

Poster II

Dünnschichtsilizium

Flexible Silizium-Dünnschicht-solarzellen mittels Transfer monokristalliner Schichten

Einleitung

C. Berge
M. Zhu
W. Brendle
M.B. Schubert
J.H. Werner
Universität Stuttgart
Christopher.Berge@
ipe.uni-stuttgart.de

Der Transfer monokristalliner Siliziumfilme auf unterschiedlichste Fremdsubstrate wie Glas oder Plastik ist ein vielversprechender und, wie wir wiederholt zeigen konnten, erfolgreicher Weg zur Herstellung dünner Siliziumsolarzellen [1]. Die hervorstechenden Eigenschaften des Transferansatzes sind dabei:

- die herausragende elektronische Qualität der epitaktisch gewachsenen Bauelementschicht
- die nahezu beliebige Wahl des Fremdsubstrates und
- die Möglichkeit der Anwendung etablierter und gut verstandener Prozesse aus der Silizium-Halbleiterfabrikation wie Diffusion, Oxidation und nasschemische Behandlung.

Wir berichten in dieser Arbeit über die jüngsten Fortschritte zum Verständnis der Trennschichtherstellung, die es uns mit großer Reproduzierbarkeit erlauben, 15 bis 45 μm dünne monokristalline Siliziumfilme mit bis zu 150 mm Durchmesser auf flexible Plastikfolie zu transferieren.

Filmherstellung und Solarzellenprozessierung

Unser Prozess beginnt mit der Herstellung einer porösen Doppelschicht auf einem hoch dotierten $10 \text{ m}\Omega\text{cm}$ p -Typ (100)-orientierten Silizium Wafer. Anodisches Ätzen in einer HF-Ethanol-Lösung führt zur Bildung von porösem Silizium, wobei durch Erhöhung des Stromflusses während des Ätzens eine vergrabene Schicht erhöhter Porosität hergestellt wird. Tempern dieser porösen Doppelschicht bei 1.100°C in Wasserstoffatmosphäre führt zur Restrukturierung der porösen Schicht, wobei das Fehlvolumen durch die Bildung größerer Hohlräume ausgeglichen wird. Während diese Hohlräume in der oberen niederporösen Schicht Ausdehnungen von einigen 10 nm besitzen, bilden sich in der vergrabenen Schicht Hohlräume mit lateralen Dimensionen von mehreren $10 \mu\text{m}$, die nur durch dünne Stege voneinander getrennt sind. Diese vergrabene Schicht ist daher mechanisch instabil und dient am Ende des Prozesses als Trennschicht, welche das Ablösen der gesamten Schichtstruktur vom Substratwafer erlaubt.

Im nachfolgenden Prozessschritt wird zunächst bei 1.100°C die mehrere μm dicke bordotierte Bauelementschicht mit einer Wachstumsrate von $0.8 \mu\text{m}/\text{min}$ aus Trichlorsilan epitaktisch aufgewachsen. Es folgt die Herstellung der Solarzelle mittels Standardhalbleitertechnologie. Die Prozessschritte umfassen die Gasphasendiffusion des pn -Übergangs, nasschemische random-pyramid-Texturierung, SiN_x -Passivierung der Vorderseite und lithographische Herstellung der aufgedampften Ti/Pd/Ag-Frontkontakte. Abschließend wird ein transparentes Fremdsuperstrat auf die Vorderseite aufgebracht und die Schicht vom Wafer getrennt. Es folgt die Komplettierung der Solarzelle durch Aufdampfen des Al-Rückseitenkontakts.

Mit dieser Technologie konnten wir Wirkungsgrade von 16.6% (45 μm dicker epitaktischer Absorber, Transfer auf Glas) bzw. 14.6% (40 μm Absorber, Transfer auf 250 μm dicke Plastikfolie) erreichen [1,2].

Finite Elemente-Modellierung der Stromdichte und Optimierung der Ätzzelle

Die mechanische Stabilität der Trennschicht besitzt starken Einfluss auf die Prozessausbeute. Einerseits muss die Trennschicht stabil genug sein, um die Bauelementschicht während des gesamten Prozesses auf dem Wafer zu halten, andererseits muss sie nach Prozessende den Transfer ohne Beschädigung des Bauelementes erlauben. Da die mechanischen Eigenschaften stark von den Ätzbedingungen abhängen, müssen diese genauestens und auch lateral homogen kontrolliert werden. Durch unterschiedliche Ätzströme können die für den Transfer notwendigen lokalen Kräfte leicht um eine Größenordnung variieren [2]. Zur Modellierung der Ätzstromverteilung führen wir Finite Elemente-Berechnungen mit dem kommerziell erhältlichen Programm FEMLAB [3] durch.

Dabei berechnen wir für unterschiedliche Elektrodengeometrien und -abstände sowie verschiedene Ätzzellengeometrien die Stromdichte auf der Waferoberfläche. Die zugrunde liegende Geometrie entspricht der aktuellen Konfiguration unserer neuen 150 mm Ätzzelle. *Abb. 1* zeigt beispielhaft eine solche Berechnung der Ätzstromdichte in der Ätzzelle und das daraus ermittelte Profil der Ätzstromdichte auf der Waferoberfläche. Die Berechnungen zeigen eine gute Übereinstimmung mit beobachteten lokalen mechanischen Eigenschaften der Trennschicht und zeigen Wege zur weiteren Optimierung des Transferprozesse auf.

Durch kleinere Modifikationen an der Ätzzelle konnten Reproduzierbarkeit und Ausbeute erheblich gesteigert werden, und es konnten komplette Filme mit 176 cm² Fläche defektfrei auf Plastikfolie transferiert werden.

