

An den
Nationalen Energie-Forschungs-Fonds

Pfluggässlein 2/
Freie Strasse 38
Postfach 309
4001 BASEL

Schlussbericht

Gesuch-Nr. 160.3

Zwischenbericht

Bitte leer
lassen!

Bericht und Abrechnung

1. Projekt-Träger:

Prof. Dr. Paul Rys, Laboratorium für Technische Chemie, ETH Zürich
Dr. H. Kiess, Paul Scherrer Institut, 5303 Würenlingen

Berichtersteller:

Prof. P. Rys
Dr. H. Kiess

Titel des Projektes:

Elektrokatalytische Herstellung von Siliziumfolien für Solarzellen

Datum der Gesuchsbewilligung
durch Stiftungsrat:

30. Juni 1992

Beginn der Projektarbeiten:

1. Juli 1992

Datum bereits erstatteter
Zwischenberichte:

--

Ende der Berichtsperiode:

31. Juli 1993

Bewilligter Beitrag

Fr. 325'000.-

Hiervon bezogen

Fr. 300'000.-

Beanspruchte Restzahlung

Fr. 25'000.-

Definitiv nicht beanspruchte Restzahlung

Fr.

2. Inhaltsübersicht über den Bericht:

2.1 vgl. beigelegter Forschungsbericht

2.2 keine

2.3 vgl. beigelegter Forschungsbericht

2.4 Es wurden keine zusätzlichen Schutzrechte beantragt.

2.5 Die erzielten Resultate werden im Rahmen einer Publikation veröffentlicht, welche auf den Ausführungen im Forschungsbericht basieren.

2.6 nein

2.7 vgl. dazu Abschnitt 7 im beigelegten Forschungsbericht

2.8 keiner

2.9 Verwendung des NEFF-Beitrages:

a) Personalkosten (inkl. Sozialabgaben)

1.7.92 - 31.12.92:

H.R. Grüniger	61,802.25
D. Sutter	43,696.85
M. Dürbler (1.10.-31.12.92)	<u>21,068.70</u>

Total 1992:	126,567.80
-------------	------------

1.1.93 - 31.12.93:

H.R. Grüniger	118,807.20
D. Sutter	71,439.15
M. Dürbler (bis 31.8.93)	<u>56,600.45</u>

Total 1993:	246,846.80
-------------	------------

Total Personalkosten	373,414.60
-----------------------------	-------------------

b) Materialkosten:	7,941.-
c) Mietkosten	-.--
d) Reisekosten	300.-
e) Literatur	<u>450.-</u>
Total b) bis e)	8,691.-

**Total Ausgaben (ohne Material
von bleibendem Wert):** **382,105.60**

2.10 Material von bleibendem Wert, zum Teil aus NEFF-Mitteln finanziert:

•Mikroskop Leitz Ergolux	4,800.-	(Standort PSI, Würenlingen)
•Heräus Vakuum-Ofen mit Steuerung	5,000.-	(Standort PSI, Würenlingen)
•Sunrace Hyperbook	3,770.-	(Standort PSI, Würenlingen)
•Ausbau und Modifikation der Temperöfen	16,200.-	(Standort ETH-Zürich)
•Quarzrohre zum Tempern unter Inertgas oder Vakuum	8,800.-	(Standort ETH-Zürich)
Total	<u>38,570.-</u>	

Total Aufwendungen für dieses NEFF-Projekt	420,855.60
Bewilligter Beitrag	325,000.--
Defizit (aus Eigenmitteln finanziert):	95,855.60

Elektrokatalytische Herstellung von Silizium-Folien für Solarzellen

Michael Dürrieler
Hans Rudolf Grüniger
Paul Rys
Laboratorium für Technische Chemie ETH Zürich Switzerland

Helmut Kiess
Paul Scherrer Institut
Villigen PSI

Zusammenfassung

Die elektrokatalytisch hergestellten Siliziumfolien sind ein mikrokristallines, poröses Material einer Kristallgrösse von 15 bis 20 nm und einer mittleren Porengrösse von 60 nm. Die Dichte beträgt 65% der Dichte von kristallinem Silizium. Das auf diesem Weg hergestellte Silizium ist p-Typ. n-Typ Material wurde durch Neutronenaktivierung hergestellt.

Die elektrischen und optischen Messungen zeigen, dass die Ladungsträgerbeweglichkeit durch die Kristallitgrenzen deutlich reduziert wird. Die Kristallitgrenzen verursachen darüberhinaus eine starke Rekombination der Ladungsträger. Erste Solarzellen, die ausschliesslich aus elektrokatalytisch hergestelltem Silizium bestanden und deren pn-Übergang mit Hilfe von Neutronenaktivierung hergestellt worden war, zeigten eine Leerlaufspannung von 120 bis 200 mV. Versuche, die Qualität der Solarzellen zu verbessern, konnten im Rahmen dieses einjährigen Projekts nicht mehr unternommen werden.

Die Photolumineszenz des Materials ist noch weitgehend unerforscht, könnte aber den Weg zu einer Anwendung weisen.

1. Herstellung der Proben

1.1 Stand der Technik

Alle untersuchten Silizium-Proben wurden nach dem elektrochemischen Austauschverfahren von H.R. Grüniger aus Aluminiumblechen bzw. aufgedampften Aluminiumschichten hergestellt [1]. Es wurden Aluminiumbleche von 200 μm Dicke in zwei unterschiedlichen Reinheitsgraden benutzt. Zunächst wurde Raffinal mit einer Reinheit von 99,99% von der Firma Alusuisse, später auch Kryal mit einer Reinheit von 99,9999% von der Firma Vereinigte Aluminiumwerke VAW [2,3] verwendet. Die Bleche wurden für den Austausch auf laterale Dimensionen von (2-4) cm x 1 cm zugeschnitten. Des Weiteren wurde Aluminium der Reinheit 99,98% auf optisch polierte kristalline Siliziumwafer der Firma Wacker aufgedampft und ausgetauscht [4]. Die aufgedampften Schichten hatten Dicken von 1 μm , 2 μm und 5 μm .

Nach dem Austauschprozess wurden die resultierenden Siliziumfolien mit einer einmolaren Lösung von Oxalsäure und Flusssäure in einem Ultraschallbad gereinigt, um Elektrolytreste zu entfernen. Siliziumschichten aus Aluminiumschichten mit Dicken kleiner als 1 μm waren nicht herstellbar. Ebenso waren andere Substratmaterialien als Silizium ungeeignet. Insbesondere konnte auf Tempax-Glas trotz zahlreicher Versuche auch mit Reinigungsprozessen ohne Flusssäure keine stabile Schicht aufgebracht werden. Nach dem Reinigungsprozess wurden die Proben entweder ohne weitere Behandlung untersucht (ungetemperte Proben) oder

bei Temperaturen zwischen 500 °C und 1100 °C in einem Schutzgas getempert. An verschiedenen Proben wurde der Einfluss dreier unterschiedlicher Schutzgasmischungen getestet. Diese bestanden aus reinem Argon, 94% Argon mit 6% Wasserstoff und 94% Argon mit 6% CO. Es ergab sich, dass bei $T < 900$ °C die Wahl des Schutzgases keinen Einfluss auf die untersuchten physikalischen Eigenschaften hatte. Temperungen bei $T > 900$ °C wurden bevorzugt im H_2/Ar Gemisch ausgeführt.

1.2 Entwicklung einer Halterung

Die Folien wurden mit Molybdändraht, welcher zu einer Klammer gebogen ist, gehalten. Die Aluminiumfolien verbiegen sich oft in dieser Halterung. Unter dem Molybdändraht findet nur ein teilweiser Austausch statt. Wahrscheinlich wird auch etwas Molybdän in die Siliziumfolie eingebaut. Der gehaltete Teil der Folie muss daher verworfen werden. Da fast alle Materialien in dem verwendeten Elektrolyt korrodieren, wurde mit Molybdän weitergearbeitet. Dazu wurden mittels Funkenerosion verschiedene Molybdängitter hergestellt. Am besten eignete sich schliesslich ein Netzchen mit einer Maschenweite von 1.8 mm und Molybdänbrücken mit einer Dicke von 0.2 mm und einer Höhe von 0.3 mm. Mit diesen Netzchen entstanden allerdings an den Stellen, wo das Molybdän auflag, Korrosionslöcher. Wahrscheinlich wird auch etwas Molybdän in die Folien eingebaut. Um die Netzchen zu vergüten, wurden sie bei 500 °C an Luft getempert. Es entstanden dadurch Folien mit weniger Löchern. Allerdings bildeten sich mit der Zeit auf den Netzchen Silikatniederschläge. Werden die Netzchen nach folgender Rezeptur behandelt, dann stellen sich nach etwa zehn Elektrolysen stabile Verhältnisse ein und es können reproduzierbar Siliziumfolien hergestellt werden:

1. 1/2 h in 1 m Na_2CO_3 bei 90 - 100 C
2. 1/2 h im Muffelofen bei 500 C (auf einem mit Alkohol gereinigten Antikorrodablech)
3. 1/2 h in 1 m Oxalsäure bei 90 - 100 C

Wieviel Molybdän in die Folien eingebaut wird, ist noch unbekannt.

