Schlussbericht PV Forschung DIS 22819 / 68060, Juni 2003

## Entwicklung von low band gap PV Zellen / Thermophotovoltaik TPV

ausgearbeitet durch: Bernd Bitnar, Günther Palfinger, Jens Gobrecht, Detlev Grützmacher Paul Scherrer Institut CH-5232 Villigen PSI







## INHALTSVERZEICHNIS

Ausgangslage	5
Ziel der Arbeit	7
Lösungswege	7
Hauptergebnisse	9
Noch offene Probleme	10
Detaillierte Darstellung der Arbeit und der Ergebnisse	10
Ausblick	21
Nationale / internationale Zusammenarbeit	21
Schwierigkeiten, die zur Verzögerung des Projektes beigetragen haben	22
Referenzen	22
Publikationen im Rahmen des Projektes und im Zusammenhang mit der Thermophotovoltaik	23

#### ZUSAMMENFASSUNG

In diesem Forschungsprojekt sollte untersucht werden, ob sich Photozellen auf SiGe Basis für die Anwendung in der Thermophotovoltaik (TPV) eignen. Die technische Hauptschwierigkeit der TPV besteht in der Abstimmung des Strahlungsspektrums des Emitters mit der Bandlücke der Photozelle. Mit der Entwicklung von selektiven Emittern aus Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stehen leistungsfähige TPV Emitter zur Verfügung, die sich zusammen mit Si oder Ge Photozellen einsetzten Lassen. Durch die Möglichkeit der Variation der Bandlücke als Funktion des Ge-Gehaltes in SiGe bietet dieses Material grundsätzlich die Möglichkeit, Photozellen zu entwickeln, die sich optimal an das Strahlungsspektrum dieser Emitter anpassen lassen.

In dieser Arbeit wurden SiGe Nanostrukturen, wie quantum wells und quantum dots untersucht, die sich in eine Si Photozelle einbauen lassen, um deren Bandlücke zu verkleinern und an das Strahlungsspektrum eines TPV Emitters anzupassen. Natürlich ist es auch denkbar, solche Zellen in Tandem-Solarzellen einzusetzen. Eine variable Bandlücke eröffnet in diesem Fall eine elegante Möglichkeit der Anpassung der Kurzschlussströme beider Einzelzellen.

Zunächst wurde eine Si Photozelle entwickelt, die für TPV Anwendungen optimiert ist. Diese Zelle konnte zum einen in einem parallel durchgeführten anwendungsorientierten TPV Projekt zum Einsatz kommen, zum anderen war geplant, in die Raumladungszone einer sehr ähnlichen Zelle später die SiGe Nanostruktur einzubauen.

Als aussichtsreichste Struktur wurden verspannte SiGe Schichten ausgewählt. Solche Schichten konnten in einer UHV-CVD-Anlage mit Ge-Gehalten von 10 % bis 50 % und Schichtdicken von 1 nm bis 6 nm epitaktisch auf Si gewachsen werden. Stapel mit bis zu 40 solcher SiGe Schichten wurden mit TEM und Röntgendiffraktometrie charakterisiert, um Wachstumsparameter, wie kritische Schichtdicke und Wachstumsgeschwindigkeit zu bestimmen.

Zur Messung des Absorptionskoeffizienten in derartigen SiGe Quantum wells wurde eine Messmethode entwickelt, bei der durch 200 fache Totalreflexion in einer Probe ein effektiver Absorptionsweg in den SiGe Schichten von über 10 µm erreicht wird. Mit diesen Messungen konnte erstmals der Absorptionskoeffizient in verspannten SiGe Quantum wells gemessen werden. Die Verringerung der Bandlücke durch Verspannung konnte ebenso nachgewiesen werden wie die Vergrösserung der Bandlücke durch Quantum confinement in dünnen Schichten. Leider war der gefundene Absorptionskoeffizient bei Photonenenergien von mindestens 50 meV unterhalb der Bandlücke von Si bei allen Proben etwa eine Grössenordnung zu niedrig, um solche Strukturen sinnvoll in Photozellen einsetzten zu können.

Als Alternative wurden gegen Ende des Projektes Ge Quantum dots auf Si Oberflächen gewachsen und untersucht. Es konnte das Wachstum von Ge Inseln mittels UHV-CVD demonstriert werden. Auch beim Überwachsen der Ge Inseln mit einer wenige nm dicken Si Schicht blieb die Inselstruktur vollständig erhalten.

Als künftige Schritte müsste die Herstellung von Stapeln aus solchen Ge dot Schichten folgen und die Messung der Absorption entsprechend der Methode, die für die SiGe Schichten entwickelt wurde. Wenn man eine genügend starke Absorption findet, können diese Strukturen in eine Si TPV Zelle eingebaut und getestet werden.

Im parallel durchgeführten TPV Projekt wurden Komponenten für ein TPV System entwickelt und erfolgreich getestet. Aus  $Yb_2O_3$  Geweben wurden Emitter hergestellt, deren Strahlungsspektrum gut zur Bandlücke von Si Photozellen passt. Ein selektives Filter aus  $SnO_2$  wurde direkt auf die Innenseite eines Quarzrohres abgeschieden. Mit diesem Filter konnte eine Leistungssteigerung eines TPV Systems um 20 % erzielt werden. Ein spezielles flexibles Photozellenmodul wurde entwickelt, das sich in zylindrische Hohlräume einbauen lässt und eine gute Wärmeankopplung der Zellen an die Unterlage erlaubt. Im Rahmen dieses Projektes konnte mit einem TPV Kleinsystem mit Si Photozellen ein Rekord-Wirkungsgrad von 2.4 % erzielt werden. Mit einem grösseren Demonstrationssystem konnte eine elektrische Leistung von 164 W erreicht werden.

#### SUMMARY

The main difficulty in thermophotovoltaics (TPV) is matching the radiation spectrum of a selective emitter with the band gap of a specific photocell. In this project the use of SiGe nanostructures for TPV cells should be investigated. TPV emitters made from  $Yb_2O_3$  or  $Er_2O_3$  can effectively illuminate Si or Ge photocells. For an optimum match between emitter radiation and photocell band gap SiGe offers the possibility to adjust the band gap by varying the Ge content of the material.

In this project SiGe nanostructures like quantum wells or quantum dots were investigated, which could in principle be integrated into the space charge region of a Si TPV cell. A variable band gap in a SiGe cell, on the other hand, can also be applied for the bottom cell in tandem PV applications to match the current between both cells.

A Si photocell was developed, which was optimised for TPV applications. This cell could be applied in TPV systems, which were developed in a more application-oriented TPV project that was carried out in parallel. A similar cell structure should be used later for the integration of the SiGe nanostructures.

As a promising structure for that application strained SiGe quantum wells were grown with an UHV-CVD system. Quantum wells with a thickness of 1 - 6 nm and a Ge content of 10 - 50 % were fabricated. We characterised stacks with up to 40 layers with TEM and X-ray diffractometry to determine the critical layer thickness and the growth rate as a function of the Ge content.

To measure the absorption coefficient in SiGe quantum wells a measurement method was developed, which uses multiple internal light reflection to achieve an effective absorption path of more than 10  $\mu$ m in SiGe quantum well material. Using this method the absorption coefficient in SiGe quantum wells was determined for the first time. The decrease of the band gap due to strain as well as the increase due to quantum confinement in thin layers could be measured. Unfortunately, all samples showed an absorption coefficient, which was at least one order of magnitude too low to cause a sufficient enhancement of the absorption at least 50 meV below the Si band gap.

Ge quantum dots were grown and characterised, which might be a higher absorbing alternative to the SiGe quantum wells. The successful growth of these structures with an UHV-CVD onto a Si surface as well as the overgrowth with a few nm thick Si cap layer could be demonstrated.

For the future, the fabrication of Ge quantum dot layer stacks should follow and the measurement of the absorption coefficient in these structures. If a sufficient high absorption coefficient will be found, Ge dots should be integrated into Si photocells to test their performance.

In the TPV project that was carried out in parallel, components for a TPV system were developed.  $Yb_2O_3$  mantle emitters were fabricated, which can effectively be used to illuminate Si photocells. With an infrared reflective  $SnO_2$  filter, which was deposited on the inner surface of a quartz tube, an increase in efficiency of a TPV system of 20 % was achieved. A special flexible photocell module was developed, which can be mounted into cylindrical housings and allows an effective heat coupling of the cells to the substrate. In this project a world record efficiency of a Si TPV system of 2.4 % could be achieved. A larger demonstration system produced an electrical output power of 164 W.

#### SOMMAIRE

Ce projet a pour but d'étudier l'usage de cellules photoélectriques au SiGe dans le champ d'application de la thermophotovoltaïque (TPV). La principale difficulté de la technique TPV consiste à ajuster le spectre de radiation de l'émetteur à la largeur de la bande interdite de la cellule utilisée. Suite au développement d'émetteurs sélectifs basés sur des matériaux du type  $Yb_2O_3$ , ou  $Er_2O_3$ , nous disposons d'émetteurs puissants qui se laissent associer à des cellules basées sur du Si ou du Ge. Du fait que la largeur de bande du SiGe varie en fonction de la concentration de Ge, il est possible d'envisager des cellules dont le spectre d'absorption correspond au spectre de l'émetteur.

Au cours de ce travail, nous avons étudié des nano-structures de SiGe intégrables dans des cellules et adapté la largeur de bande de ces dernières au spectre d'émission d'un émetteur TPV. Il est possible d'envisager l'intégration de tels éléments dans des cellules tandem. La faculté de pouvoir varier la valeur de la bande interdite offre dès lors la possibilité d'ajuster l'intensité de courant de court-circuit des cellules individuelles qui forment le tandem.

Dans un premier temps, nous avons développé une photo-cellule au Si optimisée pour une application TPV qui faisait l'objet d'un projet parallèle. Au cours d'une seconde phase, il était prévu d'implanter dans la zone de charge d'espace d'une cellule similaire des nano-structures de SiGe. Le SiGe sous contrainte apparaît comme un matériau prometteur. Nous avons développé la croissance épitaxiale de ces couches sur du Si à l'aide d'une machine UHV - CVD (chemical vapor deposition en régime ultra haut vide) et varié la teneur en Ge de 10 à 50 %, pour des épaisseurs de couche de 1 à 6 nm. Afin de déterminer l'épaisseur critique des couches ainsi que leur vitesse de déposition, des hétérostructures composées de 40 couches furent analysées à l'aide du microscope électronique à transmission et d'un diffractomètre à rayons X.