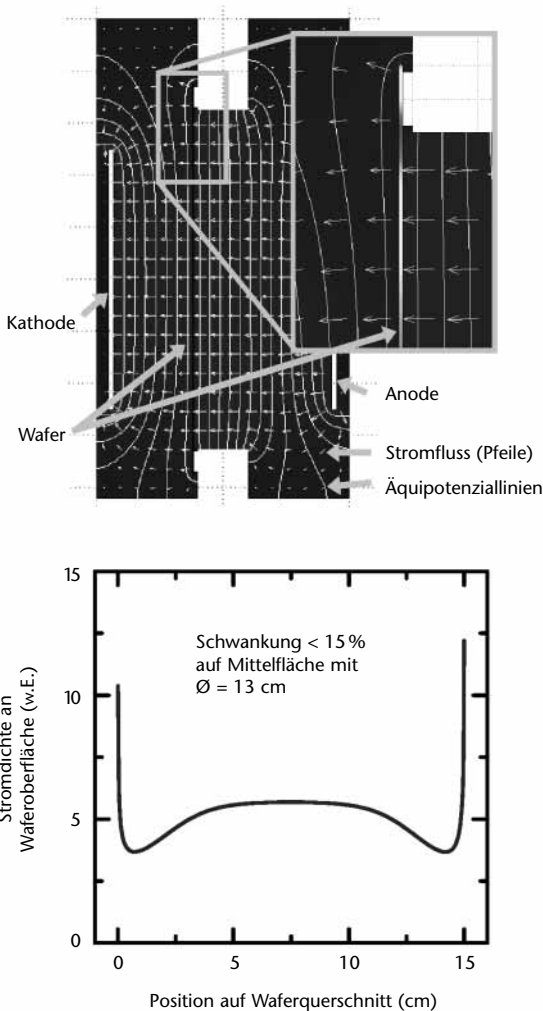


Abbildung 1:
Beispielhafte Berechnung der zweidimensionalen Verteilung der Ätzstromdichte (oben) und daraus errechneter Ätzstrom an der Position des Wafers senkrecht zur Waferoberfläche (unten)

Literatur

- [1] J.H. Werner, T.A. Wagner, C. Gemmer, C. Berge, W. Brendle, and M.B. Schubert, Recent Progress on Transfer-Si Solar Cells at ipe Stuttgart, presented at 3rd World Conf. on Photovolt. Energy Conv. (2003).
- [2] C. Berge, T.A. Wagner, W. Brendle, C. Craff-Castillo, M.B. Schubert, and J.H. Werner, Flexible mono-crystalline Si films for thin film devices from transfer processes, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 769, 2.7 (2003).
- [3] FEMLAB 2.2, COMSOL AB, Tegnérgatan, Se-111 40 Stockholm (Sweden), <http://www.femlab.com>.

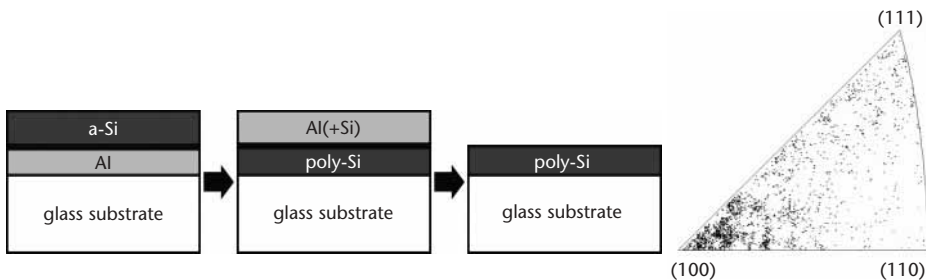
Crystalline Silicon Thin-Film Solar Cells

At present thin-film solar cells are produced commercially using amorphous and microcrystalline silicon. A future generation of silicon thin-film solar cells could well be based on polycrystalline silicon. In order to achieve efficiencies in the order of 15% the grain size should be considerably larger than the thickness of the electronically active absorber layer (few μm). The basic problem in realizing such a cell on an inexpensive substrate such as glass is the generation of a poly-Si film of large grain size at the low temperatures demanded by the nature of the substrate ($T < 600^\circ\text{C}$). In the following an approach to the fabrication of a polycrystalline silicon solar cell of the type glass/poly-Si(p⁺)/poly-Si(p)/a-Si:H(n⁺)/TCO is described.

W. Fuhs
S. Gall
N.H. Nickel
M. Schmidt
HMI
fuhs@hmi.de

In a first step amorphous silicon is recrystallized by laser-induced crystallization or in an aluminum-induced crystallization process. In a second step this layer is used as a template for epitaxial growth of the absorber layer (2-3 μm thick) at $T < 600^\circ\text{C}$ using ion-assisted deposition techniques. The third step consists of the formation of an a-Si:H/c-Si heterojunction by depositing an a-Si:H emitter from the gas phase. Each of these steps has been successfully developed and can now be implemented in a solar cell process.

Figure 1:
Scheme of the ALILE process. The pole figure from electron backscattering diffraction (EBSD) studies demonstrates preferential (100) orientation.



The Al-induced layer exchange process (ALILE, *Fig. 1*) transforms a layer sequence glass/Al/a-Si by a simple annealing step into a sequence glass/poly-Si/Al(Si) and after removal of the Al(Si) a poly-Si film with grains as large as 10-20 μm is left on the glass. If the nucleation rate is small the grains growing out of one nucleus can reach large size. It is characteristic of this process that nucleation can be strongly suppressed by a control of the mass transport across the Al/a-Si interface introducing a thin barrier layer of Al-oxide. It has been shown, that the aluminum-induced layer exchange process provides large grained ($> 10 \mu\text{m}$) polycrystalline silicon layers within short process times ($< 2 \text{ h}$) at low temperatures ($< 600^\circ\text{C}$) with a desired preferential (100) orientation on large areas (3" substrates).

Silicon homoepitaxy at deposition temperatures above 1.000°C by chemical vapor deposition is well established and provides device-grade silicon films (high-T-path). At low temperatures ($T < 600^\circ\text{C}$, low-T-path) it becomes necessary to apply deposition techniques which provide additional non-thermal energy to the surface of the growing film (ion-assisted deposition methods). In addition, the crystal orientation, quality of the surface, surface contamination and substrate temperature are much more critical for the low-T-path than for the high-T-path. According to the present experience strong preferential (100) orientation of the seed layers and high substrate temperatures are required. First successful depositions which showed local epitaxial growth on an ALILE seed layer have been made with cyclotron resonance chemical vapor deposition (ECRCVD).