1.3. Analytik

Wir haben gefunden, dass mit dem von uns entwickelten spektralphotometrischen Verfahren in Lösung noch Aluminiumspuren von 1 ppb nachweisbar sind. Dies bedeutet, dass im Silizium, wenn durch den Auflösungsprozess (Auflösen von Si in Natronlauge) ein Verdünnungsfaktor von 1000 eingebüsst wird, noch 1ppm an Aluminium nachgewiesen werden kann.

Es wurde daher versucht, das Verfahren auch auf andere Elemente wie Fe, Ni, Cr, Cu und Sn zu übertragen. Unter den stark alkalischen Bedingungen, die notwendig sind, um das Silizium in Lösung zu bringen, liessen sich aber keine Reagenzien finden, die mit diesen Elementen farbige Komplexe bilden.

Mit elektroanalytischen Methoden oder Atomabsorption dürfte es ebenfalls sehr aufwendig sein, Spuren im ppb Bereich nachzuweisen. Die Methode der Wahl wäre wahrscheinlich die Festkörpermassen-spektroskopie.

2. Generelle Charakterisierung der Proben

Nach dem Austausch hatten die Siliziumfolien aus 200 μm dicken Aluminiumfolien eine Dicke von 190 μm bei gleichbleibenden lateralen Abmessungen. Die Dichte der Siliziumfolien betrug $1,5 \pm 0,05$ g/cm^3 , das entspricht 65% der Dichte von herkömmlichem kristallinem Silizium.

Abb. 1 zeigt eine typische SEM-Aufnahme einer elektrokatalytisch hergestellten Folie im Querschnitt. Hier wird deutlich, dass die geringe Dichte aus der starken Porosität des Materials resultiert. Charakteristisch ist die schichtartige Verteilung der Poren. Die aus aufgedampftem Aluminium hergestellten Schichten zeigten eine ähnliche Porosität, allerdings ohne Schichtbildung. Wahrscheinlich waren die aufgedampften Schichten für eine Schichtbildung zu dünn. Andererseits liegt die Vermutung nahe, dass die Schichtung der dickeren Proben aus der Herstellung der Aluminiumbleche mittels eines Walzverfahrens herrührt.

In Abb. 2 ist als Ergebnis einer Stickstoffdesorptionsmessung das Porenvolumen einer bei 900 °C getemperten Kryalprobe über der Porengrösse aufgetragen. Die Auswertung der Kurve ergibt eine mittlere Porengrösse von 30 nm [5].

Aus Röntgenstrukturuntersuchungen ergibt sich als Gitterparameter der Wert $a = 0.5429$ nm, der sehr gut mit den Literaturwerten für kristallines Silizium übereinstimmt [6,7].

Weiterhin folgt aus den Strukturbestimmungen, dass die Proben polykristallin sind, mit einer zufälligen Orientierung der Kristallite. Bei Diffraktometermessungen an ungetemperten Kristallen ergab sich aus der Linienbreite eine Kristallitgrösse von etwa 15 nm, die durch Tempern auf 20 nm anstieg. Aus dem Vorhandensein von Doppelpeaks lässt sich folgern, dass die Proben aus 2 Phasen mit geringfügig unterschiedlichen Gitterkonstanten ($a_1 = 5.4322$ und $a_2 = 5.4294$) bestehen. Eine Erklärung hierfür steht aus.

Aus der Dichtebestimmung, den SEM-Aufnahmen, den Desorptionsmessungen und der Röntgenstrukturuntersuchung folgt insgesamt, dass das elektrokatalytisch hergestellte Silizium mikroskopisch gesehen aus ca. 15 bis 20 nm grossen Siliziumkristalliten besteht, makroskopisch ein polykristallines Material mit einer Porosität von 35% ist.

Eine photometrische Bestimmung der Aluminiumkonzentration in den Siliziumfolien ergibt einen Wert von ca. 10^{19} cm^{-3} . Die Löslichkeitsgrenze von Aluminium in Silizium liegt bei $1 - 3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$; der Restgehalt an Aluminium könnte durch diese Grenze bestimmt sein.

3. Elektrische Eigenschaften

3.1 Spezifischer Widerstand

Die Bestimmung des spezifischen Widerstands der Siliziumfolien wurde mit einer Vierpunktsonde durchgeführt [8]. Die ungetemperten Folien hatten einen spezifischen Widerstand ρ von $0,08 \pm 0,01 \text{ } \Omega\text{cm}$. Kryalfolien und Raffinalfolien unterschieden sich nicht. Legt man den oben ermittelten Wert für die Aluminiumkonzentration n zugrunde und setzt voraus, dass im ungetemperten Material jedes Aluminiumatom in das Kristallgitter eingebaut und als Akzeptor wirksam wird, so ergibt sich nach $1/\rho = ne\mu$ eine Beweglichkeit μ der Löcher von $6,5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Gegenüber einkristallinem Silizium mit ca. $70 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ Beweglichkeit bei $n = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ist dies ein um eine Grössenordnung reduzierter Wert [9].

Die Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes von der Temperatur der thermischen Nachbehandlung ist in Abb. 3a dargestellt. Es zeigt sich, dass mit zunehmender Temperatur der Widerstand zunächst schwach, im Bereich zwischen 600 °C und 1000 °C aber um Grössenordnungen ansteigt. In Abb. 3b wurde deshalb ein Arrheniusplot aufgetragen. Aus dem Arrheniusplot wurde eine Kurvengleichung der Form $\rho = \rho_0 \exp(-E/kT)$ mit Werten von $\rho_0 = 1,59 \cdot 10^{15} \text{ } \Omega \text{ cm}$ und $E = 3 \text{ eV}$ abgelesen und in Abb. 3a eingetragen. Es zeigt sich, dass ab $T = 700 \text{ } ^\circ\text{C}$ die gemessenen Werte sehr gut der exponentiellen Gleichung genügen.

Zur Interpretation der Kurven 4 a+b wurde davon ausgegangen, dass ein Ansteigen der Widerstandswerte um Grössenordnungen nicht plausibel über Veränderungen in der Beweglichkeit erklärt werden kann. Hingegen ist aus der Literatur bekannt, dass sich Aluminium in aluminiumdotiertem Silizium bei Hochtemperaturprozessen (z.B. Eintreibprozessen) ausscheidet und nicht mehr elektrisch aktiv ist [10]. Zur Bewertung der berechneten Aktivierungsenergie von 3 eV wurde in der Literatur nach Aktivierungsenergien der Diffusion von Aluminium in Silizium gesucht, die ebenfalls einem Arrheniusgesetz gehorcht. Dabei wurden Werte zwischen 3 eV und 3,9 eV gefunden [11]. In der aktuellsten Arbeit, bei der an einer grossen Menge von Wafern gemessen wurde, findet sich für die Aktivierungsenergie ein Wert von 3,2 eV [12].

Aufgrund der guten Übereinstimmung der Aktivierungsenergien wird das Ansteigen des spezifischen Widerstands einem Diffusionsprozess zugeordnet. Das Aluminium diffundiert während des Tempervorgangs an die Kristallitgrenzen und wird dort ausgeschieden. Damit reduziert sich die Anzahl der Akzeptoren und letztlich die Anzahl der freien Ladungsträger.

3.2 Hallmessungen

Hallmessungen wurden bei Zimmertemperatur an einer ungetemperten Probe und an einer bei 750 °C getemperten Probe durchgeführt. In Tabelle 1 sind die Resultate der Hallmessungen aufgelistet. Aus den Werten der ungetemperten Probe ergibt sich eine Ladungsträgerkonzentration, die im Bereich der oben erwähnten Dotierung liegt. Die Hallmessungen werden als weiterer Beweis dafür gewertet, dass durch die Temperung der Proben nicht die Beweglichkeit der Ladungsträger, sondern ihre Anzahl reduziert wird (siehe Abschnitt 3.1). Die Ergebnisse der Hallmessung an der neutronenaktivierten Probe werden in Abschnitt 5 diskutiert.

3.3 Oberflächenphotospannung (SPV)

Die SPV-Methode wird üblicherweise dazu benutzt, um über die Bestimmung der Oberflächenphotospannung bei verschiedenen Eindringtiefen des Lichts eine Aussage über die effektive Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger zu bekommen [13]. Im vorliegenden Fall des elektrokatalytisch hergestellten Siliziums war dies nicht möglich, da keine ausreichende Information über die Eindringtiefe des Lichts vorlag (siehe Abschnitt 4.1).