Afin de déterminer le coefficient d'absorption du SiGe, nous avons développé une technique qui impose 200 réflexions totales à un faisceau lumineux, ce qui correspond à un trajet optique de quelques 10 microns. Cette approche a permit de mesurer pour la première fois le coefficient d'absorption d'un puit quantique de SiGe. La diminution de la bande interdite, consécutive à la présence des contraintes internes, ainsi que son augmentation due au confinement dans des couches minces furent confirmées. La valeur du coefficient d'absorption mesurée à quelques 50 meV en dessous de la valeur de la bande interdite du Si est malheureusement un facteur 10 inférieure à nos attentes. Il n'est dès lors plus réaliste d'envisager l'intégration efficace de ces structures dans des cellules.

L'alternative consiste à déposer des îles quantiques de Ge sur du Si. Nous avons démontré que la technique UHC-CVD permet la croissance d'îles de Ge. La séquence inverse, qui consiste à déposer une mince couche de quelque nm de Si sur des îles de Ge est également possible. Nous n'avons observé aucune dégradation de la disposition des îles. L'étape suivante consisterait à déposer plusieurs séquences d'îles quantiques de Ge les unes sur les autres et à mesurer le coefficient d'absorption des hétérostructures ainsi formées à l'aide de la méthode décrite ci-dessus. Si la valeur du coefficient d'absorption s'avère suffisante, il serait alors opportun d'implanter de telles structures dans une cellule TPV au Si afin de la tester.

Dans le cadre du projet TPV sus-mentionné nous avons développé et testé les composants d'un système TPV. Les manchons de fibres fabriqués avec du  $Yb_2O_3$  possèdent un spectre d'absorption bien adapté à la largeur de la bande interdite des cellules au Si. Nous avons déposé un filtre sélectif de SnO<sub>2</sub> directement sur la face intérieure d'un tube de quartz et avons observé une augmentation de quelque 20 % de la puissance du système. Un module de cellules flexibles fut développé. Ce dernier peut être intégré dans des cavités cylindriques et bénéficie d'un couplage thermique entre les cellules et le substrat suffisant. Au cours de ce projet que nous avons mesuré une efficacité record de 2.4 % sur un petit système TPV construit avec des cellules au Si. Un prototype de démonstration a permit d'atteindre une puissance de 164 W.

## Ausgangslage

## Einleitung

Photovoltaische Zellen aus einem Material mit niedriger Bandlücke können in zweierlei Systemen eingesetzt werden. Zum einen in Stapelzellen zur besseren Ausnützung des solaren Spektrums und zum anderen in der Thermo-Photovoltaik (TPV) zur Umwandlung der Strahlung einer Wärmequelle in Strom.

Die heute bei weitem am häufigsten eingesetzten Solarzellen bestehen aus Si in kristalliner und amorpher Form. Durch den höheren Wirkungsgrad von Solarzellen aus kristallinem Si besteht für diese, obwohl sie teurer sind, ein besseres Preis-/Leistungsverhältnis. Kristallines Si ist mit einer Bandlücke von 1.15 eV bereits sehr gut auf das Sonnenspektrum zugeschnitten [1], des weiteren lassen sich die Oberflächen vergleichsweise einfach mit Oxiden und Nitriden passiveren und es besteht durch die Si-Mikroelektronik eine ausgewachsene Technologie für das Bearbeiten von Si. Es ist daher das Material der Wahl, um darauf aufbauend, Si basierende Stapelzellen zu entwickeln. Des weiteren hat Si eine grosse thermische Stabilität, ist ungiftig und daher geeignet zum Einsatz auch in TPV Systemen.

Gegenüber III/V Materialien wie GaSb oder GalnAs, die mit ihrer geringen Bandlücke von 0.6-0.75 eV ebenfalls für obige Anwendungen eingesetzt werden, hat Si folgende Vorteile:

1. Si ist umwelttechnisch sicher. Gerade wenn sich die Photozellen, wie etwa in einem TPV-System, in der Nähe eines heissen Körpers befinden, müssten bei Verwendung von III-V Halbleitern umfangreiche Vorkehrungen getroffen werden, damit im Störfall keine giftigen Stoffe in die Umwelt gelangen.

2. Si ist billig und reichlich verfügbar und

3. Si Oberflächen lassen sich verhältnismässig einfach passivieren. Als Nachteil ist die indirekte Bandlücke zu nennen, die bei Dünnschicht- Zellen einen Lichteinfang erforderlich macht und bei dicken Zellen Material hoher Güte voraussetzt.

Die Bandlücke von Si lässt sich durch das Beifügen von Ge oder C modifizieren. Beide Fremdatome führen zu einer Verspannung der aufwachsenden Schicht gegenüber dem Substrat. Reines Ge hat eine Fehlanpassung von 4% zu Si, C lässt sich nur in Mengen von einigen Prozent (<6%) mit speziellen Epitaxieverfahren in Si einbringen und führt zu einer Verspannung von ca. 0.35% pro Prozent C. Die Verspannung führt zu Aufhebung der Entartung der Elektronenzustände im Leitungsband, sowie zu einer Aufspaltung der Schwer- und Leichtlochzustände im Valenzband. Dies führt zu einer Verringerung der Bandlücke.

Im Fall von SiGe Legierungen ist dieser Effekt der Verspannung zusätzlich zu der kleineren Bandlücke von unverspannten SiGe bulk Kristallen zu addieren. Die Abhängigkeit der Bandlücke von der Ge Konzentration ist im Vergleich von unverspannten SiGe Kristallen und verspannten SiGe Schichten in [2] ausführlich beschrieben.

### Stand der internationalen Forschung

Photozellen mit einem band gap < 1eV werden überwiegend auf der Basis von GaSb entwickelt. Hier wurden in den letzten Jahren einige Fortschritte gemacht und mit einer Leerlaufspannung von bis zu 0.5 V für Strahlung in Bandkantennähe bereits vielversprechende Resultate erreicht. In Europa befasst sich namentlich das Institut für Solarenergieforschung in Freiburg im Breisgau (FhG-ISE) mit der Entwicklung von GaSb Zellen, ebenfalls für Anwendungen in der TPV. Im Gegensatz zum vorliegenden Projekt soll dort ein System entwickelt werden, welches die Versorgungssicherheit solarer Photovoltaikanlagen kostengünstig garantiert. In den letzten Jahren ist die Thermophotovoltaik insbesondere in den USA wiederum Gegenstand intensiver Forschung und Entwicklung geworden. Hier ist die Firma JX Crystals wohl führend in der Präparation von GaSb Zellen und deren Einsatz in TPV Systemen.

Dabei gilt das Hauptinteresse Anwendungen in der Raumfahrt sowie dem Aspekt der Koproduktion von Wärme und Elektrizität. Fortschritte wurden hier vor allem in der Entwicklung von Nieder-Bandgap-Photozellen (auf der Basis von GaSb), von selektiven Emittern sowie bei der Konstruktion von hocheffizienten Filtern gemacht. Insgesamt ergibt sich, dass sowohl an Forschungsinstituten als auch in kleineren High-Tech Firmen (insb. in den USA) zum Teil mit grossem Erfolg an der Entwicklung von TPV-Systemen und spezifischen TPV-Komponenten gearbeitet wird. Allerdings sind

die Arbeiten noch in keinem Fall so weit fortgeschritten, dass sich ein kommerzielles Produkt abzeichnet. Generell wird jedoch das Marktpotential der TPV als hoch eingeschätzt. Ein guter Überblick über den heutigen Stand der TPV-Forschung findet sich in [3, 4, 5]. Ältere Forschungsarbeiten zur TPV sind umfassend im Artikel [6] zusammengestellt worden.

Einige wenige Forschungsarbeiten auf dem Gebiet kristalliner Si/SiGe Strukturen sind bekannt für die Entwicklung von Si basierten Stapelzellen für die Sonnenenergieumwandlung. In Europa beschäftigen sich eine Arbeitsgruppe am Hahn-Meitner-Institut Berlin, eine am Max-Planck-Institut in Stuttgart und eine weitere der Universidad Politècnica de Madrid mit diesem Thema. Die Arbeiten auf dem Gebiet von kristallinen SiGe Solarzellen befassen sich zum einen mit der Züchtung von SiGe bulk Kristallen, um die Strahlung im infraroten Spektralbereich besser ausnutzen zu können, und zum anderen mit Quanteneffekten in niederdimensionalen Si/SiGe Strukturen. In beiden Fällen sind die Arbeiten noch in einem Anfangsstadium.

### Stand der eigenen Forschung zu Beginn des Projektes

Im Labor für Mikro- und Nanotechnologie (LMN) am PSI wurde intensiv an der Entwicklung von Niedertemperatur-Wachstumverfahren für Hetero- und Quantentopfstrukturen im Materialsystem Si-Ge-C gearbeitet. Es stand dabei die Optimierung der Wachstumsparameter für die Erzeugung von hochwertigen Schichten im Vordergrund. Weiterhin wurde damit begonnen, ein neuartiges plasmastimuliertes Epitaxieverfahren für die Abscheidung von Si auf Glas und Metall bei sehr niedrigen Temperaturen für die Herstellung von mikrokristallinen Photovoltaikzellen zu benutzen. Zur Charakterisierung von Photozellen unter realen Sonneneinstrahlungsbedingungen wurde zudem in den letzten Jahren ein gut ausgerüstetes Prüflabor aufgebaut.

Im LMN angesiedelt war zudem eine Gruppe, welche sich in der Praxis mit mikro- und nanostrukturierten Oberflächen auseinandergesetzt hat. Eine enge Zusammenarbeit mit Dr. Morf (NUM), der rigorose Berechnungen an diffraktiven optischen Systemen durchführt, fand statt. Periodisch strukturierte Oberflächen haben eine grosse Bedeutung für den optischen Lichteinfang in dünnen Solarzellen aber sie könnten auch insbesondere für die Ausgestaltung von selektiven Emittern oder schmalbandigen Filtern von Bedeutung für die TPV sein.

An Projekten der Koproduktion von Wärme und Energie mittels TPV wurde im Wesentlichen im Bereich ENE (allgemeine Energieforschung) gearbeitet. Es wurde ein einfaches Demonstrationsmodell realisiert, welches das Prinzip der TPV offensichtlich macht [7]. Zudem wurden erste Abschätzungen bezüglich verschiedener Aspekte der einzelnen thermophotovoltaischen Komponenten (Brenner, Filter, Emitter, Photozellen) sowie bezüglich des Wirkungsgrades eines thermophotovoltaischen KBHKW's durchgeführt [8].