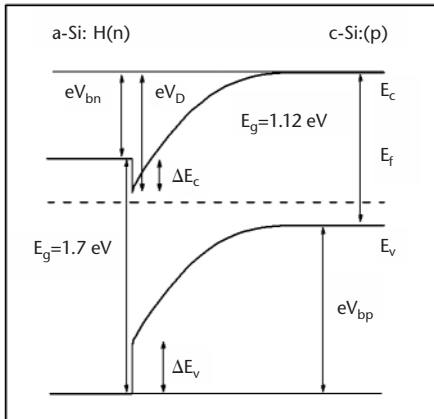
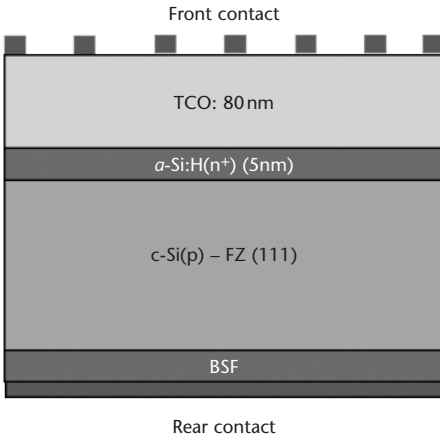


Figure 2:
Scheme of a heterojunction solar cell on a c-Si wafer and model of the electronic structure as developed from various characterization techniques

The final step in the cell process is the deposition of a thin-film emitter from the gas phase. These emitters can be grown epitaxially or alternatively as heteroemitter using a material with a large bandgap. At present the most promising approach is the use of a heterostructure with hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H/c-Si) which can be pre-

pared by PECVD-deposition. This heterostructure technology has been introduced by Sanyo Corporation and meanwhile forms the basis for their production of HIT-modules. In the Sanyo laboratory efficiencies of up to 20.7% have been reached for the structure a-Si:H(p⁺)/c-Si(n) with monocrystalline silicon. The inverse structure a-Si:H(n⁺)/c-Si(p) has been far less successful.

Fig. 2 displays such a scheme used in our approach along with a model for the electronic structure of the heterojunction. It is a characteristic of this heterojunction that the band-offset in the conduction band is considerably smaller than that of the valence band. Simulation studies reveal that the p/n structure has the advantage of being less sensitive to interface states. At present the highest values that were obtained for flat FZ-Si(p) wafers range between 16 - 17%. The detailed analysis of this cell led to the conclusion that the performance of these cells on Fz-Si is not limited by the properties of the heterostructure interface due to excellent in-situ passivation by hydrogen.

First solar cell structures with an absorber thickness of 1.5 - 2.0 μm have been prepared on basis of this concept with an open circuit voltage in the range 200-250 mV which allow the identification of a number of problems that have to be solved. Clearly the epitaxial growth at low temperatures has to be improved in order to improve the structural quality of thick (up to 2 μm) epitaxially grown absorber layers. The first material characterizations by photoluminescence and electrical defect spectroscopy (CV, DLTS) indicate the presence of high defect densities in the epitaxial layers which may arise from structural defects but also from contamination with O or N. Such results suggest that additional passivation of the absorbers will be required. In various laboratories such projects have been started with

great expectations. It is clear that these long-term research projects are characterized by a substantial risk due to many problems that are not yet solved but also by a large potential for cost reduction in case of success.

This research on polycrystalline silicon solar cells and silicon-related heterojunctions is embedded in a EU project (METEOR) and in a networking project of the BMFT, respectively.

Multikristalline LLC-Si-Dünnschichtzellen auf Glas

Kurzfassung

G. Andrä
J. Bergmann
F. Falk
E. Ose
Universität Jena
andrae@ipht-jena.de

Mit dem Layered Laser Crystallization (LLC) Verfahren wurden Dünnschichtsolarmodule aus grobkristallinem Silizium auf Glas hergestellt. Die wesentliche Idee dabei ist, zunächst eine dünne amorphe Siliziumschicht auf Glas abzuscheiden, diese mit einem gescanntem cw-Laser zu kristallisieren, wobei Korngrößen von über 100 μm realisiert wurden, auf diese Keimschicht weiter amorphes Silizium abzuscheiden und dieses, wenn immer 50 nm neu abgeschieden wurden, durch den Puls eines Excimerlasers epitaktisch zu kristallisieren.

Auf diese Weise wurden grobkristalline Schichten von mehreren μm Dicke mit einem für Solarzellen erforderlichen Dotierungsprofil hergestellt. Die Schichtenfolge wurde mit TEM und SIMS, die fertigen Solarzellen optoelektronisch charakterisiert.

Einleitung

Dünnschichtsolarmodule sind eine kostengünstige Alternative zu Solarzellen auf der Basis von kristallinem Silizium-Massivmaterial, die heute den Markt beherrschen. Dabei gibt es ein starkes Interesse an der Entwicklung von Dünnschichtsolarmodulen auf der Basis von kristallinem Silizium. Vorgeschlagen werden zurzeit zwei Technologien für derartige Zellen auf Glas als einem kostengünstigen Substratmaterial. Zum einen wird feinkristallines Material direkt bei glasverträglichen Temperaturen abgeschieden.

Diese mikrokristallinen oder mikromorphen Zellen zeigen bei Schichtdicken von wenigen Mikrometern Wirkungsgrade bis 12% [1].

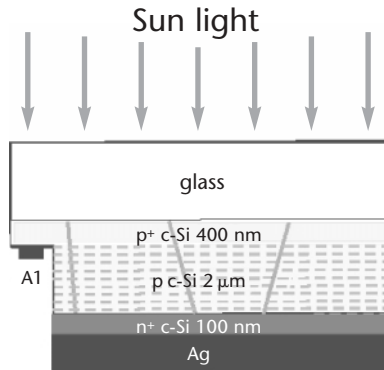
Der andere Weg besteht im Abscheiden amorpher Schichten und deren anschließender Kristallisation zu grobkörnigen Schichten. Die Kristallitdimensionen sollten in der Größenordnung der Schichtdicke der Zellen liegen. Zur vollständigen Absorption ist bei kristallinem Silizium eine Dicke von etwa 50 μm notwendig. Die Dicke der Filme kann aber deutlich geringer sein, wenn light-trapping-Strukturen eingebracht werden. Mit diesen grobkristallinen Zellen könnten Wirkungsgrade vergleichbar mit polykristallinem Silizium-Massivmaterial erreicht werden. Das Problem besteht darin, auf Glas, das maximal bis 600°C stabil bleibt, Kristallite dieser Größe zu erzeugen. Ein erfolgreiches Verfahren dazu ist die Laserkristallisation [2,3].

Zellaufbau

Abb. 1 zeigt das Schema einer kristallinen Silizium-Dünnschichtsolarzelle auf der Basis laserkristallisierter Schichten. Die Beleuchtung erfolgt von der Substratseite. Verwendet wird ein preiswertes Borosilikatglas. Direkt auf dem Glas befindet sich eine hoch p-dotierte und damit leitfähige grobkristalline Siliziumschicht (p^{++} -pc-Si) einer Dicke von einigen 100 nm mit Kristalliten von ca. 100 μm Größe.

