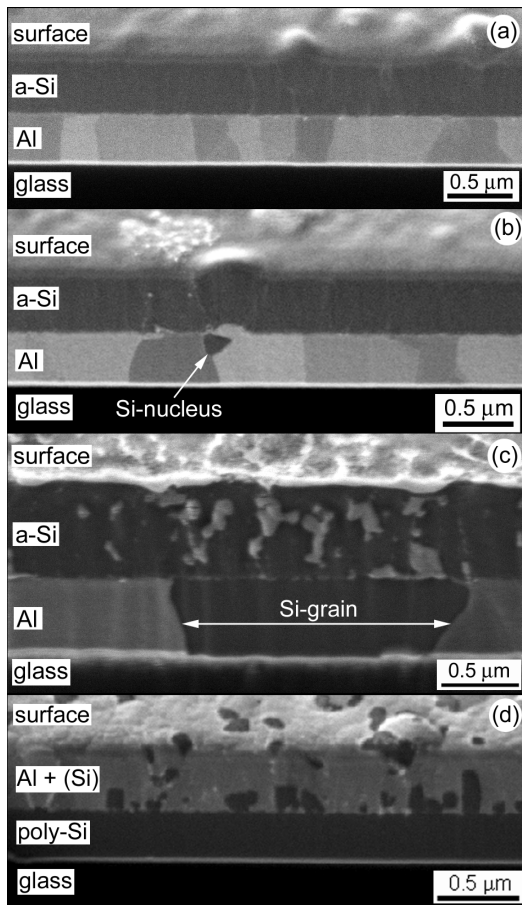


Abb. 1: Querschnittsaufnahmen (Focused Ion Beam) a) vor und nach Temperung bei 500 °C für b) 5 min, c) 10 min und d) 60 min.

Der Al-induzierte Schichtaustausch (ALILE) stellt den ersten echten Niedertemperaturprozess dar, der zu einem grobkörnigen polykristallinen Si-Film auf Glas führt. Die Korngröße solcher Filme beträgt um 10 μm, die Körner haben (100)-Vorzugsorientierung und sind hoch mit Al dotiert. Solche Filme empfehlen sich deshalb als p<sup>+</sup>-Saatschichten für eine epitaktische Abscheidung eines p<sup>+</sup> Absorbers. Dazu müssen aber zunächst Schichtstrukturen des Typs Glas/Al/pc-Si(p<sup>+</sup>) für Zellenstrukturen realisiert werden.

Große Körner entstehen bei dem ALILE-Prozess, weil mit wachsender Korngröße die Keimbildung unterdrückt wird. Man kann den Kristallisationsprozess in vier Einzelschritte zerlegen: (1) a-Si-Dissoziation und Lösung im Al, (2) Si-Diffusion im Al, (3) Nukleation an Korngrenzen an der Oberfläche der Al-Schicht und (4) Wachstum der Kristallite. Der zeitbestimmende Prozess ist dabei der Diffusionsprozess. Die treibende Kraft ist der Unterschied der chemischen Potentiale des Si an den a-Si/Al und Al/c-Si Grenzflächen. Das Wachstum von großkörnigem Si kann damit quantitativ beschrieben werden, dass die Si-Verarmungsgebiete um die wachsenden Körner zu einem frühen Stadium der Filmbildung überlappen und damit die weitere Nukleation unterbunden wird.

- Laserkristallisierung

Durch stufenweise Laserkristallisation (EXCIMER-Laser) von undotiertem amorphem Silizium (a-Si:H) wurden auf Glas polykristalline Si-Filme mit Korngrößen von bis zu 5 μm hergestellt. Die interessante Frage dabei war, ob es möglich ist, durch Verwendung von a-Si:H eine in-situ Passivierung der pc-Si-Filme zu realisieren. Durch geeignete Prozessführung kann man in der Tat erreichen, dass die pc-Si-Filme bis zu 4 at% Wasserstoff enthalten. Infrarotspektroskopie zeigt, dass ein großer Teil dieses Wasserstoffs in Clustern gebunden ist. Dotierung der Filme führt zu einer Änderung von Prozessparametern nicht aber zu einer grundsätzlichen Änderung der Struktur. Die {111}-Vorzugsorientierung der Schichten mit großen Körnern wird weder durch moderate noch durch hohe n- oder p-Dotierung beeinflusst.