Absolutmessungen der Oberflächenphotospannung sind wegen der Abhängigkeit von der Oberflächenbeschaffenheit und -vorbehandlung sehr problematisch. Deshalb wurde nur die Abhängigkeit der Oberflächenphotospannung von der Temperatur untersucht. Hierzu wurden vier im übrigen identische Raffinalproben bei 700 °C, 800 °C, 900 °C und 1100 °C getempert. Unterhalb von 700 °C oder bei ungetemperten Proben war keine Oberflächenphotospannung messbar. Abb. 4a zeigt die gemessene Oberflächenphotospannung der 4 Proben bei 1/10 Sonne. Ähnlich wie der spezifische Widerstand steigt auch die Oberflächenphotospannung über Grössenordnungen an. Im polykristallinen Silizium ist die Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger stark von der Kristallitgrösse abhängig [14]. Daraus folgt unmittelbar, dass auch die Oberflächenphotospannung von der Kristallitgrösse abhängig ist. Für den beobachteten Anstieg der Oberflächenphotospannung über Grössenordnungen ist das mit der Röntgenbeugung nachgewiesene Kristallitwachstum während des Temperns allerdings zu gering. In Abb. 4b wurde ein Arrheniusplot der Oberflächenphotospannung vorgenommen. Hier ergibt sich für die Aktivierungsenergie ein Wert von 2,3 eV. Da nur vier Messpunkte vorlagen, ist dieser Wert allerdings mit einem grossen Fehler behaftet. Ein Vergleich mit der Aktivierungsenergie von 3 eV aus den Leitfähigkeitsmessungen zeigt, dass die Ursache für das Ansteigen der Oberflächenphotospannung wahrscheinlich mit dem Anstieg des spezifischen Widerstandes zusammenhängt.

4. Optische Eigenschaften

4.1. Reflexion und Transmission

Reflexion und Transmission wurden mit einem Perkin-Elmer Lambda 19 Spektrometer unter Verwendung einer Ulbrichtkugel untersucht. Somit stellen die Messungen die Summe aus direkter und diffuser Reflexion bzw. Transmission dar. Transmissionsmessungen an dünnen (< 5 µm) Folien aus elektrokatalytisch hergestelltem Silizium waren wegen der in Abschnitt 1 geschilderten Haftungsprobleme nicht erfolgreich. Messungen an 200 µm dicken Folien ergaben keine Transmission.

Abb. 5 zeigt die Reflexionskurven zwischen 200 nm und 2500 nm für eine ungetemperte und drei bei verschiedenen Temperaturen getemperte Siliziumfolien aus Raffinal. Bei diesen Kurven macht die diffuse Reflexion bis zu 90% der Gesamtreflexion aus. Auffällig ist der grosse Unterschied der Reflexionskurven im Infrarotbereich. Es tritt eine erhöhte Infrarotreflektivität bei getemperten Proben auf, obwohl die DC-Leitfähigkeit abnimmt. Eine stichhaltige Erklärung für die Reflexionswerte konnte weder aus der Mischung der dielektrischen Funktionen von Poren (Luft) und Silizium nach den Effektiven-Medium-Näherungen (EMA) von Bruggemann oder Maxwell-Garnett noch aus der Annahme der metallischen Reflexion der mit steigender Temperatur zunehmenden Aluminiuausscheidungen abgeleitet werden [15,16,17].

Unter Berücksichtigung der fehlenden Transmission der Schichten wird das folgende einfache Modell vorgeschlagen. Die Reflexionsmesskurven nach Abb. 5 geben nicht nur die direkte Oberflächenreflexion wieder. Auch zunächst ins Material eingedringenes, dort diffus gestreutes und teilweise absorbiertes Licht, das wieder an der Vorderseite austritt, wird gemessen. Diesem Modell zufolge ist die gemessene effektive Infrarotreflektivität genau dann am höchsten, wenn die Absorption am geringsten ist. Handelt es sich bei der Absorption um

Absorption durch freie Ladungsträger, dann stimmt die Aussage aus den Reflexionsmessungen nach diesem Modell mit der aus den DC-Messungen festgestellten abnehmenden Ladungsträgerkonzentration bei steigender Tempertemperatur überein.

Die Differenzen der unterschiedlichen Reflexionskurven setzen bei etwa 1000 nm ein, also nahe der Gap-Energie von kristallinem Silizium. Um Auswirkungen von freier Ladungsträgerabsorption bei dieser Energie zu sehen, müsste die Gleichstromleitfähigkeit $\sigma = 1/\rho = n e \mu$, die als Parameter in die dielektrische Funktion eingeht, wesentlich grösser sein, als es der Fall ist, nämlich von derselben Grössenordnung wie in einkristallinem Silizium. Die durch DC-Messungen bestimmten Grössen μ und damit σ sind allerdings wesentlich durch den Einfluss der Kristallitgrenzen bestimmt. Vermutlich durchlaufen die Ladungsträger im Kristallitinnern analog zum einkristallinen Silizium wesentlich weniger Stossprozesse. In die optischen Messungen geht dagegen aufgrund der hohen Wechselfeldfrequenz die Stosszeit im Kristallitinnern, also eine mikroskopische Grösse, ein.

4.2. Photolumineszenz

Abb. 6 zeigt Photolumineszenzspektren einer bei 900 °C in Argon und CO getemperten Probe [18]. Kurve a wurde an der unveränderten Probe aufgenommen, Kurve b an einem Probenstück, das zusätzlich eine halbe Stunde bei 410 °C in Formiergas (95% N₂, 5% H₂) getempert wurde. Die Temperung bei relativ niedriger Temperatur in Wasserstoff bewirkt eine Absättigung von Störstellen, die beim ursprünglichen Material die Photolumineszenz verhindern.

Der somit in Kurve b entstandene Photolumineszenzpeak bei $\lambda \sim 600$ nm lässt eine Verwandtschaft mit dem aus einkristallinem Material hergestellten nanoporösen Silizium vermuten [19]. Um letzteres zu erhalten, wird z.B. einkristallines Material in Flussssäure bei Strömen von etwa 10 mA/cm² anodisch geätzt. Diese Ströme entsprechen den Strömen, die bei der Herstellung der untersuchten Proben verwendet wurden [1].

Für die Klärung der Fragen, wie weit die Verwandtschaft geht, und ob mit Hilfe der Elektrokatalyse Proben hergestellt werden können, die auch für das Auge sichtbar leuchten und somit als Leuchtdioden Verwendung finden könnten, bedarf es einer weitergehenden systematischen Untersuchung.

5. Dotierung durch Neutronenaktivierung

Wie sich bei der Untersuchung der elektrischen Eigenschaften der Proben gezeigt hat, nimmt zwar mit zunehmender Tempertemperatur die Oberflächenphotospannung immer weiter zu jedoch die Leitfähigkeit ab. Um der unerwünschten Abnahme der Leitfähigkeit entgegenzuwirken, wurden Dotierungsversuche mit anderen Materialien wie Aluminium unternommen. Jedoch war die Dotierung mit Phosphor, Arsen und Bor durch Zugabe der entsprechenden Jodide in die Schmelze nicht erfolgreich.

Deshalb wurde eine zuvor bei 1000 °C getemperte Probe im Saphirforschungsreaktor des PSI 8h lang einem Neutronenfluss von insgesamt $7,85 \times 10^{18}$ Neutronen/cm² ausgesetzt [20]. Anschliessend wurde die Probe eine halbe Stunde lang bei 700 °C in Formiergas getempert, um Strahlungsschäden auszuheilen. Durch die Neutronenaktivierung des Siliziums und anschliessenden β -Zerfall sollte eine Phosphordotierung von ca. $1,6 \times 10^{15}$ cm⁻³ entstanden sein. Der Fehler dieses Wertes beträgt ca. 50%, weil die exakte Lage der Probe im Reaktor und damit die Fluenz nur ungenau bekannt ist.

An der bestrahlten Probe wurden sowohl Leitfähigkeits-, als auch Hallmessungen vorgenommen. Die Leitfähigkeit betrug 0,01 Ω cm. Mit der oben abgeschätzten Dotierung ergibt sich daraus eine Beweglichkeit für die Elektronen von 20 cm²/Vs, also eine deutliche Erhöhung der Beweglichkeit gegenüber den Löchern im unbestrahlten Material. Diese Erhöhung könnte sowohl aus der bekannt höheren Beweglichkeit von Elektronen in Silizium, als auch aus dem Kristallitwachstum bei 1000 °C folgen. Für eine quantitative Abschätzung ist die Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration zu ungenau. Die Ergebnisse der Hallmessung sind in Tabelle 1 aufgeführt. Hier ist die Beweglichkeit mit 60 cm²/Vs nochmals deutlich höher. Dieser Wert liegt innerhalb der Fehlergrenzen, die einerseits bei der Neutronenfluenzbestimmung und andererseits bei der Hallmessung auftreten.

6. Bau von Zellen

6.1. Beschreibung der Zellherstellung

Es wurde versucht, verschiedene Zelltypen aus dem elektrokatalytisch entstandenen Silizium herzustellen. Mit zwei Ausnahmen konnten aber keine funktionierenden Dioden hergestellt werden. Zunächst wurde Silizium auf elektrokatalytisch hergestelltes p-Silizium aufgedampft, um eine Zelle zu erhalten. Dies führte zu keinem erfolgreichen Ergebnis, weil die Qualität der aufgedampften Schichten zu schlecht war, wie sich aufgrund eines Parallelversuchs auf kristallinem p-Silizium herausstellte.

In einem weiteren Versuch wurde, in der Absicht Schottky Dioden herzustellen, Gold sowohl auf p-dotierte als auch auf die neutronenbestrahlte n-dotierte Probe aufgedampft. Auch hier ergaben sich keine befriedigenden Resultate. Hier war die Ursache für das Scheitern wahrscheinlich die schlechte Qualität der Grenzfläche zwischen Gold und porösem Silizium.