Diese Schicht wird als Keimschicht zum epitaktischen Aufwachsen der Absorberschicht genutzt und dient gleichzeitig als transparente Elektrode. Es schließt sich die etwa 2-5 μm dicke, schwach p-dotierte kristalline Silizium-Absorberschicht (p-pc-Si) an, in der sich die Kristallite aus der Keimschicht fortsetzen und daher ebenfalls ca. 100 μm

Abbildung 1:
Schematischer Aufbau
einer kristallinen Silizium-
Dünnschichtsolarzelle



Größe aufweisen. Die Korngrenzen verlaufen senkrecht durch diese Schicht. Den Abschluss des Silizium-Schichtsystems bildet eine etwa 100 nm dicke hoch n-dotierte Emitterschicht aus feinkristallinem Silizium (n^+ - μ c-Si), die aufgrund ihrer natürlichen Oberflächenrauigkeit in Kombination mit der darauf abgeschiedenen Metallelektrode als stark streuender Rückreflektor dient.

Herstellungstechnologie

Im ersten Schritt des LLC-Verfahrens wird auf dem Glassubstrat eine etwa 200-400 nm dicke amorphe Siliziumschicht abgeschieden und durch Laserschmelzen kristallisiert. Die Kristallisation erfolgt durch spurweise überlappende Bestrahlung der Schicht mit einem Frequenz verdoppelten Nd:YAG-Laser (Wellenlänge 532 nm) oder Argonionenlaser (Wellenlänge 514 nm). Bei einer Laserintensität von 25 kW/cm^2 , einer Strahldimension in Richtung der Strahlbewegung von etwa $100 \mu\text{m}$ und einer Scangeschwindigkeit von 5 cm/s entsteht eine grobkristalline Keimschicht mit Kristallitdimensionen von ca. $100 \mu\text{m}$.

Die Zeit, in der die Schmelze existiert, ist mit 1 ms ausreichend kurz, um eine Glasschädigung zu vermeiden. Allerdings kommt es während dieser Zeit zu einer starken Diffusion von Fremdatomen aus dem Glas in die Schicht. Da der größte Anteil davon Bor ist, wird die Schicht hoch leitfähig. Damit lässt sie sich statt einer TCO-Schicht, die bei Laserbehandlung zerstört würde, als Elektroden-schicht nutzen.

Auf diese erste kristalline Schicht wird in einem zweiten Schritt die Absorberschicht von einigen μm Dicke präpariert, die grobkristallin und verunreinigungsfrei sein muss. Dazu wird kontinuierlich weiter amorphes p-dotiertes Silizium abgeschieden und immer, wenn eine Schichtdicke von 30 bis 50 nm erreicht ist, die Schicht mit einem Excimerlaser-Impuls (Wellenlänge 248 nm, Impulsdauer 30 ns, Fluenz $550 \text{ mJ}/\text{cm}^2$) bestrahlt. Unter diesen Bedingungen wird die amorphe Schicht und die Oberfläche der darunter liegenden kristallinen Schicht aufgeschmolzen. Die Schmelze erstarrt ausgehend von der kristallinen Unterlage epitaktisch.

Diese Methode ermöglicht nicht nur die Übertragung der Kristallstruktur, sondern auch die Herstellung einer von Verunreinigungen freien Absorberschicht auf einer stark verunreinigten Keimschicht. Die p-Dotierung des Absorbers erfolgt aus der Gasphase mit Diboran während der Abscheidung und bleibt bei der Excimerlaser-Kristallisation in der vorgegebenen Konzentration erhalten.

In einem letzten Schritt wird der Emitter auf der Absorberschicht präpariert, indem mit Phosphin aus der Gasphase n-dotierte amorphe Siliziumschichten aufgebracht und analog zur Absorberschicht durch Excimerlaser kristallisiert werden. Wird eine Laserfluenz unter $450 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ gewählt,

so kommt es nicht zu einem epitaktischen Wachstum der kristallinen Unterlage, sondern zu einer spontanen Volumkristallisation und es entsteht eine feinkörnige Emitterschicht mit natürlicher Oberflächenrauigkeit.

Die darauf aufgebrauchte metallische Elektrodenschicht dient gleichzeitig als Rückreflektor und wirkt in Kombination mit dem rauen Emitter stark streuend. Auf diese Weise entsteht eine light-trapping-Struktur und die Dicke der Absorberschicht lässt sich auf wenige Mikrometer begrenzen. Die Herstellung des gesamten Silizium-Schichtsystems erfolgt in einer PECVD-Kammer, in die durch ein Fenster die Kristallisationslaser eingekoppelt werden.

Eigenschaften der LLC-Silizium-Dünnschichtzelle

Durch die beschriebene LLC-Technologie lassen sich auf Niedertemperaturglas Siliziumschichten mit Kristalliten von ca. 100 µm Größe präparieren, wie die Lichtmikroskopaufnahme einer Keimschicht auf Glas in *Abb. 2* zeigt. Transmissions-Elektronenmikroskopie-Untersuchungen eines Schichtsystems Keimschicht/Absorber beweisen, dass die Kristallstruktur von Keimschicht und Absorberschicht identisch ist [4]. Die Epitaxie erfolgt dabei unabhängig von der Orientierung der Kristallite. Es gibt kein anderes Verfahren, das bei glasverträglichen Temperaturen vergleichbare Schichten liefert.

Das LLC-Verfahren erlaubt es, Dotierprofile in die Schichten einzubringen, indem bei der CVD-Abscheidung des amorphen Siliziums Dotiergase beigemischt werden. Das Dotierprofil bleibt gemäß SIMS-Analysen bei der schrittweisen Laserkristallisation erhalten [4].