#### Niedertemperaturepitaxie

Mit Hilfe der ECR-PECVD-Technik wurde epitaktisches Filmwachstum mit guter kristalliner Qualität auf Si-Wafern mit (100)-Orientierung bereits bei Temperaturen von 325 °C realisiert. Fig. 2 zeigt Rutherford-Rückstreu-Spektren (RBS) für unterschiedlich dicke Filme. Für den 300 nm dicken Film ergibt sich die für eine periodische Struktur typische niedrige Streurrate. Dagegen zeigt die Erhöhung der Streurrate im Falle des dickeren Films (1,3 μm) die Entstehung von struktureller Unordnung an.

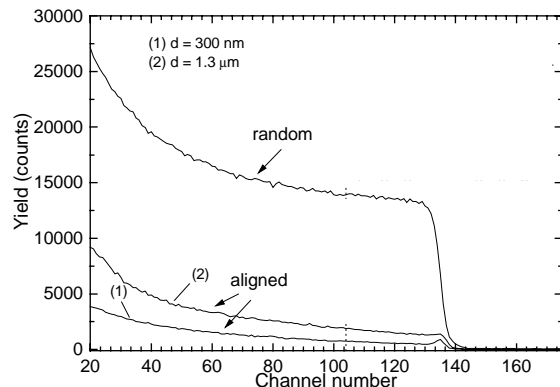


Abb. 2: Rutherford-Rückstreuung (RBS) von epitaktisch auf Si(100)-Wafern bei 325 °C deponierten undotierten Si-Filmen.

Elektronenmikroskopische Untersuchungen zeigten, dass es sich dabei nicht einfach um einen Umschlag von epitaktischem kristallinem zu amorphem Wachstum handelt. Vielmehr wächst die Unordnung graduell mit der Dicke an. An größeren Defekten entsteht amorphes Wachstum, das sich trichterförmig zur Oberfläche hin fortsetzt. Bei einer Dicke von 1,6 μm bestanden etwa 10-15 % der Oberfläche aus solchen amorphen Inseln. Mit steigender Substrattemperatur nimmt der Grad der Fehlordnung stark ab.

Solarzellen mit Niedertemperaturemitter

Durch epitaktische Abscheidung dotierter Si-Filme (P oder B) auf Si(100) Substrate können Emitter-schichten für Solarzellen bei niedrigen Temperaturen abgeschieden werden. Fig. 3 zeigt die Struktur der Solarzelle, bei der die epitaktische Schicht in einer Dicke von 100 nm auf einem Cz-Si-Wafer bei 325 °C deponiert wurde. Mit Antireflexschicht (ARC) ergibt sich mit einfacher Zellentechnologie ein Wirkungsgrad von 14,5 %.

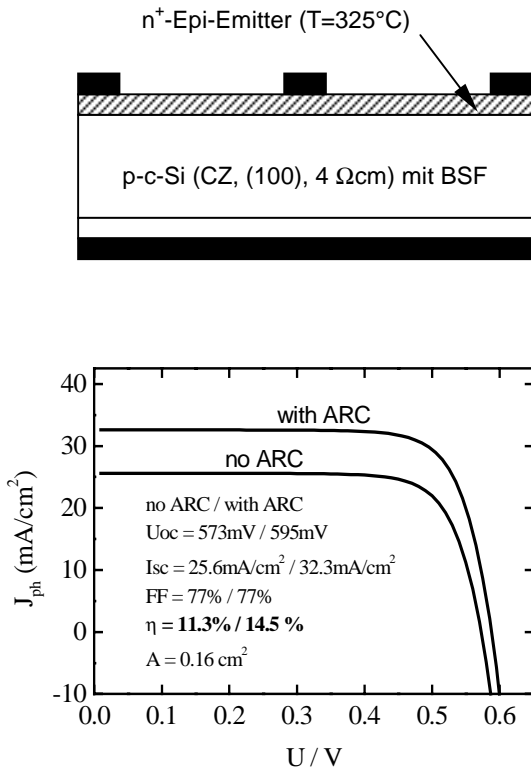


Abb. 3: Struktur und I-V-Kennlinien einer Si-Solarzelle mit epitaktisch bei 325 °C aus der Gasphase abgeschiedenen Emitter.

Messungen von elektrisch detektierter magnetischer Resonanz (EDMR) erlauben die mikroskopische Identifizierung von spinabhängigen Transport und Rekombinationspfaden. Im EDMR-Spektrum der Zellen mit phosphordotiertem Emitter tritt bei 5 K im Kurzschlussstrom ein Signal mit Dublettsstruktur auf, das der Hyperfeinstruktur von  $^{31}\text{P}$  zuzuordnen ist (Abb. 4).