Bei kathodischer Polung einer p-Silizium-Elektrode in einem HF-Elektrolyten entsteht ein Photostrom, der proportional zur eingestrahlten Lichtintensität ist [21]. Zur Charakterisierung des elektrokatalytisch hergestellten Materials wurde eine Silizium-Elektrolytzelle dieses Typs gebaut und mit kristallinem Silizium erfolgreich getestet [22]. Bei der Verwendung des elektrokatalytisch hergestellten Siliziums als Kathode konnte ein Photostrom nicht gemessen werden, weil sich das Material beim Anlegen einer Spannung entgegen den Erfahrungen mit kristallinem Silizium auflöste. Dabei war überhaupt kein Effekt der Beleuchtung sichtbar.

Im Abschnitt 4.2 werden die Messergebnisse an einem Zelltyp beschrieben, der bisher mit dem elektrokatalytisch hergestellten Material erfolgreich realisiert werden konnte. Zur Herstellung dieser Zellen wurde auf n-dotierte Wafer der Firma Wacker aufgedampft und ausgetauscht [23]. Die resultierenden p-Silizium-Schichten hatten drei verschiedene Dicken und wurden bei unterschiedlichen Temperaturen getempert (siehe Abschnitt 1). Zur Kontaktierung wurden die Zellen auf der p-Seite (Vorderseite) durch eine Kammmaske mit Aluminium und auf der Rückseite mit Ti-Pd-Au ganzflächig bedampft [24]. Im abschliessenden Schritt wurden die Zellen 15 min bei 410 °C in Formiergas getempert, um die Kontakte einzulegieren.

Schliesslich wurden noch Zellen hergestellt, die nur aus elektrokatalytisch hergestelltem Silizium bestanden. Dazu wurde zuerst eine Aluminiumfolie von 200 µm in Silizium, diese wiederum durch Neutronenaktivierung von p- in n-Typ Silizium umgewandelt. Danach wurde auf diese Folie eine dünne Schicht Aluminium von ca. 2 µm Dicke aufgedampft, welche wiederum durch Elektrokatalyse zu p-Typ Silizium umgewandelt wurde. Dadurch entstand auf der Folie ein pn-Uebergang.

6.2. Messergebnisse

In Abb. 7a ist die Hellkennlinie der besten Zelle ($d_{Al} = 5 \mu\text{m}$, $T_{\text{Temper}} = 700 \text{ }^\circ\text{C}$) dargestellt. Die Zelle hat unter Beleuchtung von AM 1.5 eine Leerlaufspannung von 0,38 V, eine Kurzschlussstromdichte von 21 A/cm^2 , einen Serienwiderstand von 44Ω und einen Wirkungsgrad von 0,3%. Abb. 7b zeigt die Dunkelkennlinie in Sperr- und in Durchlassrichtung. Daraus ergibt sich, dass die Zelle sich wie eine Diode mit hoher Sättigungsstromdichte verhält (ca. 1 A/cm^2).

Zur Bewertung der photovoltaischen Eigenschaften einer Zelle stellt die innere Quantenausbeute ein nützliches Kriterium dar. Die Quantenausbeute ist in Abb. 8 für drei verschieden dicke Zellen aufgetragen [25]. Man kann in allen drei Kurven hauptsächlich zwei Bereiche unterscheiden. Keine Quantenausbeute ist in dem Bereich sichtbar, in dem die Eindringtiefe des Lichts so klein ist, dass alle Photonen im Emitter, d.h. im elektrokatalytisch hergestellten p-Silizium absorbiert werden. Der zweite Bereich ist derjenige, in dem das Licht den Emitter durchdringt und in der Basis, also im einkristallinen Material absorbiert wird. Der Vergleich mit der Quantenausbeute einer Solarzelle mit einem Wirkungsgrad von 16% macht noch deutlicher, dass das elektrokatalytisch hergestellte Material keinen Beitrag zur Ladungsträgererzeugung liefert [25]. Anders ausgedrückt heisst das, dass die effektive Diffusionslänge der Löcher sehr klein ist. Vermutlich verhindert die Rekombination an den Kristallitgrenzen eine ausreichende Ladungsträgerereinsammlung.

Zellen die nur aus elektrokatalytisch hergestelltem Silizium bestanden, wurden nur in Bezug auf ihre Leerlaufspannung untersucht. Die Spannungen lagen im Bereich von 150 bis 200 mV. Die Schichtung

elektrokatalytisch hergestellter Folien grösserer Dicke ist wahrscheinlich mit ein Grund für die nur niederen Spannungen. Die Herstellung von Zellen aus dünnen Folien im Bereich von einigen Mikrometern Dicke konnten im Rahmen dieser Untersuchungen nicht mehr in Angriff genommen werden. Eine Verbesserung der Eigenschaften wäre zu erwarten.

7. Ausblick

Der elektrokalytische Austausch von Aluminium gegen Silizium erweist sich als ein einfaches Verfahren zur Herstellung von reinem, mikroskopisch porösem, makroskopisch aber kompaktem und mechanisch stabilem Silizium.

Dank seiner Eigenschaften zeichnen sich verschiedene Perspektiven für anwendungs- und grundlagenorientierte Untersuchungen ab:

1. Herstellung von Solarzellen.

Bereits sehr dünne Schichten von 1 bis 2 μm sind auf Grund ihrer porösen Struktur (Abb. 1) für sichtbares Licht undurchlässig. Offenbar findet in dem Material ein Lichteinfang statt. Dieser könnte z. B. über die Porosität durch Variieren der Prozessparameter oder durch nachträglichen Einbau geeigneter Verbindungen in die Poren weiter optimiert werden. Vielleicht liesse sich auf diese Weise eine Zelle herstellen, welche die Vorteile des amorphen (hohe Lichtabsorption) sowie des kristallinen (ausreichend hohe Lebensdauer und Stabilität) Siliziums besitzt.

2. Photolumineszenz

Das Material zeigt eine schwache Photolumineszenz. Durch Variation der Prozessparameter könnte möglicherweise ein Material mit Eigenschaften gefunden werden, das sich durch eine erhöhte, technisch verwendbare Lumineszenz auszeichnet.

3. Reaktionen in Poren, Katalyse

Durch Wahl der Temperatur, Stromdichte und Zusammensetzung des Elektrolyten lässt sich die Porengrösse vermutlich in einem gewissen Ausmass steuern. In einer Siliziummatrix mit definierter Porengrösse und Schichtstruktur und bei modifizierter innerer Oberfläche könnte dieses Material in formselektiver (shape selective) Katalyse angewendet werden.

4. Schichtstruktur

Die Entstehung des schichtartigen Aufbaus dieses elektrokatalytisch hergestellten Siliziums ist noch unbekannt. Der konstante Schichtabstand könnte auf eine oszillierende Reaktion beim Austausch von Aluminium gegen Silizium hinweisen. Eine grundlagenorientierte Untersuchung dieses Phänomens wäre wünschenswert.

- [1] H.R. Grüniger, R. Kern, P. Rys: EP 0 260 223 A1 (1988),
US.Pat. 4,759,830 (1988), US.Pat. 4,773,973 (1988)
H.R. Grüniger: Dechema-Monographien Band 117 (1989), 147
H. R. Grüniger, D. Sutter, Ch. Zeyer, Photovoltaik-Nutzung 1990,
Proceedings der Fachtagung vom 20. Januar 1990, ETH Zürich, S. 97
H.R. Grüniger, Recherche énérgie Photovoltaïque, Bundesamt

für Energiewirtschaft 1992, Bericht Nr. 4

- [2] Alusuisse, Spektralanalyse Raffinal
- [3] VAW - Certificate of Analysis Kryal OZ 2
- [4] Prospekt Aufdampfmaterialeien Balzers AG Ausgabe 1993/1995
- [5] D. Vergani, Laboratorium für Technische Chemie, ETH Zürich, private Mitteilungen
- [6] H. Grimmer, Paul Scherrer Institut Würenlingen, private Mitteilungen
- [7] siehe z.B. Ch. Kittel, Festkörperphysik, 8. Auflage 1989, S. 42 u. 49
- [8] A. Uhler, Bell System Technical Journal, January 1955
- [9] Martin A. Green, "High Efficiency Solar Cells", Trans Tech Publications 1987, S.58
- [10] E. Halder, P. Roggwiler, J. Gobrecht, Physica Scripta Vol.39 (1989) 406-409
- [11] D. de Cogan, INSPEC, EMIS Datreview Series No.4, RN = 16101, Juli 1987
- [12] W. Rosnowski, Journ. Electrochem. Soc. (USA) vol. 125 no. 6 (1978) 957-62
- [13] A.M. Goodman, Digest of Technical Papers, International Electron Device Meeting, Washington, 8-10 December 1980, pp. 231-234 (IEEE New York, 1980)
- [14] Alan L. Fahrenbruch, Richard H. Bube, "Fundamentals of Solar Cells", Academic Press, New York 1983, S. 395
- [15] J.P. Marton, J.R. Lemon, Phys. Rev. B4, no. 2 (1971), p. 271
- [16] J.P. Marton, J.R. Lemon, J. Appl. Phys., vol. 44, no. 9 (1973) 3953
- [17] D.E. Aspnes, J.B. Theeten, F. Hottier, Phys. Rev. B20 no.8 (1979) 3292
- [18] E. Steigmeier, H. Auderset, Paul Scherrer Institut Zürich, private Mitteilungen
- [19] D.C. Searson, J.M. Macaulay, S.M. Prokes, J. Electrochem. Soc. 139, no.11, (1992) p. 3373
- [20] E. Lehmann, H. Aebersold, J. Hammer, Paul Scherrer Institut Würenlingen, private Mitteilungen
- [21] H. Föll, Appl. Phys. A53, 8-19 (1991)
- [22] Ch. Schwyter, Diplomarbeit, Technisch Chemisches Labor, ETH Zürich, 1992
- [23] phosphordotiertes kristallines Silizium mit Floatzone-Qualität, 4-Zoll Waferscheiben, Orientierung (100), Dotierung $< 5 \cdot 10^{15} \text{cm}^{-3}$
- [24] H. Brunner, Paul Scherrer Institut Zürich
- [25] W. Rehwald, Paul Scherrer Institut Würenlingen, private Mitteilungen

Danksagung

Diese Arbeit wurde in dankenswerter Weise vom NEFF (einjähriges Projekt Nr. 160.3, Pate: Prof. Dr. A. Jaecklin) finanziell unterstützt.