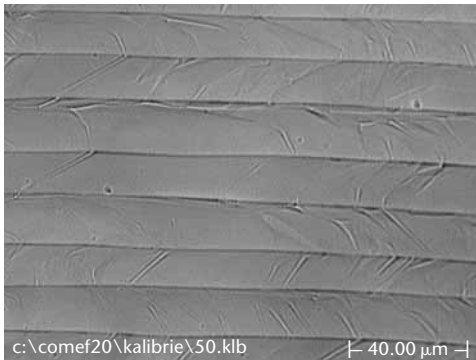


Abbildung 2:
Lichtmikroskopbild
einer mit dem
Nd:YAG-Laser kristalli-
sierten Keimschicht

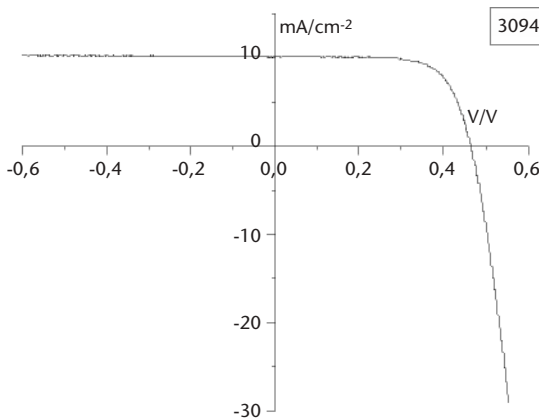


Abbildung 3:
Kennlinie einer 1 mm²
LLC-Si-Dünnschichtzelle
mit einer Absorberdicke
von 2 μm ohne
Reflektor, Spitzen-
kontaktierung

Abb. 3 zeigt die Kennlinie einer grobkristallinen LLC-Silizium-Dünnschichtzelle mit einer Absorberdicke von 2 μm ohne Reflektor und Antireflexionsschichten. Der Wirkungsgrad dieser Zelle liegt bei 3.3%. Die erreichte Stromdichte von 10 mA/cm² entspricht der geringen Zeldicke. Die ohne Wasserstoffpassivierung erzielte Leerlaufspannung ist ermutigend hoch.

Zusammenfassung

Es wurde eine Technologie vorgestellt, deren Kosten bei zu erwartenden deutlich höheren Wirkungsgraden vergleichbar mit denen bei der Herstellung von amorphen Silizium-Solarzellen sein könnten. Es wird die gleiche Beschichtungstechnik genutzt, ergänzt durch die eingekoppelten Laser. Dabei sind höhere Beschichtungsraten möglich, da es nicht auf die elektronische Qualität des amorphen Materials ankommt. Die Laserkristallisation erfolgt periodisch, ohne dass die Beschichtung unterbrochen wird; sie stellt also keinen zusätzlichen Zeit- und damit Kostenfaktor dar.

Unsere Abschätzungen zeigen, dass das Verfahren technologisch relevant sein kann. Bedingung dafür ist zum einen der Einsatz eines Beschichtungsverfahrens mit Beschichtungsraten von mindestens 300 nm/min. Diese Beschichtungsraten lassen sich mit PECVD bei Anregungsfrequenzen von 70 anstatt von 13 MHz oder durch das IAD-Verfahren (Ion-Assisted-Deposition) realisieren [5].

Die andere Bedingung ist der Einsatz deutlich leistungstärkerer Laser für die Keimschichtkristallisation. Mit der beschriebenen Nd:YAG- bzw. Argonlasertechnik benötigt man zur Präparation der Keimschicht auf Modulflächen von 0,5 m² zwischen 1 und 5 Stunden. Eine Reduzierung auf wenige Minuten lässt sich durch den Einsatz von Diodenlasern im Leistungsbereich von 2 kW erreichen. Wir haben den prinzipiellen Nachweis erbracht, dass sich Keimschichten mit diesem Lasertyp präparieren lassen. Notwendig für einen technologischen Einsatz ist aber die Entwicklung von Strahlformungssystemen, die es erlauben, den Diodenlaser über eine Entfernung von mindestens 0,5 m in die Beschichtungskammer einzukoppeln.

Literatur

- [1] J. Meier, S. Dubail, J. Cuperus, U. Kroll, R. Platz, P. Torres, J.A. Anna Selvan, P. Pernet, N. Beck, N. Pellaton Vaucher, C. Hof, D. Fischer, H. Keppner, A. Shah: Recent progress in micro-morph solar cells, *J. Non-Cryst. Solids*, 1998, 227-230, 1250-1256.
- [2] G. Andrä, J. Bergmann, F. Falk, E. Ose: Laser Induced Crystallization: A Method for Preparing Silicon Thin Film Solar Cells, *Conference Record of the Twenty Sixth IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 1997, 639-642.
- [3] G. Andrä, J. Bergmann, F. Falk, E. Ose: Preparation of single crystalline regions in amorphous silicon layers on glass by Ar⁺ laser irradiation, *Appl. Surf. Sci.*, 2000, 154-155, 123-129.
- [4] G. Andrä, J. Bergmann, E. Ose, M. Schmidt, N.D. Sinh, F. Falk: Multicrystalline LLC-silicon thin film cells on glass, *Conference Record of the 29th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 2002, 1306-1309.
- [5] S. Oelting, D. Martini, H. Köppen, D. Bonnet: Ion-assisted deposition of crystalline thin film silicon solar cells, *Proc. 13th E.C. Photovoltaic Solar Energy Conf.*, 1995, 1681-1684.

Elektronenstrahl- kristallisierte Siliziumschichten auf Glassubstraten

F. Gromball
J. Heemeier
N. Linke
J. Müller
Technische Universität
Hamburg-Harburg
gromball@tu-harburg.de

In dem Forschungsprojekt Elektronenstrahl-kristallisierte Silizium-SiC-Hetero-Dickschichtsolarzellen auf Mittel- und Hochtemperaturesubstraten wird eine Siliziumschicht auf AF 45 Glas (Schott Glas) abgeschieden und anschließend mit einer Linien-Elektronenstrahlquelle (*Abb. 1*) kristallisiert.