In einem vom Forschungs- und Entwicklungsfonds der schweizerischen Gasindustrie (FOGA), der Firma Hoval AG und dem PSI getragenen Projekt sollte ein thermophotovoltaisches, mit Erdgas betriebenes Kleinblockheizkraftwerks (KBHKW) mit etwa 10 kW thermischer und etwa hundert Watt elektrischer Leistung auf pragmatische Art und Weise realisiert werden. Entsprechend stand nicht die optimale Ausgestaltung bezüglich des elektrischen Wirkungsgrades im Vordergrund, sondern der grundsätzliche Nachweis der Machbarkeit eines derartigen Systems bei gleichzeitiger Abschätzung des technologischen und ökonomischen Potentials. Das zu bauende thermophotovoltaische KBHKW sollte deshalb den Charakter eines Demonstrationsmodells haben, mit dem die prinzipielle Funktionstüchtigkeit nachgewiesen werden kann und erste praktische Erfahrungen mit der thermophotovoltaischen Koproduktion von Strom und Wärme aus Erdgas gemacht werden können. Entsprechend sollten soweit möglich konventionelle Komponenten verwendet werden (z.B. Si-Zellen, ITO-Filter etc.). Dieses Demonstrationsmodell sollte in dem vorliegenden Projekt mit als Teststand für die SiGe Solarzellen genutzt werden. Da die SiGe Solarzellen mit Ihrer kleineren Bandlücke besser für die Umwandlung von Wärme in Strom geeignet sind, wird sollte sich der Wirkungsgrad des Systems so deutlich verbessern lassen.

Im Rahmen des FOGA-Projektes wurde bereits an der Entwicklung von selektiven Ytterbiumoxid-Emittern gearbeitet. Die dabei gewonnen Erkenntnisse bezüglich Charakterisierung der Emitter sollten auch im vorliegenden Projekt genutzt werden. Ein Teststand für die Komponenten der TPV stand kurz vor der Vollendung. Hier sollte ein Rohrbrenner, wie er in Gaszentralheizungen häufig zum Einsatz kommt, benutzt werden.

## Ziel der Arbeit

Ziel des hier beschriebenen Projektes war die Entwicklung einer Niederbandgapzelle als eine entscheidende Komponente in Si- basierenden Tandem-Solarzellen einerseits und andererseits für die Anwendung in thermophotovoltaischen Stromgeneratoren mit hohem Wirkungsgrad.

In einem TPV System solite aus thermodynamischen Überlegungen die Temperatur der Wärmequelle möglichst hoch sein. Andererseits müssen die in der Luftreinhalteverordnung festgelegten Grenzwerte für die NO<sub>x</sub> Emissionen eingehalten werden und die Stabilität des Emitters über Jahre garantiert sein. Dies bedeutet in der Praxis, dass die Verbrennungstemperatur nicht mehr als 1500 °C betragen darf. Modellrechnungen haben gezeigt, dass ein in diesem Temperaturbereich betriebener TPV-Generator idealerweise Photozellen mit einer Bandlücke von etwa 0.7 eV erfordert. Entsprechend muss für ein optimiertes TPV System ein Emitter/Filtersystem entwickelt werden, welches auf eine derartige Photozelle angepasst ist.

Der Entwicklung einer Niederbandgapzelle für die solare Photovoltaik in Stapelzellen (Tandemzellen) wird grosse Bedeutung beigemessen. Der Wirkungsgrad von einstufigen Solarzellen ist aus praktischen Gründen auf etwa 25% (ohne Konzentration) begrenzt. Soll dieser, z.B. aus Platzgründen, deutlich gesteigert werden, kommen nur mehrstufige Zellsysteme (Stapelzellen) in Frage. Da aus ökologischen Gründen langfristig vielleicht doch nur Si-basierte Systeme für solare PV in Frage kommen, wäre dann die Verfügbarkeit einer low-gap Zelle auf der Basis von Si eine Grundvoraussetzung für hocheffiziente PV-Systeme. Angestrebt wurde eine Zelle, welche eine Bandlücke < 0.8 eV aufweist und in der Nähe der Bandkante einen Wirkungsgrad von etwa 30 % bzw. unter breitbandigem Sonnenlicht etwa 5 % erreicht.

## Lösungswege

Ziel des vorliegenden Projektes war es, neuartige Niederbandgapzellen im Materialsystem Si-SiGe zu entwickeln. Dabei lässt sich die Bandlücke durch Variation des Ge-Anteils praktisch beliebig zwischen 0.7 eV und 1.1 eV einstellen und somit optimal einem gegebenen Emitterspektrum anpassen. Hier bieten sich verschiedene, ganz unterschiedliche Strukturen als Lösungswege an. Im Laufe des Projektes sollte entschieden werden, welche Struktur am besten - unter technischen und wirtschaftlichen Aspekten - für den Einsatz in TPV-Anlagen und in Stapelzellen geeignet ist. Im dritten Projektjahr sollte diese Zelle dann optimiert und in einem TPV System getestet werden.

Im Folgenden sollen 4 verschiedene Strukturen vorgestellt werden, die in den ersten zwei Jahren näher untersucht werden sollten.

### 1. Verspannte, einkristalline Si/SiGe Quantum well Strukturen

In [2] ist die Bandlücke als Funktion des Anteils an Germanium in einer unverspannten SiGe-Schicht dargestellt. Zwischen 0 % und 85 % Ge-Anteil reduziert sich die Bandlücke lediglich von 1.17 eV auf 0.96 eV. Wird die SiGe-Schicht pseudomorph auf einem Si (100) Substrat aufgewachsen, verschieben sich als Folge der dadurch resultierenden Verspannung die Niveaus des Valenz- und Leitungsbandes, so dass die Bandlücke der verspannten SiGe-Schicht bereits bei kleinen Ge-Konzentrationen beträchtlich abnimmt. Die unterschiedlichen Gitterstrukturen von Si-Substrat und SiGe-Schicht bestimmen eine kritische Dicke der SiGe-Schicht: oberhalb dieser kritischen Dicke relaxiert die SiGe-Schicht, wobei Gitterfehlstellen entstehen, welche sich nachteilig auf die Lebensdauer und die Beweglichkeit der Ladungsträger auswirken. Bei einem Ge-Anteil von 60 % und Wachstumstemperaturen um 500 °C beträgt die kritische Schichtdicke etwa 3 nm. Damit ist sie deutlich kleiner als die de Broglie Wellenlänge, was zur Ausbildung von Quantentopfstrukturen mit diskreten Energieniveaus führt. Durch die Ausbildung von Quantentopfstrukturen wird eine geringere Wahrscheinlichkeit für Augerrekombination erwartet, was sich vorteilhaft auf den Wirkungsgrad der Zelle auswirkt.

Ausgangspunkt für diesen Typ Zellen ist die in Abb.1 gezeigte Struktur, welche im wesentlichen einer p-i-n-Struktur entspricht, welche auch von Barnham für eine Quantentopf-Solarzelle auf der Basis von GaAs/AlGaAs verwendet wurde [9]. Die Struktur kann epitaktisch auf einem n-Typ Si-Substrat

gewachsen werden. Die oberste p-Si-Schicht wird ebenfalls epitaktisch aufgebracht und in-situ mit Bor dotiert. Um die Diffusion von Germanium in das Silizium möglichst gering zu halten, müssen die Prozesstemperaturen unterhalb etwa 800°C liegen. Dies bedeutet, dass die zur Oberflächenpassivierung erforderlichen Oxidschichten ebenfalls bei Temperaturen < 800 °C aufgebracht werden müssen. Technisch kann dies beispielsweise durch LPCVD von SiO<sub>2</sub> oder Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> mit anschliessendem Tempern der Schicht realisiert werden.



Abb. 1 : Schematischer Aufbau einer Si/SiGe-Quantum well Struktur.

## 2. Ge Quantum dot Solarzelle

Eine dreidimensionale Lokalisierung der Ladungsträger lässt sich durch Ge Inseln erreichen, die in Si eingebettet sind. Eine Möglichkeit der Herstellung ist das Wachstum von Ge auf einer Si Oberfläche dicker als die kritische Schichtdicke. Durch Verspannung bilden sich Ge Inseln, die mit Si überwachsen werden können. Auf diese Weise ist es möglich, Stapel von Ge Inselschichten herzustellen.

Mittlerweile konnten erste Ge Quantum dot Solarzellen in der beschriebenen Weise hergestellt werden [10]. Die Ge Inseln wurden mittels MBE und einer dünnen Sb Schicht zur Unterdrückung zu starker Segregation gewachsen. Sehr hohe Ge dot Dichten bis zu 1.8\*10<sup>11</sup> cm<sup>-2</sup> konnten erzielt werden. Leider ist der Wirkungsgrad der Ge Quantum dot Solarzellen mit 12 % deutlich niedriger als der einer Si Referenzzelle.

Im vorliegenden Projekt sollte untersucht werden, ob sich genügend hohe Ge Inseldichten auch mittels Chemical Vapor Deposition (CVD)-Technik herstellen lassen, welche im Gegensatz zur MBE auch zur industriellen Herstellung von Solarzellen eingesetzt werden kann. Weiterhin sollen Ge dot Strukturen ohne Sb Beimischung gewachsen werden, welche zwangsweise die Schichten dotiert.

### 3. Mikrokristalline Si/SiGe Zellen

Eine denkbare Struktur für eine mikrokristalline SiGe PV Zelle besteht im Wesentlichen aus einer 2-3  $\mu$ m dicken SiGe Schicht mit einem p-n- Übergang. Sie könnte beidseitig in Si eingeschlossen werden um eine bessere Oberflächenpassivierung zu erreichen. Die Schichtstruktur kann auf ein mit Metall beschichtetes Glas-Substrat abgeschieden werden. Die SiGe Schicht benötigt einen Ge Gehalt von mehr als 70% um genügend kleine Bandlücken zu realisieren [2]. Der Vorteil dieser Struktur wäre, dass sie relativ einfach zu realisieren sein müsste und sie wäre kompatibel zur mikrokristallinen Si PV Zellenstruktur. Wegen der insgesamt kleinen Zelldicke ist eine Lichteinfangstruktur unbedingt nötig, um eine genügend hohe Absorption zu erreichen.

### 4. Wechselseitig verspannte SiC/SiGe Quantentopfstrukturen

Bei diesen Strukturen handelt es sich um einen Aufbau analog zu dem unter 1. beschriebenen, allerdings wird hier den Si Barrieren C hinzugefügt. Dies hat grosse Auswirkungen sowohl auf die Herstellung, als auch auf die Bandstruktur und die eingebaute Verspannung. SiC Legierungen haben eine kleinere Gitterkonstante als Si, das bedeutet, dass ein Teil der durch die SiGe Schichten eingebrachten Verspannung durch die SiC Schichten wieder kompensiert wird. Die kritische Schichtdicke eines SiC/SiGe Übergitters ist somit grösser als die des Si/SiGe Übergitters, es kann also die Absorption durch eine grössere Schichtdicke verbessert werden.