MD bedankt sich bei allen Mitgliedern der Photovoltaikgruppe und der Nanotechnologie am PSI für die gute Zusammenarbeit. Insbesondere Herrn Prof. Rehwald für die freundliche und kollegiale Hilfe, sowie bei Karl Happel, A.E. Widmer, Valentina Gaydarova, J. Gobrecht, H. Birbaumer, F. Glaus, L. Scandella, D. Grützmacher und E. Meisel für die freundliche Aufnahme eines "Gastarbeiters".

Wir danken ausserdem Frau D. Sutter und Frau V. Sperb für ihre unterstützende Hilfe, Herrn D. Vergani für die Durchführung der Adsorptionsmessungen, Herrn H. Grimmer für die Röntgenuntersuchungen, den Herren Dr. E. Lehmann, A. Aebersold, Dr. J. Hammer und L. Tobler für die Neutronenaktivierungs-experimente.

Bedanken möchten wir uns weiterhin bei den Herren A. Vonlanthen, H. Brunner, Dr. F. Steigmeier, H. Auderset, Dr. H.C. Sigg, H. Siegwarth, R. Widmer und Dr. H.W. Lehmann vom PSI Zürich, die bei zahlreichen Experimenten behilflich waren.

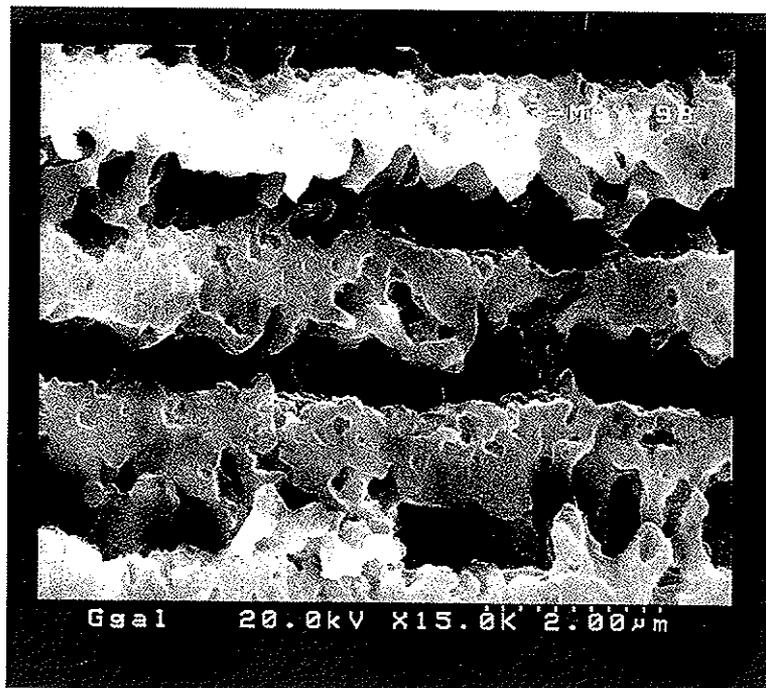
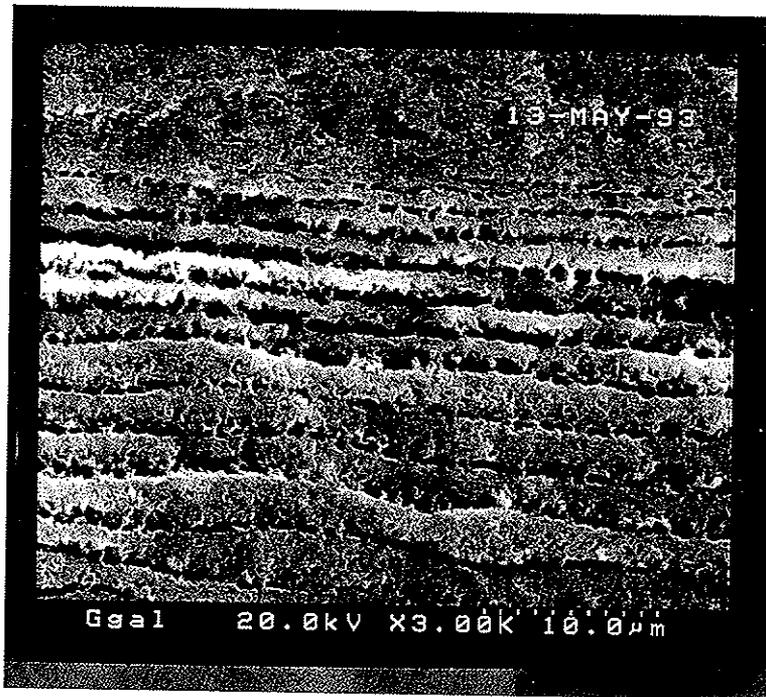


Abb. 1: Typische SEM-Aufnahmen einer ausgetauschten Folie im Querschnitt

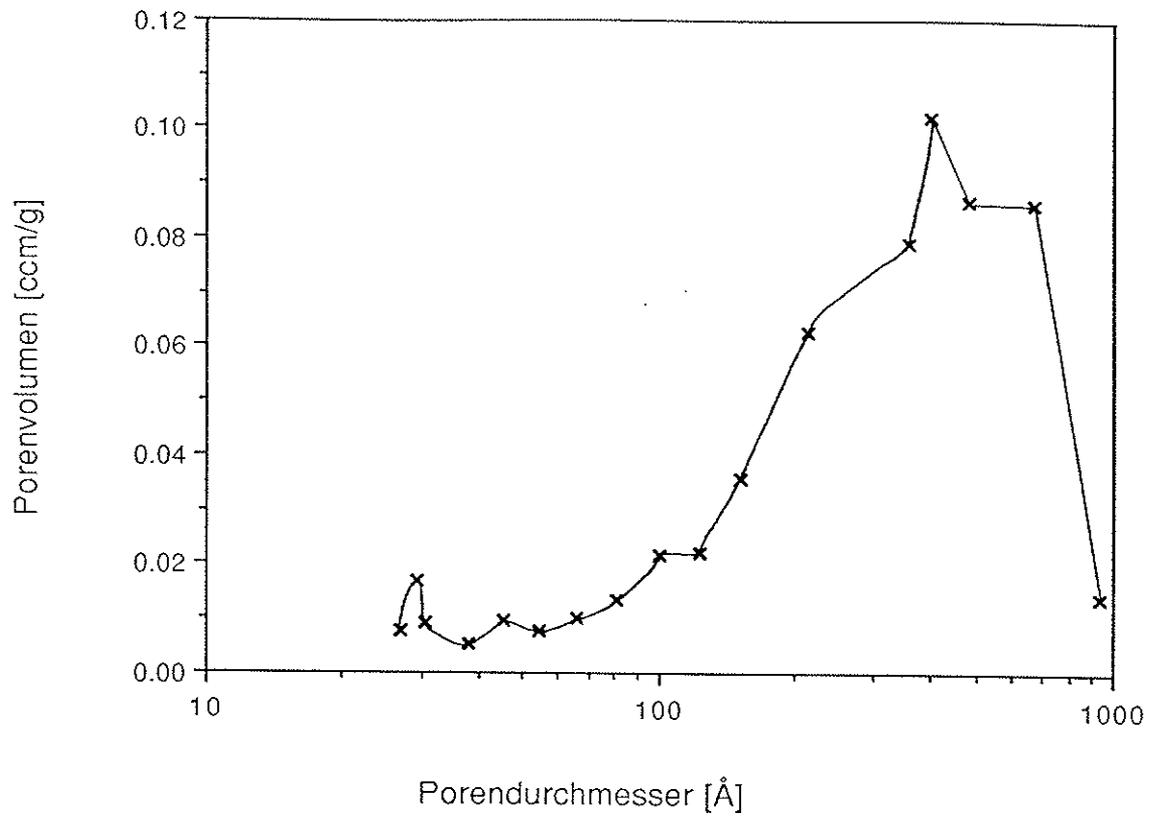


Abb. 2: Porenvolumen einer bei 900 °C getemperten Kryalprobe in Funktion des Porendurchmessers