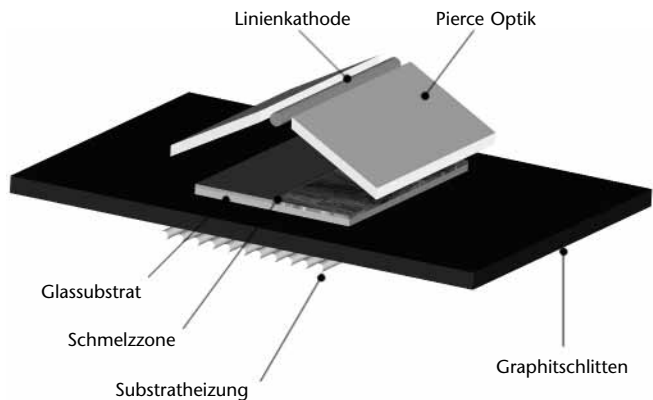


Abbildung 1:
Linien-
Elektronenstrahlquelle

Die Siliziumabscheidung erfolgt plasmaunterstützt aus Trichlorsilan und Wasserstoff sowie Bortrichlorid für die in-situ p-Dotierung. Die Aufwachsrate beträgt 200 nm/min. Das Glas ist dabei für eine Zeit von insgesamt 120 Minuten einer Temperatur von max. 550 °C ausgesetzt. Bei der folgenden Kristallisation wird die Siliziumschicht durch kurzzeitiges Erhitzen auf über 1.400 °C im Zonenziehverfahren

aufgeschmolzen und erstarrt polykristallin. Um Verunreinigungen im Absorber aus dem Glassubstrat während der Temperaturbelastungen zu vermeiden, dient eine Metallnitridschicht als Diffusionsbarriere für Glasbestandteile wie z. B. Aluminium, Barium und Bor, die den Wirkungsgrad erheblich beeinflussen können.

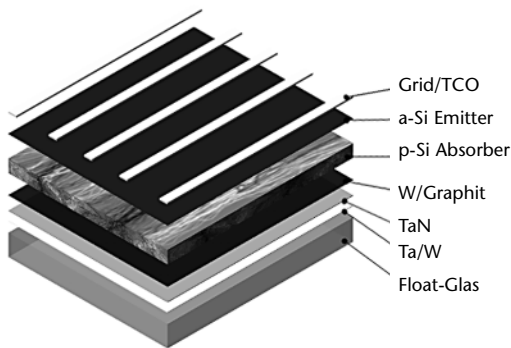


Abbildung 2:
Zellschema

Abb. 2 zeigt den Zellaufbau. Als Metallnitride werden Tantalnitrid (TaN) und Titanitrid (TiN) untersucht. Kathodenzerstäubtes TiN mit einem spezifischen elektrischen Widerstand von $50 \mu\Omega\text{m}$ ist auch zur Verwendung als elektrischer Rückseitenkontakt und Reflektor geeignet.

Bei der Kristallisation kommt es aufgrund der hohen Temperaturgradienten und den unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten für TiN von $9.4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ im Vergleich zu $4.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (AF 45) und $2.6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (Si) zu einem Abscheren der TiN-Schicht und damit zu einem Versagen des gesamten Schichtpaketes.

Tantalnitrid (TaN) mit einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten (α) zwischen 3.6 und $5.2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ - je nach Stöchiometrie - passt sich gut in das Schichtsystem ein.

Der spezifische elektrische Widerstand der kathodenzerstäubten TaN-Schicht hat einem Wert von $180 \mu\Omega\text{cm}$, der für die Anwendung als elektrischer Rückseitenkontakt relativ hoch ist. Um einen geringeren Widerstandswert zu erreichen, wird die TaN-Diffusionsbarriere mit einer niederohmigen Schicht umschlossen. Zum einen bietet sich Tantal an, dessen spezifischer elektrischer Widerstand bei $13,5 \mu\Omega\text{cm}$ liegt und dessen thermischer Ausdehnungskoeffizient einen Wert von $6.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ hat. Zum anderen ist Wolfram geeignet ($p: 5.4 \mu\Omega\text{cm}$, $\alpha: 4.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$).

Aufgrund des kolumnaren Wachstums der Metallnitride während der PVD-Abscheidung ist die Barriereeigenschaft sowohl bei TiN als auch bei TaN beim Überfahren mit dem Elektronenstrahl erst ab einer Schichtdicke von $1 \mu\text{m}$ gewährleistet.

Parallel zu den PVD-Prozessen wird ein MOCVD-Prozess für die Abscheidung von TaN entwickelt. Die chemische Abscheidung aus der Gasphase verspricht im Vergleich zu der physikalischen Abscheidung gravierende Verbesserungen. Durch das angestrebte feinkristalline Schichtwachstum kann die Schichtdicke bezüglich der Eignung als Diffusionsbarriere minimiert werden.

Aufgrund unzureichender Benetzung des flüssigen Siliziums auf den Metallnitriden wurden weitere Zwischenschichten eingeführt. Eine 300 nm dünne Graphitschicht ist zur Verbesserung der Benetzung geeignet. Alternativ wird eine Wolframschicht zwischen Metallnitrid und Silizium eingesetzt. An der Grenzschicht Silizium zu Wolfram kommt es während der Kristallisation zur Silizidbildung auf Kosten der Ausgangsmaterialien. *Abb. 3* zeigt ein W-Si-Schichtpaket nach der Kristallisation. Wolframdisilizidbildung (WSi_2) beginnt bei Temperaturen um die 1.000°C .

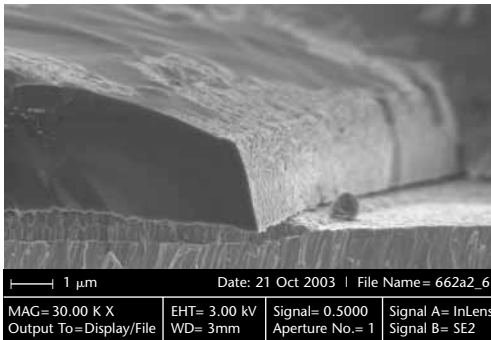


Abbildung 3:
Schichtfolge W-WSi₂-Si

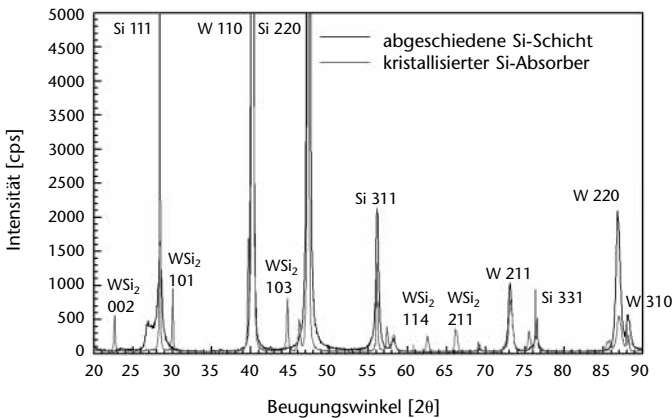


Abbildung 4:
XRD-Spektren abgeschie-
dener und kristallisierter
Si-W-Schichtabfolgen

Derzeit benetzen Silizium-Flächen nach der Kristallisation im Quadratenzimeterbereich. Zur weiteren Benetzungsunterstützung werden unterschiedliche Capping-Layer untersucht.

