

1. Bedeutung von Korngrenzen in neueren Entwicklungen von Solarzellen

Viele der heute untersuchten Technologien zur Fertigung von Solarzellen sind mit einer feinkristallinen Struktur des aktiven Silizium-Materials verbunden. Dabei erstreckt sich die Kristallitgröße je nach Prozeß von einigen Millimetern (EFG-Material) bis zu einigen Mikrometern (CVD-Dünnschicht).

Während einige dieser Verfahren bereits zu Solarzellen-Wirkungsgraden führen, die eine industrielle Produktion ermöglichen (EFG), sind gerade die Dünnschicht-Technologien mit sehr feiner Kornstruktur eine große Herausforderung. Hier werden gegenwärtig Wirkungsgrade um ca. fünf Prozent erreicht [Beaucarne98]. Bei vergleichbaren Herstellungsverfahren ist eine direkte Beziehung zwischen Korngröße und Wirkungsgrad auffallend. Je kleiner die Kristallite, desto geringer ist der bisher erreichte Wirkungsgrad. Dieser Zusammenhang ist auf die Rekombination von optisch generierten Ladungsträgerpaaren an elektrisch aktiven Korngrenzen zurückzuführen. Der Abschnitt 1.1 behandelt beispielhaft einige Konzepte zur Herstellung elektrisch aktiver Silizium-Schichten.

In Kapitel 1.2 werden die theoretischen Grundlagen zur Beschreibung des Kornwachstums am Beispiel der Herstellung von Silizium-Schichten durch einen Gasphasenprozeß (Chemical Vapor Deposition – CVD) diskutiert. Anschließend wird durch eine geeignete Prozeßführung gezeigt, wie die Mikrostruktur der Silizium-Schichten günstig beeinflusst werden kann. Ein im Rahmen dieser Arbeit entwickeltes Verfahren ermöglicht das Abscheiden einer Silizium-Dünnschicht mit geordneter Kristallitstruktur. Hierauf wird ebenfalls in Kapitel 1.2 eingegangen.

1.1 Silizium-Materialien für Solarzellen

Nachfolgend werden einige Siliziummaterialien zur Herstellung von Solarzellen diskutiert. Dabei wird je ein Beispiel für sehr unterschiedlich multikristallines Silizium, grobkristallines (EFG-Silizium) und feinkristallines (HT-CVD-Silizium) Material gegeben. Dieser kurze Überblick soll auf die unterschiedliche Rolle von Korngrenzen in den vorgestellten Konzepten hinweisen.

Multikristallines Silizium

Moderne Solarzellenproduktionen sind in hohem Maße auf das Konzept der kristallinen und besonders der polykristallinen Solarzelle ausgerichtet [ShellSolar99]. Die derzeit erforschten Dünnschichttechnologien auf Siliziumbasis haben bisher die Marktreife nicht erreicht. Nach gegenwärtigen Schätzungen wird die mono- und polykristalline Solarzellenstruktur noch mindestens zehn Jahre den Photovoltaikmarkt beherrschen [Photon99].

1. BEDEUTUNG VON KORNGRENZEN IN NEUEREN ENTWICKLUNGEN VON SOLARZELLEN

Gegenüber dem in der Halbleitertechnik üblichen sehr energieaufwendigen Kristallziehverfahren (Czochralski-Verfahren, CZ) ist die Herstellung von multikristallinem Silizium in solarzellentauglicher Qualität (solar-grade silicon) erheblich energiesparender. In der Literatur wird der Energieaufwand für das CZ-Verfahren mit 2300 kWh/kg und für das Verfahren zur Herstellung von polykristallinem Silizium mit 200 kWh/kg angegeben [Wagemann94]. Die erhebliche Differenz wird mit Hilfe veränderter Reinigungsmethoden und durch den Einsatz des Kokillengußverfahrens erzielt.

Diese Technik ermöglicht eine kolumnare Kristallitstruktur in den polykristallinen Siliziumblöcken, die durch eine kontrolliert ausgerichtete Erstarrungsfront beim Abkühlen des Siliziums erreicht wird (engl.: directional solidification).

Das Material weist aufgrund der besonderen Herstellungsbedingungen eine hohe Defektdichte auch im Volumen der Kristallite auf. Die durchschnittliche Korngröße variiert stark mit dem Herstellungsablauf und beträgt einige Quadratmillimeter. Die Struktur einzelner Kristallite in einem aus dem Block geschnittenen Wafer ist sehr unterschiedlich. In einem einzelnen Block finden sich Regionen mit kleinen Kristalliten, an anderer Stelle sind sie um ein Vielfaches größer.