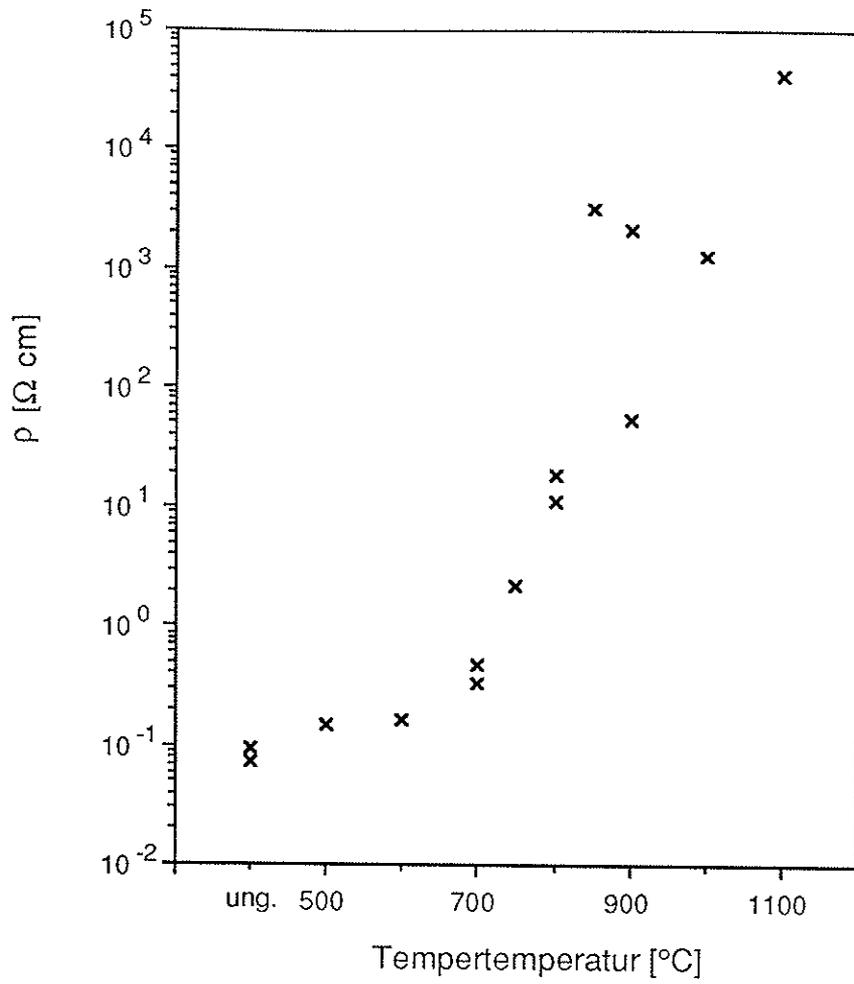


Abb. 3 a): Abhängigkeit des spezifischen Widerstands von der Temperatur der thermischen Nachbehandlung

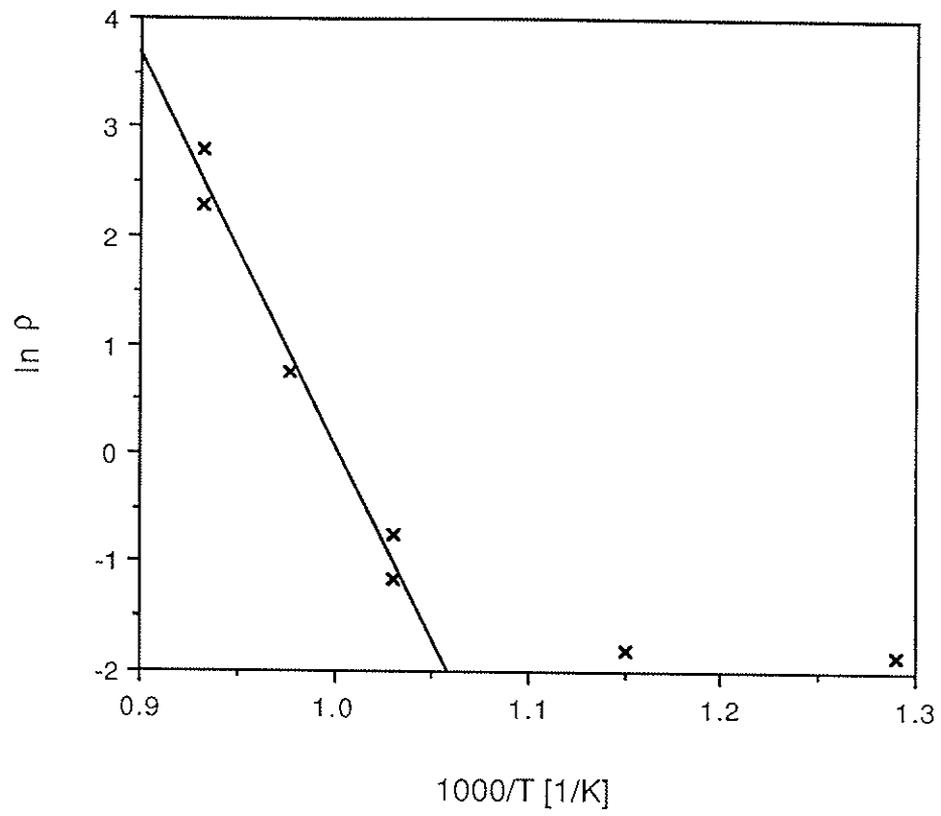


Abb. 3 b): Arrhenius-Plot der Leitfähigkeitsdaten von Abb. 3 a

Tab. 1 : Hallmessungen

Probe	Leitungstyp	ρ [Ωcm]	N [cm^{-3}]	μ [$\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$]
ungetempert	p	0,08	$4,03 \pm 0,22 \cdot 10^{19}$	$1,92 \pm 0,1$
bei 750 °C getempert	p	2	$1,4 \pm 0,3 \cdot 10^{18}$	$2,2 \pm 0,6$
bei 1100 °C getempert (neutronenaktiviert)	n	100	$5 \cdot 10^{14}$	60

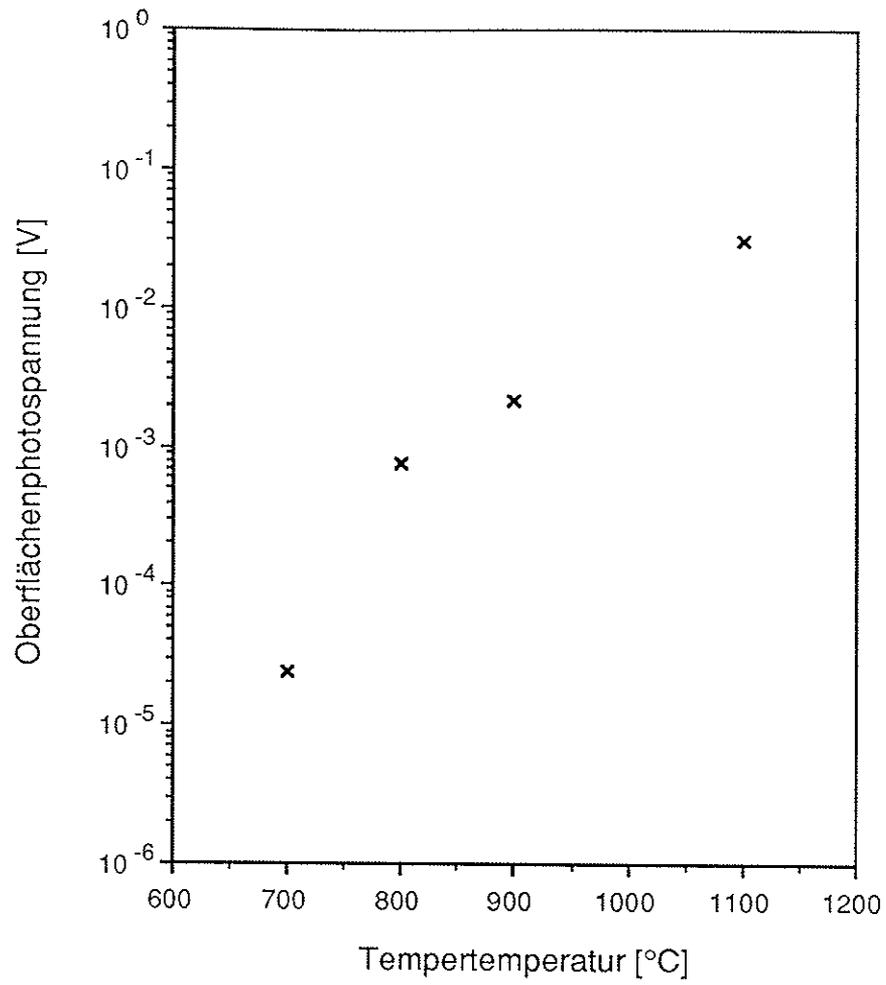


Abb. 4 a) : Oberflächenphotospannung von getemperten Raffinal-
Proben bei 1/10 Sonne