Das Projekt wird gefördert durch:
das Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und
Reaktorsicherheit (#0329571A) in Zusammenarbeit mit
dem Hahn-Meitner-Institut Berlin-Adlershof,
Abteilung Silizium-Photovoltaik.

Literatur

- [1] M. Pauli, J. Mueller, K. Hartkopf, T. Barth:
A Line Beam Electron Gun for Rapid Thermal
Processing, *Rev. Sci. Instrum.* 63 (1992), 2288-2295.
- [2] M. Rostalsky, J. Mueller: High rate deposition and
electron beam recrystallization of silicon films for
solar cells, *Thin Solid Films* 401 (2001), 84-87.
- [3] J. Heemeier, M. Rostalsky, F. Gromball, N. Linke,
J. Müller: Thin Film Technology for Electron Beam
Crystallized Silicon Solar Cells on Low Cost
Substrates, 29th IEEE Photovoltaic Specialists
Conference, USA, (2002), 1310-1313.
- [4] N. Linke, F. Gromball, J. Heemeier, J. Müller:
Electron Beam Crystallized Silicon Solar Cells on
Glass, 3rd World Conference of Photovoltaic Energy
Conversion, Japan, (2003), 4P-B4-08.
- [5] F. Gromball, J. Heemeier, N. Linke, M. Burchert,
J. Müller: High Rate Deposition and In-situ Doping of
Silicon Films for Solar Cells on Glass, *Solar Energy
Materials and Solar Cells* 84 (2004), 71-82.

Organische Pigmente in Silizium: Ein funktionelles Kompositmaterial für die Photovoltaik

In einem von der VolkswagenStiftung geförderten Projekt entwickeln wir ein Hybridmaterial aus Silizium und organischen Pigmenten für den Einsatz in der Photovoltaik. Mit diesem funktionellen Komposit sollen die vorzüglichen Absorptionseigenschaften organischer Farbstoffe mit den sehr guten Transporteigenschaften des Siliziums kombiniert werden. Das Ziel ist, durch den Einbau von organischen Generationszentren die zur Lichtabsorption notwendige Schichtdicke des mikrokristallinen Siliziums erheblich zu reduzieren.

Neben den Autoren sind D. Wöhrle and N. Baziakina von der Universität-Bremen, D. Schlettwein and C. Kelting von der Universität Oldenburg und M. Kunst und O. Abdallah vom Hahn-Meitner-Institut Berlin in diesem Projekt mit der Auswahl und Modifikation geeigneter Farbstoffe und der Optimierung der Abscheidebedingungen für das Kompositmaterial befasst. In unserer Depositionsanlage werden während des Aufwachsens von Silizium gleichzeitig organische Farbstoffmoleküle verdampft und in die Schicht eingewachsen.

Th. Mayer
U. Weiler
W. Jaegermann
Technische Universität
Darmstadt
mayerth@
surface.tu-darmstadt.de

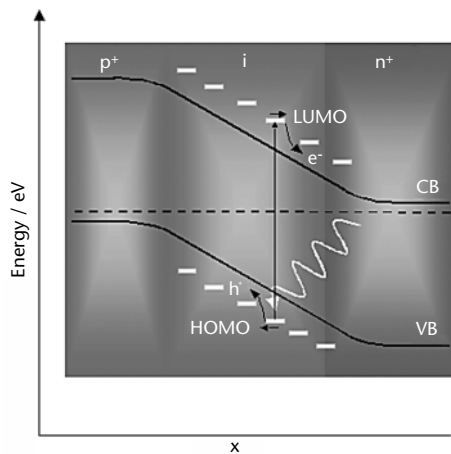
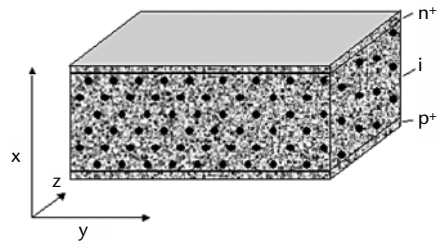


Abbildung 1 a, b:

Abb. 1

- a) Angestrebte p-i-n-Solarzellenstruktur mit Absorber aus farbstoffsensibilisiertem (nicht farbstoffsensibilisierten) $\mu\text{-Si}$
- b) Energetische Lage der Farbstoff-Zustände HOMO und LUMO für optimale Injektion der photogenerierten Ladungsträger (HOMO: highest occupied molecular orbital, LUMO: lowest unoccupied molecular orbital)

Mikrokristallines Silizium wird über thermisch aktivierte Gasphasendeposition aus Silan erzeugt. Zur Schonung der Pigmente benutzen wir hierfür eine gekühlte Heißdrahtquelle (remote hot wire chemical vapor deposition). Aufgrund ihrer optischen Absorptionsbande geeignete Farbstoffmoleküle werden synthetisiert und durch Substitution der Liganden dahingehend modifiziert, dass sowohl die Injektion des photogenerierten Elektrons ins Siliziumleitungsband als auch des Loches ins Siliziumvalenzband energetisch begünstigt wird. Um die für die Injektion maßgebliche Anpassung der Energieniveaus zu bestimmen, werden Methoden der Oberflächenforschung, insbesondere die Photoelektronenspektroskopie, mit Synchrotronstrahlung eingesetzt. Die Hybridfilme werden durch Strukturuntersuchungen, optische Spektroskopie und spektrale Photoleitungsmessungen charakterisiert. Als prototypische Solarzelle wird eine p-i-n-Struktur angestrebt.

In unserem Poster stellen wir die grundlegenden Ideen des Konzepts eines Hybridmaterials für die Photovoltaik vor. Erste Tests zum Wachsen organisch-anorganischer Modellkomposite werden gezeigt. Silizium-Pigment-Schichtstrukturen wurden mit Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie, Ramanspektroskopie und zeitaufgelöster Mikrowellenleitfähigkeit charakterisiert. Diese ersten Ergebnisse an Modellsystemen demonstrieren die Strategie, mit der das Projektteam die Herausforderung der Entwicklung eines funktionalen Kompositmaterials für die Photovoltaik angeht.