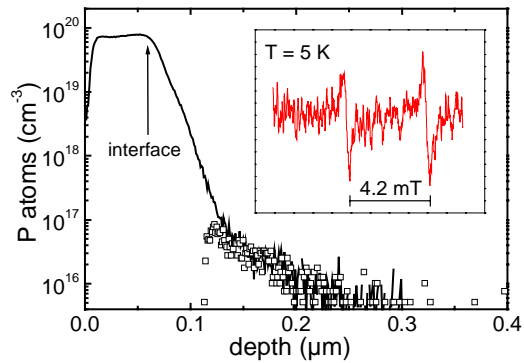


Fig. 4: Anomale P-Diffusion in Si-Solarzelle, SIMS-Profil und EDMR-Signal bei 5 K

Dieses Signal kann nicht im phosphordotierten Emitter entstehen, da bei der P-Konzentration von fast  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  die Feinstruktur als Folge der Störbandbildung nicht auftreten kann. Das Signal muss deshalb auf P-Atome zurückgeführt werden, die in geringer Konzentration in den Si-Wafer trotz der niedrigen Prozesstemperatur eindiffundiert sind. Sorgfältige SIMS-Messungen bestätigten diese Schlussfolgerung (Fig. 4). Die anomale Phosphordiffusion ist nicht nur wissenschaftlich sondern auch technologisch interessant. Sie kann zur Realisierung eines vergrabenen pn-Übergangs genutzt werden. Möglicherweise ist dies der Grund für die gute Qualität dieser Solarzellen.

W. Fuhs, L. Elstner, K. Lips, M. Birkholz, Ch. Böhme, E. Conrad, S. Brehme, W. Henrion, P. Kanschatsch, P. Lengsfeld, Müller, O. Nast, N. Nickel, J. Platen, P. Reinig, M. Rebien, B. Selle, I. Sieber

## Grenzflächen und Passivierung

Grenzflächen sind wegen Potentialdiskontinuitäten und erhöhter Zustandsdichte Ursache von Rekombinationsverlusten. Es ist das Ziel des Projekts, Niedertemperaturverfahren zur Passivierung für die unterschiedlichen Grenzflächen von konventionellen Solarzellen und von Dünnschicht-Solarzellen und die für die Analytik notwendige innovative Meßtechnik zu entwickeln. Zur Vorreinigung, Glättung und chemischen Konditionierung der Oberflächen vor Depositionsprozessen und zur Präparation passivierender Zwischenschichten sollen nasschemische und elektrochemische Verfahren eingesetzt werden.

Zur Konditionierung von Silizium-Oberflächen wurden in den letzten Jahren die Wasserstoff(H)-Terminierung und die Passivierung mit ultradünnen Oxidschichten entwickelt und vielfach bei der Präparation von Heterostrukturen eingesetzt. Durch geeignete Prozesstechnik konnte die Stabilität der H-Terminierung gegen Rückoxydation an Luft für Si(100) auf 2 Stunden und für Si(111) auf bis zu 48 Stunden verbessert werden. Vergleichende Untersuchungen oxydierender nasschemischer Behandlungen mittels Oberflächen-Photospannung (SPV)-Messungen ergaben, dass die klassischen Reinigungs- und Oxydationsverfahren generell zu hohen positiven Ladungen und hohen Zustandsdichten  $D_{it,min} > 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$  an der Grenzfläche führen. Dagegen wurden für die Oxydation in deionisiertem

Wasser Bedingungen gefunden, unter denen die Dichten der positiven Oxydladung und der Defekte im Verlauf der Oxydation signifikant reduziert werden können (Abb. 5).