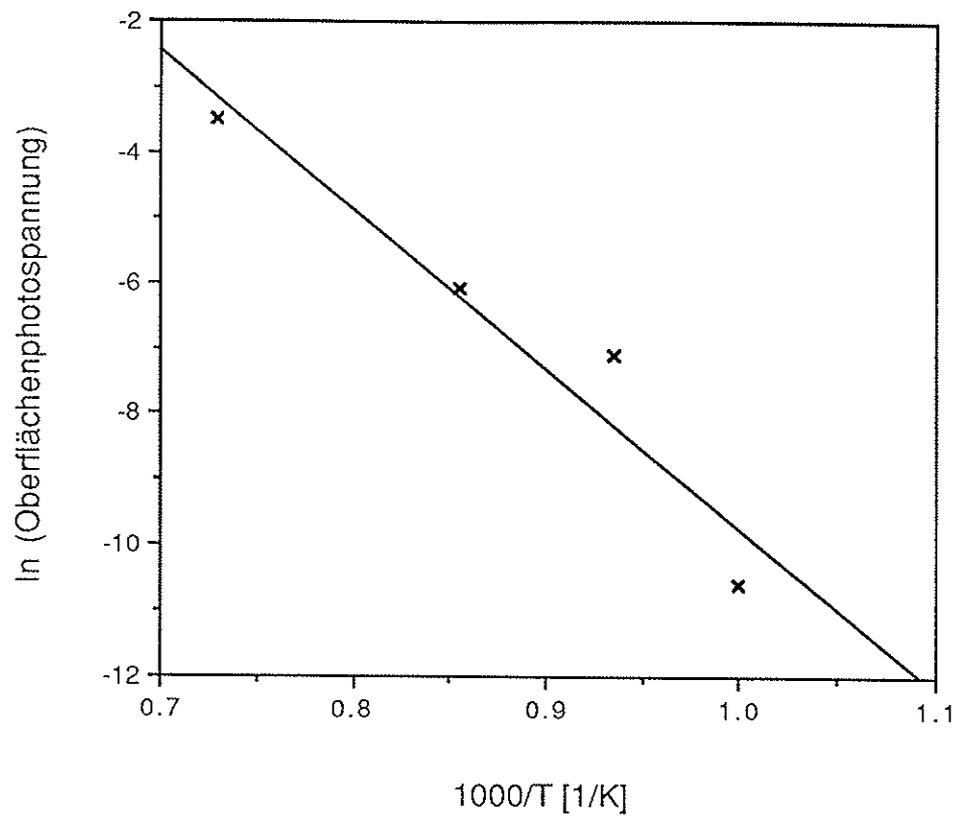


Abb. 4 b) : Arrhenius-Plot der Oberflächenphotospannungsdaten aus Abb. 4 a

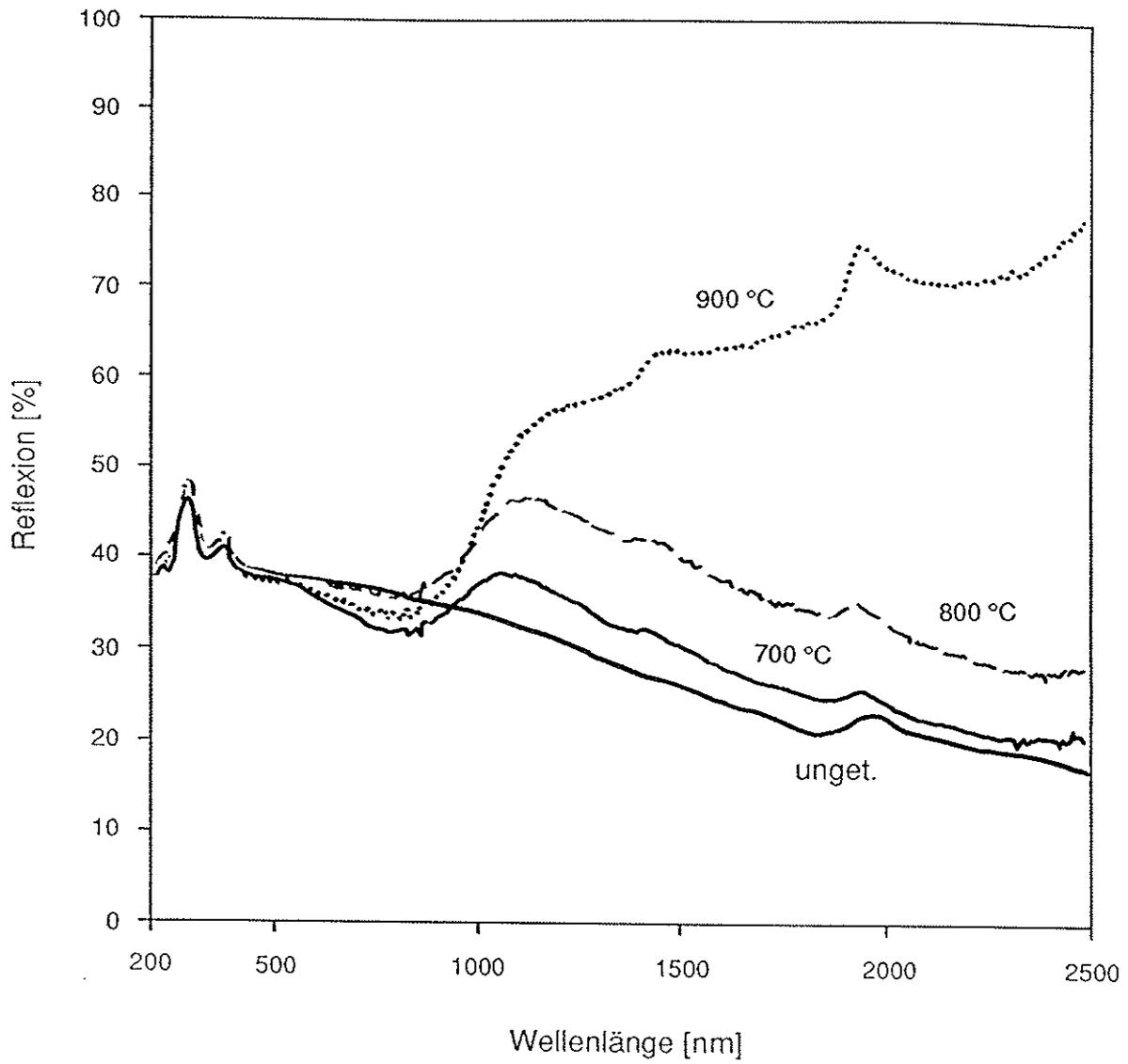


Abb. 5: Reflexionskurven für eine ungetemperte und drei bei verschiedenen Temperaturen getemperte Siliziumfolien

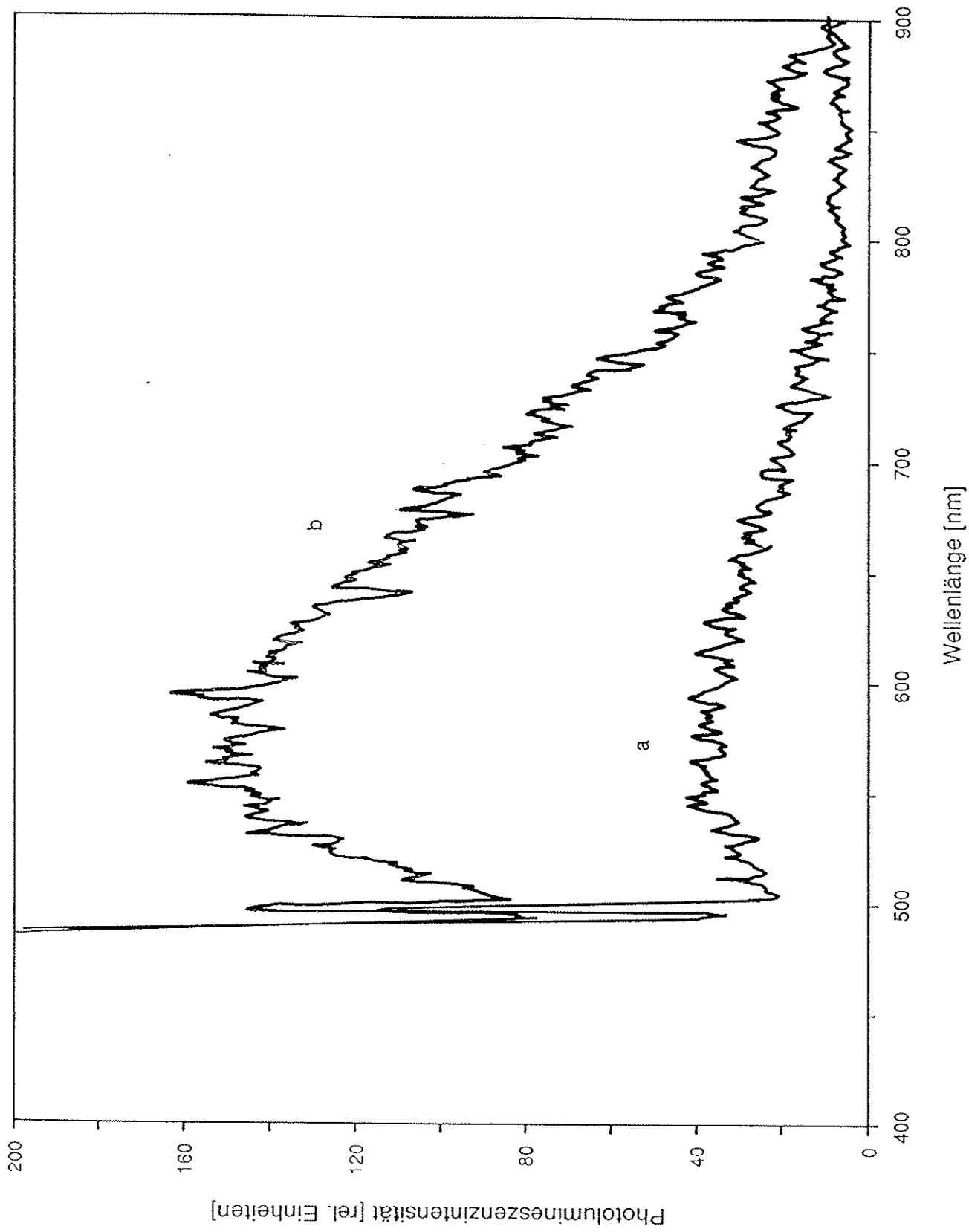


Abb. 6: Photolumineszenzspektren einer bei 900 °C in Ar und CO getemperten Probe (a) : unveränderte Probe; b) : Probenstück, das zusätzlich eine halbe Stunde bei 410 °C in Formiergas (95 % N₂ / 5 % H₂) getempert wurde)