Die Verspannung der SiC und SiGe Schichten führt zu einer Aufhebung der Entartung der Energiezustände für Elektronen und Löcher, dadurch entsteht ein Quantentopf für Elektronen im SiC und ein Quantentopf für Löcher in den SiGe Schichten (Typ II Übergitter). Diese Bandstruktur birgt zwei Vorteile. Zum einen sollte der Überlapp der Wellenfunktionen der Elektronen und Löcher zu einer verstärkten Absorption führen. Zum anderen ist die Übergangsenergie der Elektron-Lochpaare gegenüber Si/SiGe Strukturen bei gleichem Ge Gehalt reduziert. Es sollte sich also mit weniger Ge in den Schichten die Absorptionskante einstellen lassen.

Der Einbau von C in Si Strukturen kann durch Molekularstrahl Epitaxie (MBE) erfolgen. Über die elektrischen Eigenschaften solcher Schichten ist bisher nur sehr wenig bekannt.

### 5. Si TPV Zelle

Parallel zu den Arbeiten zur low band gap Photozelle sollten Si Photozellen hergestellt und getestet werden, die speziell für die Bestrahlung mit TPV Emittern optimiert sind. Hierbei sollte vor allem auf know-how zurückgegriffen werde, das im Rahmen früherer Solarzellen-Projekte am LMN zur Verfügung steht. Die Erfahrungen an diesen Si Photozellen sollten zum einen zur Erarbeitung spezieller Spezifikationen der low band gap Photozellen dienen, zum anderen sollte eine Basisstruktur entwickelt werden, in die später SiGe-Nanostrukturen eingebaut werden können.

## Hauptergebnisse

Optimierte Si TPV Zellen wurden hergestellt. Diese Zellen zeichnen sich durch einen niedrigen Serienwiderstand aus durch Verwendung hochdotierter Si-Substrate und ein Metallgrid, das für 5 fache Lichtkonzentration im Vergleich zur Sonne berechnet wurde. Ein rückseitiger Al Spiegel dient zur Rückreflexion von Strahlung mit Photonenenergien kleiner der Si Bandlücke. Die Antireflexschicht aus ZnS/MgF<sub>2</sub> wurde für ein Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Emissionsspektrum optimiert. Die Zellen wurden in einem TPV Kleinsystem getestet und erzielten eine elektrische Leistungsdichte von über 60 mW/cm<sup>2</sup>. Ausgehend von Experimenten mit diesen Testzellen wurden die Ansätze 1 und 2 als aussichtsreichste Lösungen für eine Niederbandgap TPV Zelle ausgewählt. Sowohl verspannte Quantum well- als auch Quantum dot Strukturen lassen sich in die Struktur der Si TPV Zelle integrieren. Im Gegensatz zum Ansatz 3 erlauben beide Ansätze die Verwendung eines Rückseitenspiegels. Die elektrischen Eigenschaften der Si Zelle sollten sich nicht verschlechtern, was beim Ansatz 4 aufgrund der geringen Kenntnisse über die elektrischen Eigenschaften des SiC/SiGe Materials nicht ausgeschlossen werden kann.

Verspannte SiGe Strukturen mit Ge-Gehalt von 10 - 50% und Schichtdicken von 1 - 6 nm wurden mittels UHV-CVD auf Si Substraten aufgewachsen. Mittels TEM Aufnahmen konnte die einwandfrei epitaktische Qualität der Schichten gezeigt werden. Wachstumsparameter, wie Wachstumsgeschwindigkeit und kritische Schichtdicke in Abhängigkeit der Ge Konzentration konnten durch Röntgen-Diffraktometrie bestimmt werden. Eine Messmethode zur Bestimmung sehr schwacher Absorptionsspektren unterhalb der Bandlücke von Si wurde entwickelt und ein entsprechender Messaufbau erstellt. Hierbei wird das Transmissionsspektrum eines Lichtstrahls, der in der Probe 200 fach intern total reflektiert wird, gemessen. Bei jeder Reflexion durchläuft der Strahl die SiGe Schichten zweimal, so dass der optische Weg durch die Strukturen um mehr als zwei Grössenordnungen im Vergleich zur Schichtdicke verlängert wird. Auf diese Weise konnte erstmals der Absorptionskoeffizient in verspannten SiGe Schichten gemessen werden. Die Zunahme des Absorptionskoeffizienten durch die Verspannung konnte für Ge-Konzentrationen von 10 - 50 % nachgewiesen werden. Die Verkleinerung der fundamentalen Bandlücke durch Quanten Confinement in dünnen SiGe wells wurde gemessen und mit einem theoretischen Modell verglichen. Die gefundenen Absorptionskoeffizienten bei Photonenenergien mindestens 50 meV unterhalb der Si Bandlücke sind leider etwa eine Grössenordnung zu klein, um diese verspannten SiGe Quantum wells in TPV Zellen einsetzen zu können.

Ge quantum dots konnten mittels UHV-CVD auf Si Oberflächen gewachsen werden. Diese Strukturen wurden mittels AFM untersucht und die Abscheideparameter konnten bezüglich höchster Ge dot-Dichten optimiert werden.

## Noch offene Probleme

Nachdem verspannte SiGe Quantum wells keine ausreichend hohe Absorption unterhalb der Si Bandkante aufweisen, um für Anwendungen in Photozellen in Frage zu kommen, muss die Absorption von Ge Quantum dots untersucht werden. Hierbei können viele dot-Schichten mit dazwischenliegenden Si-Barrieren übereinander gestapelt werden. Aufgrund der kleineren Bandlücke des reinen Ge im Vergleich zum SiGe wird eine höhere Absorption erwartet. Ausserdem ist die Lokalisierung der Ladungsträger in drei Dimensionen gegeben, was eine zusätzliche Erhöhung der Absorption bewirken könnte.

Ist eine ausreichend absorbierende Struktur gefunden, sollte diese in eine Si TPV Photozelle eingebaut werden, um die elektrischen Eigenschaften der Struktur zu untersuchen. Erst dann kann geklärt werden, ob sich SiGe Nanostrukturen für Niederbandgap Photozellen einsetzen lassen.

## Detaillierte Darstellung der Arbeit und der Ergebnisse

## AUFBAU EINES PHOTOZELLEN CHARAKTERISIERUNGS-LABORS

Zur Charakterisierung von Photozellen für TPV Anwendungen wurde ein Photozellen-Charakterisierungslabor aufgebaut. Folgende Messmöglichkeiten stehen zur Verfügung:

- Strom-Spannungs (IV)-Kennlinienmessung mit Sonnensimulator für maximal 10x10 cm<sup>2</sup> grosse Photozellen
- Dunkel-IV-Kennlinien von Photozellen
- Messung der spektralen Empfindlichkeit von Photozellen im Spektralbereich 400 2000 nm
- Quasi-steady-state-Photoleitfähigkeits-Messung zur Prozesskontrolle des Photozellen-Prozesses
- Kapazitäts-Spannungs-Messung
- Spektralphotometer für Reflexionsmessungen an Antireflexschichten
- Spezial-Einsatz für FTIR Spektrometer für Absorptionsmessung an SiGe Nanostrukturen
- Absolut kalibriertes FTIR Spektrometer für die Messung von TPV Emitterspektren.

## HERSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG VON SI TPV ZELLEN

Für die Herstellung von speziell für die TPV optimierten Si Photozellen wurde ein Prozess entwickelt, der das know-how der Si Hochleistungs-Solarzellen aufgreift, das am PSI vorhanden ist und entsprechende Zellen wurden hergestellt. Wesentlich Merkmale dieser Zellen sind:

- Front-Metallisierung mit breiten Metallfingern und zwei busbars f
  ür 5-10 fache Lichtkonzentration im Vergleich zur Sonne, wie sie in typischen TPV-Systemen auftritt
- Rückseiten-Passivierung durch thermisches Oxid mit Kontaktierung durch Punktkontakte, um möglichst niedrige Rekombination an der Rückseite und damit hohe Quantenausbeute bei Wellenlänge von 1000 – 1200 nm zu erhalten
- Polierte Front- und Rückseite und Aluminiumspiegel auf der Rückseite, um Strahlung mit Energien unterhalb der Bandlücke von Silizium zum TPV Emitter direkt zurückzureflektieren
- ZnS/MgF<sub>2</sub> Antireflexschicht mit Reflexionsminimum um 1000 nm, die speziell auf die Strahlung eines Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Emitters abgestimmt ist.

Ein Reflexionsspektrum einer solchen TPV Zelle ist in Abb.2 gezeigt. Die minimale Reflexion von 7 % resultiert von der Reflexion des Metallgrids der Zelle. Für die Bestrahlung mit Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Emission ist die niedrige Reflexion um 1000 nm Wellenlänge wichtig, dagegen emittiert der Emitter fast nicht bei Wellenlängen kleiner als 600 nm, so dass der Anstieg in der Reflexion bei 500 nm für TPV-Anwendungen keine Rolle spielt.



**Abb. 2:** Reflexionsspektrum einer Si TPV Zelle. Die hohe Reflexion für Strahlung unterhalb der Bandlücke von Si von nahezu 100 % ist gut zu erkennen. Die Antireflexschicht weist ein Strahlungsminimum bei 1000 nm auf.

Ergebnisse von Messungen der IV-Charakteristik der PSI TPV Zelle im Vergleich mit kommerziellen Solarzellen, die recht gut für TPV Anwendungen geeignet sind, sind in Tabelle 1 aufgelistet. Die Messungen bei Beleuchtung mit AM 1.5 (Sonnen)licht und der Strahlung selektiver Emitter, die in unseren TPV Systemen eingesetzt werden (siehe unten), sind miteinander verglichen. Die Silizium Photozellen (1-4) wurden dabei mit einem Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Emitter beleuchtet, die Germanium Photozelle (5) mit einem  $Er_2O_3$  Emitter, der bei längeren Wellenlängen emittiert. Die Emitter wurden mit einem 2 kW Butan-Brenner geheizt.

Zelle	Strahlung	T [°C]	l <sub>sc</sub> [mA/cm <sup>2</sup> ]	V <sub>oc</sub> [mV]	P <sub>max</sub> [mW/cm <sup>2</sup> ]
1 Solartec	AM 1.5	25	34.5	607	16.3
	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28	86.8	611	35.3
2 ASE SH2	AM 1.5	25	37.4	595	16.0
	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28	146	630	50.8
3 PSI	AM 1.5	25	29.7	630	14.5
	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22	137	679	64.2
4 UNSW Cat.C	AM 1.5	25	40.6	694	21.1
	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24	171	738	81.2
5 CESI Ge-Zelle	AM 0	25	49.5	204	3.38
	$Er_2O_3$	32	117	243	10.7

 Tabelle 1: Ergebnisse von IV-Messungen an Si Photozellen.