Die Wirkung der Korngrenzen auf die Eigenschaften einer Solarzelle wird deutlich sichtbar, wenn man eine Topographie des Solarzellenstromes erstellt. Dabei wird die Oberfläche der Zelle lokal mit Licht bestrahlt und der Kurzschlußstrom der Zelle zu jedem Ort der Bestrahlung notiert. Ein grobes Raster dieser LBIC (Light Beam Induced Current)-Messung ist in Abbildung 1.1 zu sehen.

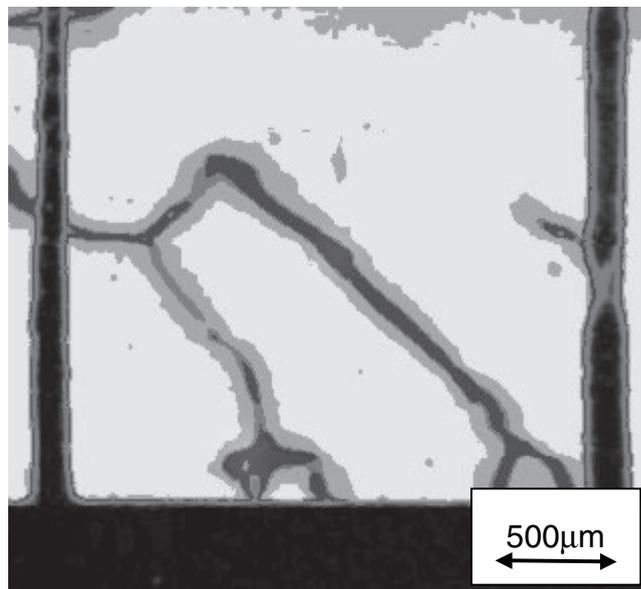


Abbildung 1.1: Kurzschlußstromtopographie des Ausschnitts einer Solarzelle aus polykristallinem Silizium zwischen zwei Leiterbahnen und einem Randkontakt (unten)

Im oben gezeigten Bild entspricht ein dunkler Grauton einem kleinen Solarzellenstrom und ein heller Ton einem großen Stromwert. Die geraden Streifen am linken, rechten

und unteren Bildrand sind die Vorderseitenkontakte. Die unregelmäßigen dunklen Strukturen sind Gebiete in der Nähe von Korngrenzen. Es ist ersichtlich, daß der Bereich der Korngrenzen bei dieser Solarzelle einen geringeren Strombeitrag liefert. Er hat eine Breite von bis zu einigen hundert Mikrometern.

Hieraus ist ein direkter Zusammenhang zwischen der Kristallstruktur einer Solarzelle und deren Photostrom erkennbar. Je größer die Kristallite sind, desto geringer sind die durch Rekombination von optisch generierten Ladungsträgern an Korngrenzen entstehenden Verluste.

Je nach Konzept dominieren bei polykristallinem Material Verluste im Kristallvolumen oder an den Korngrenzen. Maßgeblicher Parameter ist das Verhältnis von Korngrenzen zur Gesamtfläche der Solarzelle. Bei sehr großen Körnern dominiert die Rekombination an den Defekten im Volumen der Kristallite. Wenn die Korngröße abnimmt, überwiegt in der gesamten Solarzelle die Rekombination von Ladungsträgern an den Korngrenzen. Dieser Zusammenhang läßt sich auch quantitativ darstellen und wird in späteren Kapiteln der vorliegenden Arbeit behandelt.

EFG-Silizium

Das EFG-Silizium gehört zur Gruppe der Folienmaterialien. Hier werden die Verluste durch das Zuschneiden auf Wafergröße minimiert, da das Material schon in Form von dünnen Platten bereitsteht. Aus den ebenen Flächen der Silizium-Rohre können mit Hilfe von Lasern direkt Wafer geschnitten werden.

Beim EFG-Verfahren wird ein achteckiges oder rundes Silizium-Rohr direkt aus der Schmelze gezogen. Die Formgebung geschieht durch einen düsenartig aufgebauten Graphitkörper.

Die Ziehgeschwindigkeit beträgt einige Zentimeter pro Minute. Es lassen sich Rohre mit einer Länge von vier bis fünf Metern herstellen [Goetzberger94]. Das entstehende Material ist grobkristallin und durch eine hohe Defektdichte gekennzeichnet.