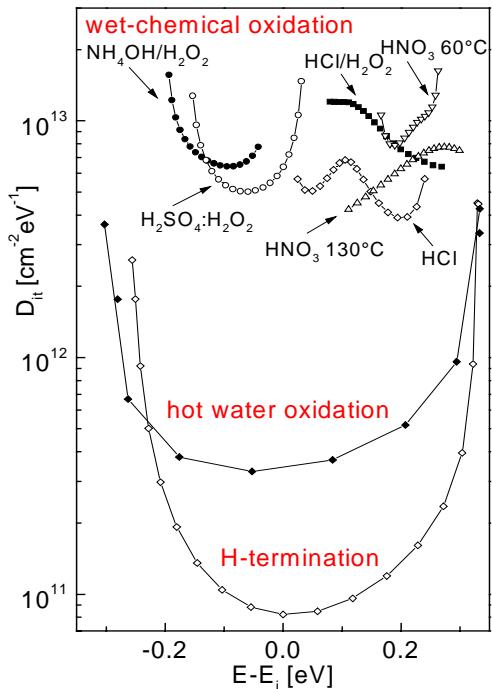


Abb. 5: Zustandsdichteverteilungen nasschemisch behandelter Si(111)-Oberflächen

Als neue Variante einer Niedertemperatur-Passivierung von Si-Oberflächen wurde die elektrochemische Beschichtung mit organischen Molekülen erprobt. Besonders interessant ist dabei die Frage, ob es möglich ist, Pufferschichten für Heterostrukturkontakte mit durch die Molekülstruktur definierten Dipolmomenten zu realisieren. Die Untersuchungen wurden mit 4-Bromobenzol-Radikalen begonnen, die sich aus einem wässrigen Elektrolyten abscheiden lassen. Photolumineszenzmessungen zeigten, dass sich die Defektdichte gegenüber einer klassisch H-terminierten Oberfläche nur um den Faktor 2 erhöht. Die Wirkung des Dipols zeigte sich in einer Reduzierung der Bandverbiegung an der Si-Oberfläche von bis zu 65 meV.

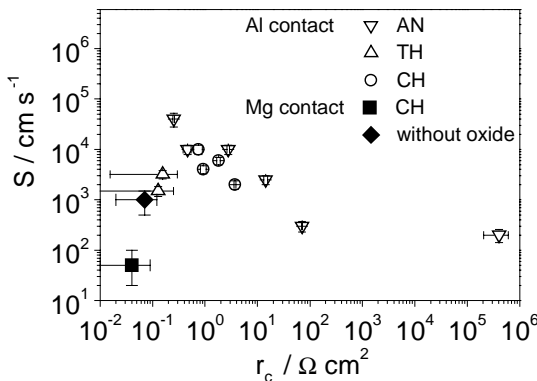


Abb. 6: Korrelation von Rekombinations-geschwindigkeit  $S$  an der Grenzfläche und Kontaktwiderstand  $r_c$  für MIS-Kontakte auf  $n$ -Si; Präparation der Tunneloxidschicht anodisch (AN), thermisch (TH) und nasschemisch (CH).

Als Alternative zum Rückkontakt mit diffundiertem back surface field (BSF) wurden MIS-Tunnelkontakte untersucht. Für  $n$ -Si konnten mit Mg als Kontaktmetall applikativ verwertbare Ergebnisse erzielt werden. Mit optimierten nasschemisch erzeugten Tunneloxidschichten gelang es, die Rekombinationsgeschwindigkeit an der Grenzfläche auf  $S = 50$  cm/s und den Kontaktwiderstand auf  $r_c = 0,04 \Omega\text{cm}^2$  zu senken (Fig. 6). Der Einsatz wurde in einer  $p^+n$ -Solarzelle erfolgreich erprobt. Damit steht für diesen Zellentyp eine einfache Niedertemperatur-Präparationsmethode für einen rekombinationsarmen Rückkontakt zur Verfügung.

W. Füssel, H. Angermann, W. Fuhs, Hartig, K. Kliefoth, J. Rappich

### Silizium-Heterostrukturen

*Interfaceengineering von TCO/Si- und a-Si:H/Si-Heterostrukturen mit dem Ziel, effiziente Heteroemittersolarzellen auf kristallinem Silizium zu entwickeln. Dies erfordert exzellente Grenzflächenpassivierung und Einstellung der Bandoffsets durch geeignete Pufferschichten. Analyse der elektronischen Eigenschaften dünner Emitterschichten. Umsetzung der Ergebnisse in technologisch relevante Verfahren wie Sputtern und CVD.*

#### a-Si:H(n)/c-Si(p) Heterosolarzelle

Bei einer a-Si:H(n)/c-Si(p) Heterosolarzelle wird auf einem monokristallinen Si-Wafer eine dünne amorphe Emitterschicht (20nm) bei etwa 200 °C durch Plasmadeposition abgeschieden (Abb. 7). Kritische Parameter bei der Herstellung eines solchen Niedertemperaturemitters sind vor allem die Dicke der Emitterschicht und die Konditionierung der Si-Oberfläche vor der Abscheidung. Wegen der Absorptionsverluste in der Emitterschicht nimmt der Wirkungsgrad mit abnehmender Dicke der a-Si:H Schicht zu. Die besten Ergebnisse wurden mit nasschemisch geglätteten und anschließend H-terminierten Oberflächen erzielt. Die effektive Rekombinationsgeschwindigkeit an der Grenzfläche konnte dabei auf Werte von 80-100 cm/s gesenkt werden.