Der Vergleich zweier kommerziell erhältlicher monokristalliner Solarzellen von Solartec (Roznov, Tschechien) (1) und ASE (Heilbronn) (2) zeigt, dass bei vergleichbarem Wirkungsgrad unter Sonneneinstrahlung die ASE SH2 Zelle eine 40 % höhere Leistung bei Beleuchtung mit dem TPV Emitter liefert. Aufgrund dieser Messungen wurde für das TPV Demonstrationssystem am PSI die SH2 Zelle ausgewählt, die relativ günstig kommerziell erhältlich ist.

Die am PSI entwickelte Silizium Photozelle (3) hat, da sie für die Beleuchtung mit  $Yb_2O_3$  Strahlung optimiert ist, einen relativ kleinen Wirkungsgrad unter AM1.5 Bestrahlung. Aber sie liefert bei  $Yb_2O_3$  Einstrahlung eine um 26 % höhere Leistung verglichen mit der SH2 Solarzelle. Die Hochleistungs-Solarzelle der University of New South Wales (UNSW) (4) gibt das Potential an, das mit sehr teuren Silizium-Photozellen und einem  $Yb_2O_3$  Emitter erreicht werden kann. Diese Zelle hat aber keinen Rückseitenspiegel. In einem TPV System ist zu erwarten, dass mit der PSI Zelle höhere Emitter-

Temperaturen erreicht werden können, was je nach Emitterspektrum zu einem höheren Systemwirkungsgrad führen sollte.

Eine kristallline Germanium-Photozelle von CESI (Segrate, Italien) (5) konnte bei Beleuchtung mit einem  $Er_2O_3$  Emitter getestet werden. Die abgegebene Leistung ist sehr klein im Vergleich zu den Siliziumzellen und Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Emitter. Verbesserungspotentiale liegen in der Erhöhung der Emissivität des  $Er_2O_3$  Emitters sowie der Verbesserung der Germanium-Zelle. Es erscheint aber ausgeschlossen, dass vergleichbare Wirkungsgrade als mit der Si Zelle und Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Emitter erzielt werden können. Aus diesem Grund wurde die Verwendung reinen Germaniums für TPV Zellen im Rahmen dieses Projektes nicht weiter verfolgt.



**Abb. 3:** Externe Quantenaubeute (EQE) der ASE SH2-Solarzelle (offene Kreise, linke Achse). Zusätzlich ist das Produkt aus der EQE und dem  $Yb_2O_3$ -Emissionsspektrum gezeigt (ausgefüllte Quadrate, rechte Achse).

Ein wichtiger Parameter für einen hohen Wirkungsgrad einer Photozelle unter einer spezifischen Einstrahlung ist deren externe Quantenausbeute (EQE) im Vergleich mit dem Strahlungsspektrum der Lichtquelle. Die EQE gibt an, wie viele Elektronen in der Photozelle pro einfallendes Photon einer bestimmten Wellenlänge generiert werden. Maximal kann die EQE den Wert 1 annehmen. Als ein Beispiel zeigt Abb.3 die gemessene EQE der SH2-Solarzelle. Das Produkt der EQE mit dem Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Emissionsspektrum ergibt das von der Photozelle nutzbare Strahlungsspektrum (ausgefüllte Quadrate in Abb. 3). Das Integral dieser Kurve ergibt eine für die SH2-Zelle nutzbare Strahlungsleistung von 1.3 W/cm<sup>2</sup> (bezogen auf die Emitter-Oberfläche bei Betrieb im TPV Prototyp-System). Dies ist ein Anteil von mehr als 72% der gesamten im Intervall  $\lambda = 0.55 - 1.6 \mu m$  emittierten Emitterstrahlung (siehe unten). Die hohe Quanteneffizienz der SH2-Solarzelle für Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Strahlung ist der Hauptgrund für deren relativ hohen Wirkungsgrad im TPV-System.

Aufgrund der Erfahrungen mit der Si TPV Zelle und der Verzögerungen, die während der Anfangsphase des Projektes aufgetreten sind (siehe unten), wurden von den oben dargestellten Lösungswegen die Möglichkeiten 1 und 2 – verspannte SiGe Schichten und Ge Inseln – ausgewählt. Beide Strukturen können in die Raumladungszone einer Si Photozelle, die sehr ähnlich wie die oben beschriebene Zelle aufgebaut ist, eingebaut werden. Im Gegensatz zu SiC/SiGe Material sind die elektrischen Eigenschaften von SiGe ausreichend gut bekannt, so dass das Risiko der Ansätze 1 und 2 überschaubar bleibt. Ausserdem lassen sich beide Strukturen mittels industrietauglicher CVD-Technik herstellen.

#### HERSTELLUNG VON VERSPANNTEN SIGE QUANTUM WELLS

Ein langfristig vermutlich sehr gut geeignetes Photozellenmaterial für die TPV könnte SiGe sein. In Abhängigkeit des Ge-Gehaltes lässt sich dessen Bandlücke von 0,66 eV bis 1,1 eV variieren und damit optimal an das Strahlungsspektrum eines selektiven Emitters anpassen. Da SiGe Kristalle bisher nicht in ausreichender Qualität hergestellt werden können, erscheinen dünne Schichten, die auf Si Substraten aufgewachsen wurden, als aussichtsreiche Materialen. Aufgrund der um 4.2 % unterschiedlichen Gitterkonstanten von Si und Ge lassen sich derartige Schichten nur bis zu einer kritischen Dicke (typ. 10 – 100 nm) defektfrei auf Si wachsen.

Daher wurde als vielversprechendes Design einer SiGe TPV Photozelle zunächst die Möglichkeit des Einbaus verspannter SiGe Quantum wells in die Raumladungszone einer Si TPV-Zelle untersucht. Ist die Absorption der verspannten SiGe Schichten dabei hoch genug, sollte sich mit diesem Ansatz eine Verschiebung der Bandlücke von ursprünglich 1.1 eV zu 1.05 bis 1.0 eV erreichen lassen. Damit liesse sich eine optimale Anpassung der Bandlücke der Photozelle an das  $Yb_2O_3$  Emissionspektrums und dadurch eine Erhöhung des TPV System-Wirkungsgrades erreichen. Die ersten Aufgaben in diese Richtung waren das Wachsen geeigneter SiGe Strukturen und die Messung der Absorption in den Schichten.

Die SiGe Proben wurden mittels einer UHV-CVD Anlage hergestellt (siehe Abb. 4). Reaktionsgase waren dabei Silan, German und Diboran. Zur Herstellung hochdotierter Schichten mit Konzentrationen über 10<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup> wurde eine zweite Gaslinie für Diboran mit höherer Konzentration installiert. Die Wachstumstemperatur betrug 520°C. Zur Charakterisierung wurden TEM, Röntgen-Diffraktometrie, Photolumineszenz und optische Transmissionsspektroskopie (siehe unten) verwendet.



**Abb. 4:** Schemazeichnung des UHV-CVD-Reaktors. Bis zu 25 Proben können in einem Quarzboot gleichzeitig prozessiert werden. Reaktionsgase sind Silan, German und Diboran mit zwei unterschiedlichen Konzentrationen zur Herstellung p-dotierter Schichten.

Zwei Beispiele für auf diese Weise hergestellte SiGe Schichten sind in den Abb. 5 und 6 gezeigt. Auf den TEM Aufnahmen erscheinen die SiGe Schichten dunkel zwischen hellgrauen Si Pufferschichten. Bei der Probe, die in Abb. 5 gezeigt ist, ist das Wachstum sehr gleichmässig, wogegen die Probe mit höherem Ge-Gehalt in den Schichten und grösserer SiGe-Schichtdicke in Abb. 6 eine wellenförmige Verspannung der Schichten zeigt. In beiden Fällen ist das Wachstum epitaktisch. Würde man die Schichtdicke oder den Ge-Gehalt weiter erhöhen als bei der in Abb. 6 gezeigten Probe, würden sich die SiGe-Schichten durch die Ausbildung von Versetzungen entspannen und damit viele Rekombinationszentren enthalten.



**Abb.5:** Transmissions-Elektronenmikroskopische (TEM) Aufnahme von Si<sub>0.7</sub>Ge<sub>0.3</sub> Quantum wells mit einer Dicke von 3.3 nm (dunkle Linien) zwischen Si spacern (hellgrau).



**Abb. 6:** TEM Aufnahme von 10 Si<sub>0.55</sub>Ge<sub>0.45</sub> Quantum wells mit einer Dicke von 5.4 nm. Aufgrund der starken Verspannung der Schichten bilden sich wellenartige Strukturen aus. Das epitaktische Wachstum wurde aber nicht beeinträchtigt.

Durch das Wachstum unterschiedlicher SiGe Quantum well Schichten mit Ge-Gehalt zwischen 10 und 50 % und Schichtdicken von 1 nm bis 6 nm konnte einerseits die hohe Kristallqualität über den gesamten Parameterbereich nachgewiesen werden, andererseits das Wachstum in der UHV-CVD-Anlage durch die Bestimmung der kritischen Schichtdicke und der Wachstumsgeschwindigkeit in Abhängigkeit des Ge-Gehaltes der Schichten kalibriert werden. Die Wachstumsgeschwindigkeit variiert dabei von 0.1 nm/min für reines Si bis über 1 nm/min für Si<sub>0.5</sub>Ge<sub>0.5</sub>.

Weiterhin wurden p-dotierte Si Schichten mit Bor-Konzentrationen von 10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup> bis 10<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup> hergestellt, die in künftigen SiGe Photozellen als Emitter eingesetzt werden können. Das Wachstum erfolgte bei einer Temperatur von 520°C und kann damit zusammen mit dem Wachstum der SiGe Strukturen erfolgen.

#### ABSORPTIONSMESSUNGEN AN SIGE QUANTUM WELLS

Das Problem der Verwendung verspannter SiGe Schichten für Photozellen-Anwendungen ist die geringe optische Absorption der notwendigerweise sehr dünnen Schichten. Um die hierdurch mögliche Quantenausbeute von SiGe Photozellen in Abhängigkeit von der Wellenlänge des einfallenden Lichtes bestimmen zu können, ist es erforderlich, die Absorption der eingebauten SiGe Strukturen zu kennen. Jedoch weichen bereits die Absorptions-Koeffizienten für reines Germanium, die in der Literatur zu finden sind, um eine Größenordnung voneinander ab. Weiterhin finden sich nur Absorptionsdaten für bulk SiGe mit drei verschiedene Ge Konzentrationen in der Literatur. Daraus mit ausreichender Genauigkeit auf die Absorption von SiGe Quantum wells und -dots zu schliessen, ist nicht möglich. Deshalb war die Entwicklung eines Messaufbaus für eine Absorptionsmessung an solchen Strukturen erforderlich.



**Abb. 7:** Schematische Darstellung des Lichtweges bei der Absorptionsmessung von SiGe Schichten. Die Schichten sind auf der Ober- und der Unterseite der Probe aufgewachsen. Der Messstrahl wird 200 fach intern total reflektiert, um einen möglichst langen effektiven Absorptionsweg in den Schichten zu erhalten.