Die Korngrößen sind vergleichbar mit denen von multikristallinen Zellen. Charakteristisch für dieses Material ist eine sehr hohe Konzentration von Kohlenstoffatomen von ca. 10^{18} cm^{-3} [Borjanović2000]. Diese Verunreinigung wird durch den Kontakt mit den erwähnten Graphitkörpern verursacht. Zudem entstehen mechanische Spannungen, da die Prozeßparameter weit vom thermodynamischen Gleichgewicht bei Zimmertemperatur entfernt sind. Diese Spannungen führen einerseits zu einer erhöhten Bruchgefahr und können andererseits zur Ausbildung von Kristalldefekten beitragen. Mit diesem Material werden in der Pilotproduktion Wirkungsgrade von 13 bis 15% erreicht.

Ein ähnliches Konzept wird beim SSP-Material verfolgt (*silicon sheets from powder*). Auch hier entfällt das Zuschneiden, da das erstarrte Material in Form von Platten vorliegt. Die erzielten Wirkungsgrade sind etwas geringer als die beim EFG-Silizium erreichten Werte.

Dünnschicht-Silizium auf Trägermaterialien

Um drei Viertel des Sonnenlichts in elektrische Energie umsetzen zu können, ist eine Silizium-Solarzellen-Dicke von nur 30µm notwendig [Wawer98]. Die überwiegende Menge des hochreinen Silizium-Materials der konventionellen Solarzellen soll vor allem die mechanische Stabilität während der Produktion gewährleisten.

Daher liegt es nahe, mechanische und elektrische Anforderungen entkoppelt zu berücksichtigen. Ein preiswerter stabiler Träger soll das kostspielige Silizium ersetzen. Das photovoltaisch aktive Material wird durch einen geeigneten Prozeß als dünne Schicht auf die stabile Unterlage aufgebracht und zur Solarzelle prozessiert. Gegenwärtig werden hier sehr unterschiedliche Strategien zur Herstellung dünner Siliziumschichten untersucht. Dabei ist es wichtig, zwischen den Verfahren, die in erster Linie Modellcharakter haben und denen mit einem praxisnahen Ansatz zu unterscheiden.

Für eine einkristalline SOI-(silicon-on-insulator)-Struktur lag der für eine Silizium-Dünnschicht demonstrierte Wirkungsgrad bei über 18% [Hebling97]. Damit wird dieses Halbleitermaterial ein aussichtsreicher Anwärter für eine zukünftige Dünnschicht-Solarzelle. Jedoch kann die hier verwendete Methode nicht direkt in einen kostengünstigen Prozeß umgesetzt werden.

Die heute untersuchten Verfahren zur Herstellung preiswerter dünner Silizium-Schichten auf Fremdsubstraten können grob in Hochtemperatur- und Niedertemperaturbeschichtungen eingeteilt werden. Dementsprechend lassen sich für erstgenannte Prozesse nur temperaturbeständige Substrate, wie zum Beispiel Keramiken oder metallurgisches, minderwertiges Silizium einsetzen. Eine ausführliche Veröffentlichung über den aktuellen Stand der Forschung findet man bei McCann et al. [McCann01].

Die angegebenen Wirkungsgrade von veröffentlichten Techniken mit vertretbarem Aufwand liegen bei ca. 5%. Problematisch bei vielen Techniken sind einerseits die Diffusion von verunreinigenden Fremdstoffen aus dem Substrat in die aktive Schicht und andererseits die stark gestörte Kristallstruktur dieser Schichten.

Versuche im Rahmen dieser Arbeit zeigten, daß auch bei hochreinen Substraten, wie oxidiertem Silizium, der Einfluß der Korngrenzen auf die Funktion einer Dünnschichtzelle erheblich ist. Bei einer CVD-Schicht ohne Nachbehandlung und Rekristallisation sind die erreichbaren Wirkungsgrade vergleichbar mit denen, die auf verunreinigtem Material erzielt wurden. Diese Aussage wird auch durch Veröffentlichungen anderer Forschungsgruppen bestätigt [Beaucarne98].

Die Kristallite sind bei den abgeschiedenen Schichten einige Mikrometer groß. Bild 1.2 zeigt eine auf einer Keramik abgeschiedene CVD-Schicht. Eine deutliche Vergrößerung der Kristallite ist beispielsweise durch erneutes Aufschmelzen der Schicht möglich (Rekristallisation). Diese Maßnahme ist jedoch mit zusätzlichen Kosten verbunden. Der finanzielle Aufwand zur Produktion der Dünnschicht erhöht sich in diesem Fall um ca. 80% [Beaucarne00].

Die einzige bisher bekannte Technik, mit der mit moderatem Aufwand einkristallines Dünnschicht-Silizium hergestellt werden kann, ist die sog. PSI-Methode [Brendel98].