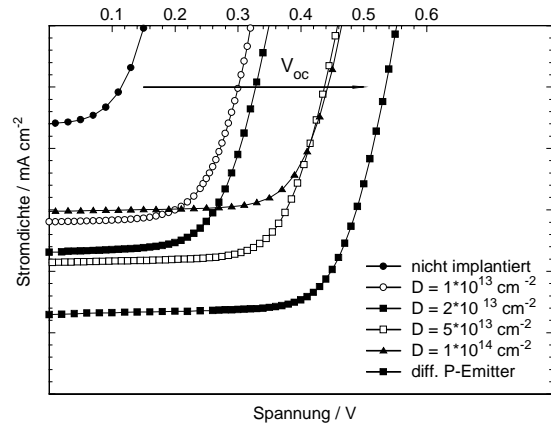
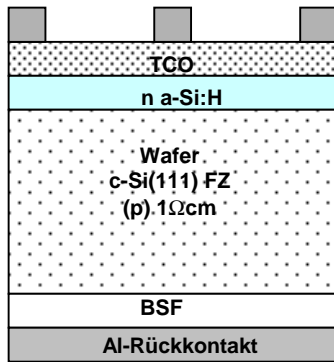


Abb. 8: Hellkennlinien von ZnO:Al/(n)p-Si Solarzellen mit unterschiedlicher Antidotierung (Parameter: Implantationsdosis). Im Gegensatz zu  $V_{oc}$  sind die Werte von  $I_{sc}$  aus meßtechnischen Gründen nicht relevant.

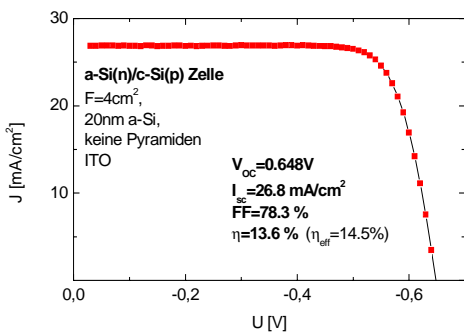


Abb. 7: Zellenaufbau und Hellkennlinie einer a-Si:H(n)/c-Si(p) Heterosolarzelle.

Der bisher erreichte Wirkungsgrad auf planarer Si-Oberfläche beträgt 13,6 %.

Die Anpassung der Energiebänder an der Heterogrenzfläche (Bandoffset) stellt neben der Rekombination die entscheidende Größe für die Effizienz der Heterosolarzelle dar. Untersuchungen der Photoinjektion ergaben einen geringen Offset von  $\Delta E_c = 70 \text{ meV} \pm 50 \text{ meV}$  der Leitungsbänder und einen erheblich höheren Wert am Valenzband  $E_v = 460 \text{ meV} \pm 50 \text{ meV}$ . Überraschend war das Ergebnis, dass die Barrierenenergie des ZnO:Al/a-Si:H Heteroüberganges den Potentialverlauf in der Emitterschicht und die Bandverbiegung im c-Si erheblich beeinflussen kann.

#### TCO/c-Si-Heterosolarzellen

Heteroübergänge aus transparenten leitfähigen Schichten und Silizium sind wegen ihres einfachen Aufbaus für die Photovoltaik besonders interessant. In der Literatur haben solche Zellen zuweilen sehr hohe Wirkungsgrade von bis zu 16 % erreicht. Das Wirkprinzip solcher Zellen ist allerdings noch weitgehend ungeklärt. Es könnte sich um eine reine Schottkystruktur, eine MIS-Tunnelstruktur oder aber auch um eine Erhöhung der Potentialbarriere durch eine ultraflache Antidotierung handeln.

Simulationsrechnungen zeigen, dass bereits eine geringe Antidotierung von einigen  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  mit einer Tiefe von 20 bis 30 nm zu einer effektiven Barriere von mehr als 0.9 eV führt. Die Leerlaufspannung erreicht damit Werte nahe denen einer pn-Struktur bei hohem Kurzschlußstrom. In der Tat ergibt sich in einer ZnO:Al/Si Heterostruktur bei einer Gegendotierung eines p-leitenden Si Wafers an der Oberfläche mit Phosphor eine Erhöhung der Leerlaufspannung. Fig. 8 zeigt als Beispiel Ergebnisse an ZnO:Al/p-Si Heterostrukturen, bei denen die Antidotierung durch eine stufenweise P-Implantation bis in eine Tiefe von etwa 30-50 nm realisiert wurde.

M. Schmidt, M. Brauer, F. Fenske, W. Fuhs, A. Froitzheim, A. Schöpke, B. Selle