**Abb. 8:** Messaufbau zur Absorptionsmessung im Probenraum des Bruker Equinox 55 FTIR Spektrometers. Das Licht wird über 2 Al Spiegel in die 45 ° geneigte Probe ein- und wieder ausgekoppelt.

Da nur sehr dünne Schichten abgeschieden werden können und die Absorption in diesen Schichten bei einmaligem Durchgang unterhalb der Messbarkeitsgrenze liegt, wurde ein Aufbau gewählt, der das Licht in der Probe 200 fach intern total reflektiert, die SiGe Schichten also insgesamt 400 mal durchläuft. Der Lichtweg durch die Probe ist schematisch in Abb. 7 dargestellt. Das Licht wird durch

eine 45° Facette in die Probe ein- und wieder ausgekoppelt. Ein Bild des Messaufbaus ist in Abb. 8 gezeigt. Der Aufbau ist hier in den Probenraum eines Bruker Equinox 55 FTIR Spektrometers eingesetzt. Der Lichtstrahl wird über justierbare 45° Spiegel auf die Facette der Probe gelenkt und dort eingekoppelt und symmetrisch auf der gegenüberliegenden Seite wieder ausgekoppelt. Eine detaillierte Darstellung der Messmethode ist in [11] beschrieben.

Eine Übersicht der charakterisierten Proben ist in Tabelle 2 dargestellt. Die Proben unterscheiden sich in der Anzahl der Quantum wells N, der Dicke der wells d<sub>SiGe</sub> und dem Ge-Gehalt x. Abb. 9 zeigt die gemessene Transmission der Proben als Funktion der Photonenenergie. Die Messwerte sind um die Reflexion an beiden Al Einkoppel-Spiegeln und die Reflexion an der Luft/Si-Grenzfläche beim Ein- und Auskoppeln des Strahls korrigiert. Eine Normalisierung wurde nicht durchgeführt. Als Vergleich ist die Transmission einer Si Referenzprobe gezeigt. Man erkennt deutlich die Verschiebung der Bandlücke zu kleineren Photonenenergien durch die SiGe Schichten. Der Abfall der Transmission zu kleinen Photonenenergien lässt sich durch freie Ladungsträger-Absorption in den Substraten erklären. Zur Normalisierung der Messkurven wurde die freie Ladungsträgerabsorption nach einem Drude-Modell berechnet und die Messkurven an diese berechneten Werte angeglichen. Die effektive Transmission der SiGe Schichten ist der Quotient aus der Transmission der SiGe Proben und derjenigen der Si Referenz.

**Tabelle 2:** Übersicht der untersuchten Proben. N: Anzahl der Quantum wells mit der Dicke  $d_{SiGe}$  und dem Ge Gehalt x. Ausserdem ist die Gesamtdicke an SiGe  $d_{tot}$  in den Proben angegeben.

Ν	d <sub>siGe</sub> [nm]	X	d <sub>tot</sub> [nm]
30	3.3	0.3	100
10	5.4	0.45	54
20	3.4	0.45	68
40	2.5	0.45	100



**Abb. 9:** Ergebnis von Transmissionsmessungen an SiGe Quantum well Proben mit dem FTIR Spektrometer. Die gemessenen Werte wurden bezüglich der Reflexion an den Al Einkoppel-Spiegeln und der Reflexion an der Si/Luft-Grenzfläche korrigiert.

Mit Hilfe eines dafür angefertigten Matlab Programms konnte der optische Weg des Lichtstrahls durch die Probe und damit die effektive Absorptionslänge in den SiGe Schichten berechnet werden. Hierzu muss unter anderem die Abhängigkeit des elektrischen Feldes der total reflektierten Welle vom Abstand zur Oberfäche berechnet werden [11]. Aus der effektiven Absorptionslänge lässt sich der Absorptionskoeffizient berechnen [11].



**Abb. 10:** Aus den Transmissionsmessungen bestimmte Absorptionskoeffizienten in SiGe Quantum wells (Symbole) im Vergleich zu Literaturdaten für SiGe bulk-Material (gepunktete Linien). Ausserdem sind die entsprechenden Werte für Si gezeigt.

Die Ergebnisse dieser Auswertung sind in Abbildung 10 dargestellt. Der Absorptionskoeffizient von SiGe Quantum wells mit Ge Konzentrationen von x=0.3 bis x=0.45 im Vergleich zu reinem Si ist in Abhängigkeit der Photonenenergie aufgetragen (Symbole). Kurven geben Literaturwerte für den Absorptionskoeffizienten in SiGe bulk-Material und für Si an.

Die folgenden Ergebnisse lassen sich aus Abb. 10 ablesen:

- Der Si-Absorptionskoeffizient der Messung ist in guter Übereinstimmung mit der Literatur.
- Alle SiGe Schichten zeigen eine deutlich erhöhte Absorption im Vergleich zu reinem Si, die mit der Ge-Konzentration zunimmt.
- Proben mit derselben Ge-Konzentration und unterschiedlicher Quantum well Dicke zeigen einen höheren Absorptionskoeffizienten, wenn die Quantum wells dicker sind. Der Grund hierfür liegt in Quantum confinement Effekten, die die fundamentale Bandlücke beeinflussen (siehe hierzu [11, 12]).
- Durch die Verspannung in den Schichten ist die Absorption stark erhöht im Vergleich zu bulk-Material mit entsprechendem Ge-Gehalt.

Als Ergebnis lässt sich aber auch festhalten, dass die Absorptionskoeffizienten aller SiGe Schichten mit maximal 10<sup>2</sup> cm<sup>-1</sup> für eine deutliche Verbesserung der Infrarot-Empfindlichkeit einer TPV Photozelle etwa eine Grössenordnung zu niedrig sind. Eine Abschätzung ergibt, dass für 10 % Absorption von Strahlung unterhalb der Bandlücke von Si bei einer Gesamtdicke der SiGe Schichten von 100 nm und einem 10 fachen Lichteinfang ein Absorptionskoeffizient von etwa 10<sup>3</sup> cm<sup>-1</sup> nötig ist [12].

Eine Erhöhung der Absorption durch die Lokalisierung der Ladungsträger in dünnen Quantum wells im Vergleich zu bulk-Material wurde bei den Messungen nicht gefunden.

## HERSTELLUNG VON GE QUANTUM DOTS AUF SI OBERFLÄCHEN

Da es nach den bisherigen Ergebnissen nicht sehr aussichtsreich erscheint, mit verspannten SiGe Schichten eine ausreichende hohe Absorption für Photozellen-Anwendungen zu erreichen, wurde begonnen, Ge Quantum dots als absorbierende Strukturen zu untersuchen. Diese Strukturen lassen sich in ähnlicher Weise in Si Photozellen einbauen, wie es für die verspannten SiGe Schichten geplant war.

Zunächst wurden Ge Quantendots auf einer Si Oberfläche mittels UHV-CVD gewachsen. Hierbei wächst zunächst eine dünne Ge Schicht auf die Si Oberfläche auf. Sobald diese die kritische Schichtdicke erreicht hat, bilden sich Ge Inseln, statt dass die Schicht relaxiert, wie es bei einer SiGe Schicht mit relativ geringen Ge Gehalt der Fall wäre. Als ein Beispiel für derartige Ge dots auf Si ist in Abb. 11 ein AFM-Bild einer solchen Probe gezeigt. Die Ge dots konnten auch mit einer wenige nm dicken Si-Schicht überwachsen werden, ohne dass sich die Oberflächen-Struktur im AFM ändert. Photolumineszenz-Messungen an den ersten derartigen Proben zeigten aber nur ein sehr schwaches Lumineszenzsignal, das sich nicht eindeutig den Ge dots zuordnen lässt.



Abb. 11: AFM Aufnahme von Ge Inseln auf einer Si Oberfläche.

Da bei Ge Quantum dots eine dreidimensionale Lokalisierung der Ladungsträger vorliegt, erwartet man, dass Übergänge ohne Unterstützung durch Phononen mit einer höheren Wahrscheinlichkeit stattfinden können, was sich in einer verstärkten Absorption auswirken sollte. Um dies zu untersuchen, müssten Stapel von Ge dot Schichten gewachsen und deren Absorption mittels der oben dargestellten Methode untersucht werden.

## KURZE DARSTELLUNG VON ERGEBNISSEN AUS DEM PARALLEL DURCHGEFÜHRTEN TPV PROJEKT

Die parallel durchgeführten Arbeiten zur Thermophotovoltaik waren die Vorbereitung und der Beginn des KTI Projektes HEAT. In der Anfangsphase sollten die einzelnen Komponenten für ein TPV System, das später in einem Heizkessel eingesetzt werden soll, entwickelt werden. Hierzu wurden Gewebeemitter mittels FTIR-Spektroskopie charakterisiert. TPV Filter auf Quarzzylindern wurden hergestellt, deren Transmissions- und Reflexionsspektren gemessen sowie erste Testfilter in einem kleinen TPV Prototyp-System getestet. Erste flexible Photozellenmodule aus ASE SH2 Solarzellen wurden produziert, die später direkt in einen Heizkessel eingeklebt werden sollen. In diesem Kapitel sollen die gewonnenen Ergebnisse dargestellt werden.

Der Emitter sollte eine möglichst hohe Emissivität und ein Strahlungsspektrum aufweisen, das an die spektrale Empfindlichkeit der Photozellen angepasst ist. Hierfür eignen sich Oxide der seltenen Erden, die stark selektive Emissions-Eigenschaften haben und chemisch sehr stabil sind.

Ähnlich Strümpfen für Gaslampen wurden Gewebeemitter aus  $Yb_2O_3$  und  $Er_2O_3$  entwickelt. Ein Foto eines  $Yb_2O_3$  Gewebeemitters ist in [13] zu finden. Der Emitter wird von einem 2 kW Butanbrenner geheizt und erreicht eine Temperatur von 1735 K. Abb. 12 zeigt ein Strahlungsspektrum dieses Emitters. Der Vergleich mit einem Schwarzkörperspektrum verdeutlicht die hohe Selektivität des Emitters.



**Abb. 12:** Strahlungsspektrum des Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Emitters (rot) im Vergleich zu einem Schwarzkörper-Spektrum (blau) mit T=1735 K.

Der Emissionspeak bei 1 µm Wellenlänge kann grossenteils von Silizium Photozellen (Bandlücke 1,1 eV entspricht 1,1 µm Wellenlänge) umgewandelt werden. Die beiden Linien bei 2,7 µm und 4,4 µm Wellenlänge entstehen im heissen Verbrennungsgas ausserhalb des Emitters und lassen sich nicht vermeiden. 20 % der gesamten Strahlungsleistung des Emitters liegt oberhalb der Bandlücke von Silizium.