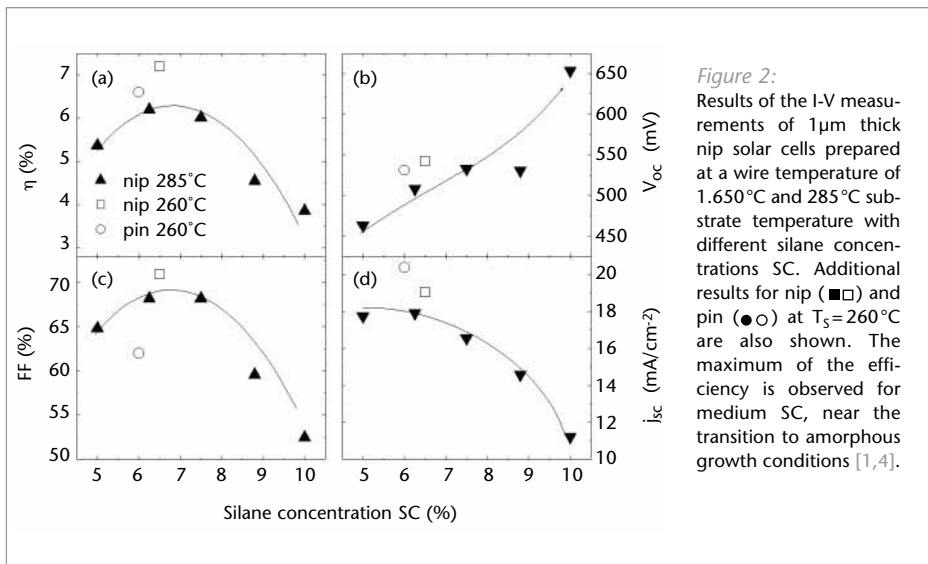
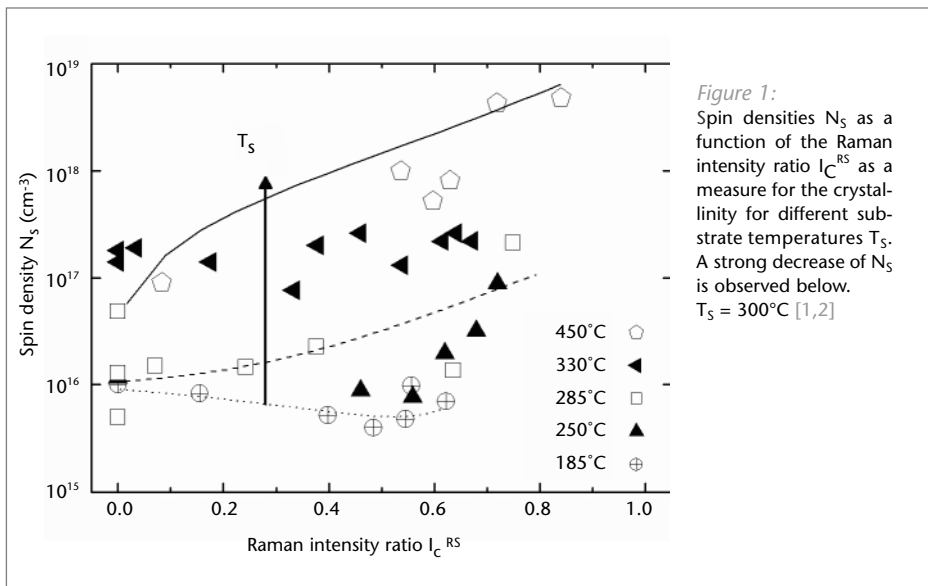
Intrinsic microcrystalline Silicon by hot-wire chemical vapour Deposition for Solar Cell Applications

S. Klein
FZ Jülich
s.klein@fz-juelich.de

Hot-wire chemical vapor deposition was used to prepare microcrystalline silicon ($\mu\text{c-Si:H}$). The deposition at low substrate temperature improves the material quality substantially. Microcrystalline films prepared at a substrate temperature T_s of 285 °C and a filament temperature of 1.650 °C showed very good material properties with a spin density N_S as low as $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ measured by ESR and an oxygen and carbon content of $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ at a deposition rate of 2.5 \AA s^{-1} .

As shown in *Fig. 1*, a further reduction of T_s results in even lower spin densities [1]. This kind of material exhibits a dominant SiH stretching mode at 2.000 cm^{-1} and did not show SiO-modes in the infrared absorption spectra, indicating compact material structure [1,2].

By incorporating this material into microcrystalline silicon solar cells, we achieved an initial efficiency of 7% in substrate-type nip solar cells, and by reducing T_s to 260 °C, the efficiency could be improved to 7.5%. *Fig. 2* shows the solar cell J-V parameters under AM 1.5 illumination as a function of the silane concentration SC. The J-V parameters show the typical behaviour of $\mu\text{c-Si:H}$ solar cells. The efficiency reaches the highest values at SC = 7%, originating from a continuously increasing open circuit voltage, the decreasing short circuit current density with increasing amorphous fraction and the maximum of the fill factor.



However, for superstrate type pin solar cells, this temperature is still too high, as the much lower fill factor indicates. By reducing the substrate temperature further below 200 °C, we obtained microcrystalline solar cells with an initial efficiency of 9.4%. These cells show a extremely high open circuit voltage of up to 600 mV in combination with high fill factors above 70% and high short circuit current densities J_{SC} exceeding 25 mAcm⁻² [1,3].

Literature

- [1] S. Klein, Microcrystalline silicon prepared by Hot Wire CVD – Preparation and characterisation of material and solar cells. PhD thesis, Technische Universität München (2004) ISBN 3-932749-60-X.
- [2] S. Klein, F. Finger, R. Carius, T. Dylla, B. Rech, M. Grimm, L. Houben and M. Stutzmann, Intrinsic microcrystalline silicon prepared by hot-wire chemical vapour deposition for thin film solar cells. *Thin Solid Films* 430 (2003) 202.
- [3] S. Klein, F. Finger, R. Carius, B. Rech, L. Houben, M. Luysberg, M. Stutzmann: High efficiency thin film solar cells with intrinsic microcrystalline silicon prepared by Hot Wire CVD. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 715 (2002) A26.2.
- [4] S. Klein, J. Wolff, F. Finger, R. Carius, H. Wagner and M. Stutzmann, Microcrystalline silicon prepared by Hot-Wire chemical vapour deposition for thin film solar cell applications. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 41 (2002) L10.