Dadurch kann dieser Emitter trotz seiner relativ niedrigen Temperatur um 1700 K Silizium Photozellen effektiv beleuchten. An dieser Stelle muss betont werden, dass der grosse Vorteil des selektiven Emitters im Gegensatz zu einem Schwarzkörper-Emitter darin besteht, dass der nicht konvertierbare Anteil der Strahlung drastisch reduziert ist. Dieser geht damit nicht verloren, sondern erhöht die Emitter-Temperatur bei gleicher Brennerleistung, d. h. erhöht den System-Wirkungsgrad  $\eta_{sys}$ .

Aus  $Er_2O_3$  wurden ebenfalls selektive Emitter hergestellt, die einen zusätzlichen Emissionspeak bei 1,5  $\mu$ m Wellenlänge haben. Diese lassen sich für die Beleuchtung von Photozellen mit einer Bandlücke kleiner als 0,8 eV einsetzen.

Trotz der selektiven Strahlung des Emitters ist 80 % der gesamten Strahlung zu niederenergetisch, um von Silizium Photozellen umgewandelt werden zu können. Diese gehen für die Stromproduktion verloren, wenn sie nicht zum Emitter zurück reflektiert werden. Für die Rückreflexion kann ein Filter verwendet werden, das eine möglichst hohe Transmission für nutzbare Strahlung und eine möglichst hohe Reflexion für längerwellige Strahlung aufweist.



**Abb. 13:** IR reflektierendes SnO<sub>2</sub> Filter von Solaronix, das auf der Innenseite eines Quarzzylinders abgeschieden wurde.

In Zusammenarbeit mit der Fa. Solaronix, Aubonne wurden Filterschichten aus leitenden transparenten Oxiden (TCO) untersucht, die als TPV Filter verwendet werden können. Als erstes Resultat ist in Abb.13 ein SnO<sub>2</sub> Filter gezeigt, das von Solaronix auf der Innenseite eines Quarzzylinders aufgebracht wurde. Dieses Filter weist eine breitbandige Reflektivität im infraroten (IR) Spektralbereich von 80 % auf. Die Transmission für die selektive Emitterstrahlung liegt bei ca. 80 %. Durch den Einsatz dieses Filters liess sich der Wirkungsgrad unseres TPV Kleinsystems (siehe unten) um 20 % steigern.

Das Photozellenmodul wurde aus kommerziell erhältlichen monokristallinen Si Solarzellen gebaut. Für den Bau von TPV Modulen wurden die ASE SH2 Solarzelle sowie die UNSW Cat.C Hochleistungszelle verwendet [14].

Für den TPV Einsatz wurden die Zellen auf wassergekühlte Metallklötze geklebt. Zur elektrischen Isolation wurde dabei eine möglichst dünne Schicht Silikon-Kleber verwendet. Zusammen mit Solaronix wurde ein spezielles TPV Photozellenmodul entwickelt, das in künftigen Heizkesseln eingesetzt werden soll. Abb. 14 zeigt das hochflexible Modul, das sich leicht in zylindrische Heizkessel einbauen lässt. Die schmal gesägten Zellen sind hierbei mit einer sehr dünnen elektrisch isolierenden Schicht auf eine Aluminiumfolie laminiert. Diese bildet die Rückseite des Moduls und dient zur thermischen Ankopplung an eine gekühlte Heizkesselwand.



Abb. 14: Hochflexibles TPV Photozellenmodul von Solaronix.

Basierend auf Silizium Solarzellen und selektiven  $Yb_2O_3$  Emittern wurden TPV-Systeme gebaut, um die Funktion dieser Technik zu demonstrieren. Das kleine Prototyp System wird von einem 2 kW Butanbrenner geheizt . Eine Abbildung des Systems ist in [13] gezeigt. Im Zentrum ist ein  $Yb_2O_3$  Emitter angeordnet. Die UNSW Photozellen sind zylindrisch um den Emitter montiert. Ein Quarzrohr schützt die Zellen vor direktem Kontakt mit den heissen Verbrennungsgasen. Das System ist an beiden Enden durch Goldreflektoren geschlossen. Der obere Reflektor hat ein Loch, durch das die Abgase entweichen können. Das Gas/Luftgemisch für die Verbrennung hat Raumtemperatur.

Das Kleinsystem erreicht einen System-Wirkungsgrad von 2,4 %. Bei einer Brennerleistung von 2 kW werden 48 W elektrische Leistung erzeugt. Dies ist ein Weltrekord für Si TPV-Systeme.

Für den Einbau in einen Prototyp Gasheizkessel wurde ein grösseres TPV Demonstrationssystem gebaut, siehe auch [13]. Der Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Emitter wird hier durch einen Methan-Brenner beheizt mit maximal 20 kW thermischer Leistung. Aus Kostengründen besteht das Photozellenmodul aus ASE SH2 Solarzellen. Das System arbeitet ohne Axialreflektoren, siehe auch [13].

Bei Betrieb mit  $P_{th}$  = 12 kW konnten 121 W elektrische Leistung erzielt werden, bei  $P_{th}$  = 20 kW wurde  $P_{el}$  = 164 W erzeugt. Diese elektrische Leistung reicht aus, um eine konventionelle Gasheizung für ein Einfamilienhaus zu versorgen.

In einem nächsten Schritt wurde dieses System in einen Prototyp Heizkessel der Hovalwerk AG, Vaduz eingebaut. Die Funktionsüberprüfung im Heizkesselbetrieb ist in nächster Zukunft geplant.

## Ausblick

Als erste TPV Anwendung kann der Bau Stromnetz-unabhängiger Heizungen gelten. Diese könnten in einem ersten Schritt für Nischenmärkte, wie Ferienhäuser oder Bauernhöfe in abgelegenen Gebieten angeboten werden. Langfristig steht aber der gesamte Markt an Boilern und Heizungen in der EU mit gegenwärtig 6 Mio. Stück/Jahr zur Verfügung. Ein patentiertes Design eines Dünnschicht-Photozellen TPV Systems [15] könnte dabei helfen, eine weite Verbreitung der TPV voranzutreiben. Eine Kostenabschätzung von mit TPV erzeugter Elektrizität zeigt, dass TPV durchaus ökonomisch sein kann [16].

Die TPV kann einen Beitrag zur CO<sub>2</sub> Reduktion leisten. Der Brennstoff, den eine Heizung mit TPV System zusätzlich benötigt im Vergleich zu einer Heizung mit derselben Heizleistung ohne TPV System, kann mit nahezu 100 % Wirkungsgrad in Elektrizität umgewandelt werden. Dagegen ist der Wirkungsgrad der konventionellen Stromerzeugung in zentralen Kraftwerken unter Berücksichtigung von Übertragungsverlusten nur etwa 40 %. Auch eine Netzeinspeisung zu Spitzenlastzeiten erscheint möglich, wenn ein System-Wirkungsgrad von mindestens 5 % erreicht wird.

Wenn man TPV in Holz- oder Biogas-Öfen einsetzt, lässt sich auf diese Weise regenerativ Strom erzeugen. Zu Untersuchen sind dabei Fragen der Flammentemperatur und Russbildung.

Als langfristige Anwendung ist an die Verbrennung von solarem Wasserstoff und Sauerstoff in TPV-Systemen zu denken. Da in diesem Fall keine Stickoxide bei der Verbrennung entstehen, kann die Verbrennungstemperatur durch Wärmerückgewinnung auf mehr als 2500 K erhöht werden, so dass sich mit einem Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Emitter maximale Strahlungsdichten erreichen lassen. In einem idealen System entspricht  $\eta_{sys}$  dem Photozellen-Wirkungsgrad, der bei sehr guten Siliziumzellen und schmalbandiger Einstrahlung mehr als 40 % beträgt. Dann wäre die TPV eine Alternative zu Brennstoffzellen und könnte auch zur primären Stromproduktion eingesetzt werden.

Ein Überblick über den aktuellen Stand der TPV-Entwicklung am PSI ist auf der Projekt-Homepage zu finden [17].

## Nationale / internationale Zusammenarbeit

Projektpartner des laufenden KTI-Projektes sind:

Hovalwerk AG, Vaduz (Liechtenstein): Bau und Test des Prototyp TPV Heizkessels

Solaronix SA, Aubonne: Herstellung von Gewebeemittern, TCO Filtern und Laminierung von Photozellen

**EMPA**, Dübendorf: Entwicklung der Schaumkeramik-Emitter

Ferner besteht eine Zusammenarbeit mit:

Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme, Freiburg (Deutschland)

Daimler Chrysler Forschungszentrum, Ulm (Deutschland)

# Schwierigkeiten, die zur Verzögerung des Projektes beigetragen haben

Das Forschungsprojekt wurde offiziell im Oktober 1998 mit der Ausschreibung der Stellen für einen Postdoc, einen Doktoranden und einen Techniker begonnen. Die Stellen konnten ab April 1999 besetzt werden. Der Doktorand sollte sich hauptsächlich mit der Herstellung der SiGe Schichten mittels einer UHV-CVD Anlage beschäftigen und diese Anlage betreuen. Der Doktorand ist leider nach ca. 1/2 Jahr von der Doktorarbeit zurückgetreten. Aufgrund der schwierigen Situation auf dem Arbeitsmarkt konnte die Stelle des Doktoranden erst im August 2000 neu besetzt werden. Weiterhin musste der Techniker nach wenigen Monaten aus gesundheitlichen Gründen von der Stelle zurücktreten. Durch die relativ lange Einarbeitungszeit in das komplexe Aufgabenfeld kann das halbe Jahr des ersten Doktoranden als nahezu verloren angesehen werden, was insgesamt zu einer Verzögerung von 1 1/2 Jahren geführt hat. Wesentlich erschwerend kam hinzu, dass gleichzeitig mit dem Stellenrücktritt durch einen Überdruck im CVD-System der Reaktor vollständig zerstört wurde. Durch lange Lieferzeiten für Ersatzteile, die Notwendigkeit des Doktoranden für erneuten Aufbau und Kalibrierung der Anlage, sowie die Ausnutzung der Ausfall-Situation zu mehreren Wartungen und Verbesserungen an der Epitaxie-Anlage führten dazu, dass erst Anfang 2001 mit der Herstellung von SiGe Schichten gemäss dem Projektplan begonnen werden konnte. Unter Berücksichtigung weiterer anlagentechnischer Probleme im Verlauf des Jahres 2001 kann festgehalten werden, dass bis zum offiziellen Projektende im Oktober 2001 nur maximal 1 Jahr zur Verfügung stand, um die Aufgaben gemäss dem Projektantrag zu bearbeiten.

## Referenzen

- [1] M.A. Green, *High efficiency silicon solar cells*, ed. by M.A. Green Trans Tech Publications 1987, Switzerland-Germany-UK-USA.
- [2] D. V. Lang et al."Measurement of band gap of GeSi/Si strained layer heterostructures", *Appl. Phys. Lett.* **47** (1985), p. 1333.
- [3] W. Durisch, J.-C. Mayor, F. von Roth, B. Bitnar, H.R. Tschudi, "Thermophotovoltaische Erzeugung von Wärme und Strom", gwa 06/2001.
- [4] Proceedings 1<sup>st</sup> NREL Conference on Thermophotovoltaics, American Institute of Physics, 321, 1994.
- [5] Proceedings 2<sup>nd</sup> NREL Conference on Thermophotovoltaics, American Institute of Physics, 356, 1995.
- [6] L. Broman, Thermophotovoltaics Bibliography, Progress in Photovoltaics 3, pp. 65 74, 1995.
- [7] W. Durisch, B. Grob, J.-C. Mayor, J.-C. Panitz, A. Rosselet, "Interfacing a small thermophotovoltaic generator to the grid", Thermophotovoltaic Generation of Electricity: 4<sup>th</sup> NREL Conf. (*AIP Conf. Proc.* **460** (1998)), pp. 403 – 414.
- [8] M. Schubnell, P. Benz, J. C. Mayor, Design of a thermophotovoltaic residential heating system, *Solar Energy Mat. & Solar Cells* **52** (1998), pp. 1 - 9.
- [9] K. Barnham et al., "Voltage enhancement in quantum well solar cells", *J. Appl. Phys.* **80** (1996), pp. 1201-1206.
- [10] J. Konle, H. Presting, H. Kibbel, F. Barnhart, "Growth studies of Ge-islands for enhanced performance of thin film solar cells", *Mater. Sci. Eng. B* 89 (2002), pp. 160 – 165.
- [11] G. Palfinger, B. Bitnar, H. Sigg, E. Müller, S. Stutz, D. Grützmacher, "Absorption measurement of strained SiGe nanostructures deposited by UHV-CVD", *Physica E* 16 (2003), pp. 481 – 488.
- [12] B. Bitnar, G. Palfinger, D. Grützmacher, H. Sigg, S. Stutz, "Measurement of the absorption coefficient in SiGe quantum wells", *Proc. 15<sup>th</sup> Quantsol Workshop 2003, in print.*

- [13] B. Bitnar, W. Durisch, G. Palfinger, "Entwicklung von low-bandgap photovoltaischen Zellen", BFE Annual Report 2001.
- [14] B. Bitnar, W. Durisch, D. Grützmacher, J.-C.Mayor, C. Müller, F. von Roth, J.A. Anna Selvan, H. Sigg, H.R. Tschudi, J. Gobrecht, 28<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Spec. Conf. 2000, Institute of Electrical and Electronics Engineers 2000, pp. 1218 1221.
- [15] Patentanmeldung Schweiz Nr. 01 512/01 "Thermophotovoltaik System" (2001).
- [16] G. Palfinger, B. Bitnar, W. Durisch, J.-C. Mayor, D. Grützmacher, J. Gobrecht, "Cost estimates of electricity from a TPV residential heating system", *Thermophotovoltaic Generation of Electricity: Fifth Conf. on Thermophotovoltaic Gen. of Electr. (AIP Conf. Proc. 653) ed Coutts, Guazzoni, Luther (2003)*, pp. 29 - 37.
- [17] Projektwebseite: http://lmn.web.psi.ch/shine/tpv1.htm .

## Publikationen im Rahmen des Projektes und im Zusammenhang mit der Thermophotovoltaik

B. Bitnar, W. Durisch, D. Grützmacher, J.-C. Mayor, F. von Roth, J.A. Anna Selvan, H. Sigg, J. Gobrecht, "Photovoltaic cells for a thermophotovoltaic system with a selective emitter", *Proc.* 16<sup>th</sup> *European Photovoltaic Solar Energy Conf.* 2000, *James and James Science Publ.* 2000, *Eds.: M. Scheer, B. McNelis, W. Palz, H.A. Osenbrink, P. Helm*, pp. 191 – 194.

J.A. Anna Selvan, D. Grützmacher, M. Hadorn, B. Bitnar, W. Durisch, S. Stutz, T. Neiger, J. Gobrecht, "Tunable plasma filters for TPV systems using transparent conducting oxides of tin doped indium oxide and Al doped zinc oxide", *Proc.* 16<sup>th</sup> *European Photovoltaic Solar Energy Conf.* 2000, *James and James Science Publ.* 2000, *Eds.: M. Scheer, B. McNelis, W. Palz, H.A. Osenbrink, P. Helm*, pp. 187 – 190.

B. Bitnar, W. Durisch, D. Grützmacher, J.-C. Mayor, F. von Roth, J.A. Anna Selvan, H. Sigg, H.R. Tschudi, J. Gobrecht, "A TPV system with silicon photocells and a selective emitter", *Proc.* 28<sup>th</sup> *IEEE Photovoltaic Spec. Conf.* 2000, Institute of Electrical and Electronics Engineers 2000, pp. 1218 – 1221.

B. Bitnar, W. Durisch, J.-C. Mayor, H. Sigg, H.R. Tschudi, "Characterisation of rare earth selective emitters for thermophotovoltaic applications", *Solar Energy Mat. and Solar Cells* **73**/3 (2002), pp. 221 - 234.

B. Bitnar, W. Durisch, J.-C. Mayor, H. Sigg, H.R. Tschudi, G. Palfinger, J. Gobrecht, "Development of a small TPV prototype system with an efficiency of > 2 %", *Proc. 17<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conf. 2001*, editors: McNelis/Palz/Ossenbrink/Helm, WIP (2002), pp. 33 - 36.

G. Palfinger, B. Bitnar, W. Durisch, J.-C. Mayor, D. Grützmacher, J. Gobrecht, "Cost estimates of electricity from a TPV residential heating system", *Proc.* 17<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy *Conf.* 2001, editors: McNelis/Palz/Ossenbrink/Helm, WIP (2002), pp. 117 - 120.

W. Durisch, B. Bitnar, J.-C. Mayor, F. von Roth, H. Sigg, H.R. Tschudi, G. Palfinger, "Progress in the development of a small thermophotovoltaic prototype system", *Proc.* 17<sup>th</sup> *European Photovoltaic Solar Energy Conf.* 2001, editors: McNelis/Palz/Ossenbrink/Helm, WIP (2002), pp. 2296 - 2299.

B. Bitnar, G. Palfinger, W. Durisch, J.-C. Mayor, D. Grützmacher, H. Sigg, J. Gobrecht, "Simulationand demonstration model of a high efficiency thermophotovoltaic system", *Proc.* 14<sup>th</sup> *Quantsol Workshop* 2002, editors: DeCola/Königstein/Vanmaekelbergh, pp. 69 - 70. B. Bitnar, W. Durisch, G. Palfinger, "Thermophotovoltaik – Solarzellen im Ofen", *Tagungsband Nachhaltige Energietechnik und Strom 2002* ISBN: 907134-109, editors: F. Baumgartner, H. Ossenbrink, pp. 21 - 24.

W. Durisch, B. Bitnar, J.-C. Mayor, F. von Roth, H. Sigg, H.R. Tschudi, G. Palfinger, "Development of a small self-powered grid-connected thermophotovoltaic prototype system", *Applied Energy*, in print.
B. Bitnar, W. Durisch, J.-C. Mayor, G. Palfinger, H. Sigg, D. Grützmacher, J. Gobrecht, "Record electricity-to-gas-power efficiency of a silicon solar cell based TPV system", *Proc.* 29<sup>th</sup> IEEE *Photovoltaic Spec. Conf.* 2002, Institute of Electrical and Electronics Engineers 2002, pp. 880 - 883.

G. Palfinger, B. Bitnar, H. Sigg, E. Müller, S. Stutz, D. Grützmacher, "Absorption measurement of strained SiGe nanostructures deposited by UHV-CVD", *Physica E* **16** (2003), pp. 481 - 488.

B. Bitnar, J.-C. Mayor, W. Durisch, A. Meyer, G. Palfinger, F. von Roth, H. Sigg, "Record electricity-togas power efficiency of a silicon solar cell based TPV system", *Thermophotovoltaic Generation of Electricity: Fifth Conf. on Thermophotovoltaic Gen. of Electr. (AIP Conf. Proc. 653) ed Coutts, Guazzoni, Luther (2003)*, pp. 18 - 28.

B. Bitnar, W. Durisch, A. Meyer, G. Palfinger, "New flexible photocell module for thermophotovoltaic applications", *Thermophotovoltaic Generation of Electricity: Fifth Conf. on Thermophotovoltaic Gen. of Electr. (AIP Conf. Proc.* 653) ed Coutts, Guazzoni, Luther (2003), pp. 465 – 472.

G. Palfinger, B. Bitnar, W. Durisch, J.-C. Mayor, D. Grützmacher, J. Gobrecht, "Cost estimates of electricity from a TPV residential heating system", *Thermophotovoltaic Generation of Electricity: Fifth Conf. on Thermophotovoltaic Gen. of Electr. (AIP Conf. Proc. 653) ed Coutts, Guazzoni, Luther (2003)*, pp. 29 - 37.

W. Durisch, B. Bitnar, F. von Roth, G. Palfinger, "Small thermophotovoltaic prototype systems", *Thermophotovoltaic Generation of Electricity: Fifth Conf. on Thermophotovoltaic Gen. of Electr. (AIP Conf. Proc.* 653) ed Coutts, Guazzoni, Luther (2003), pp. 71 – 78.

B. Bitnar, "Silicon-, germanium- and silicon/germanium photocells for TPV applications", *Semicond. Sci. Technol.* **18** (2003), Special Ed. Thermophotovoltaics, in print.

G. Palfinger, B. Bitnar, W. Durisch, J.-C. Mayor, D. Grützmacher, J. Gobrecht, "Cost estimate of electricity produced by TPV", *Semicond. Sci. Technol.* **18** (2003), Special Ed. Thermophotovoltaics, in print.

B. Bitnar, W. Durisch, F. von Roth, G. Palfinger, H. Sigg, D. Grützmacher, J. Gobrecht, E.-M. Meyer, U. Vogt, A. Meyer, A. Heeb, "Progress in TPV Converters", submitted to: 3<sup>rd</sup> Generation Photovoltaics for High Efficiency through Full Spectrum Utilization, Institute of Physics, Editors Marti/Luque.

B. Bitnar, G. Palfinger, D. Grützmacher, H. Sigg, S. Stutz, "Measurement of the absorption coefficient in SiGe quantum wells", *Proc.* 15<sup>th</sup> Quantsol Workshop 2003, in print.