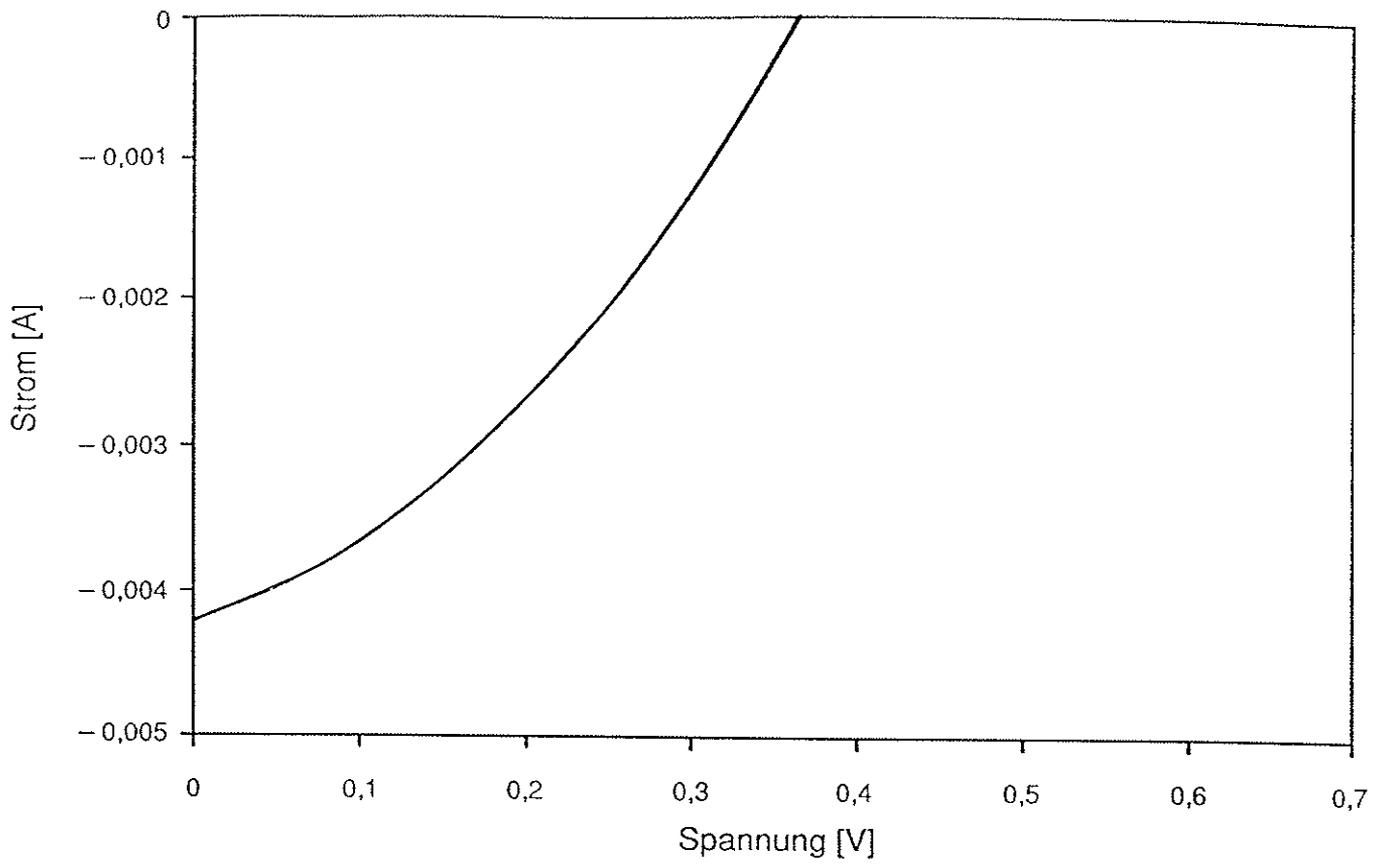


Abb. 7 a): Hellkennlinie der besten Zelle ($d_{Al} = 5 \mu\text{m}$, $T_{\text{Temper}} = 700 \text{ }^\circ\text{C}$) unter AM 1,5

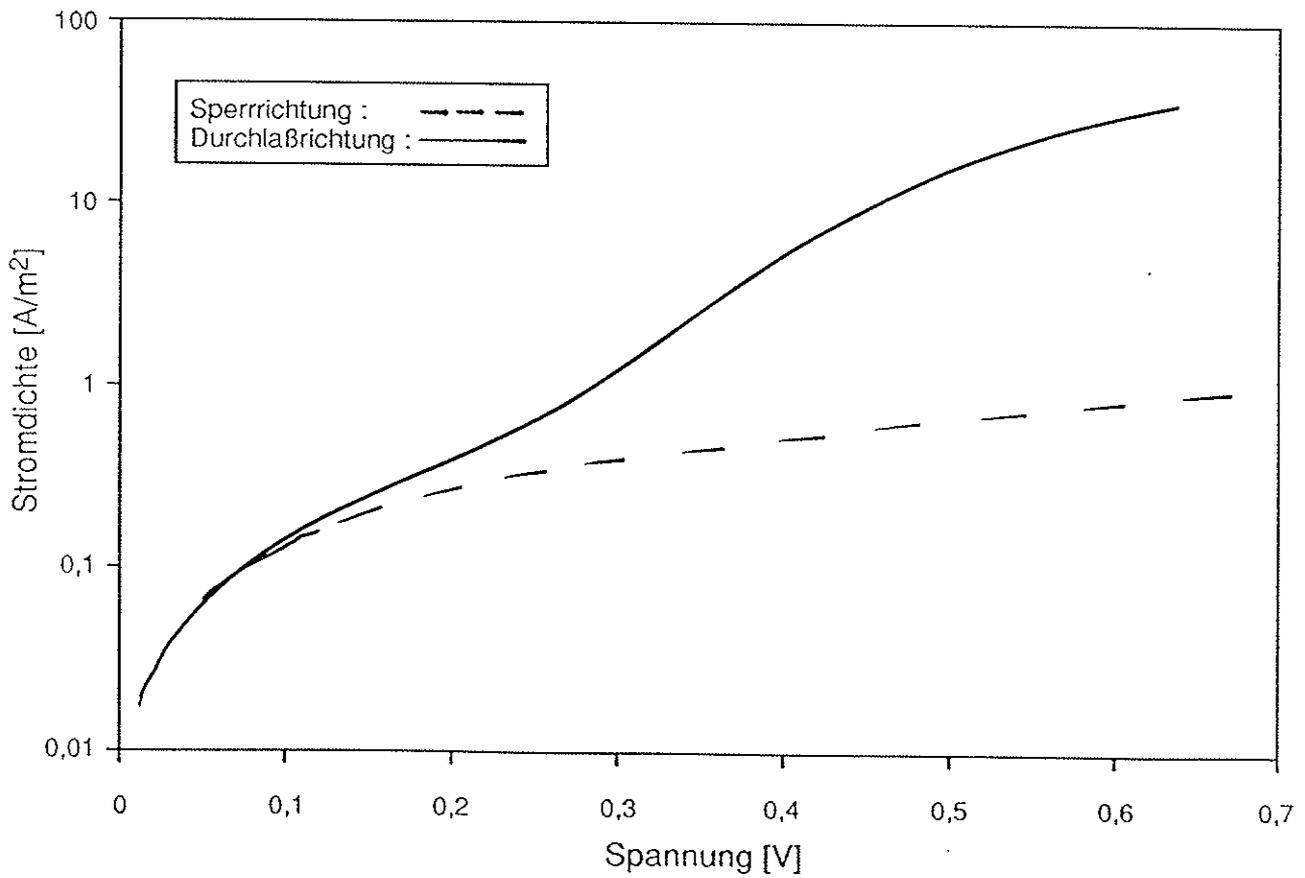


Abb. 7 b): Dunkelkennlinie der Zelle von Abb. 7 a) in Sperr- und in Durchlaßrichtung

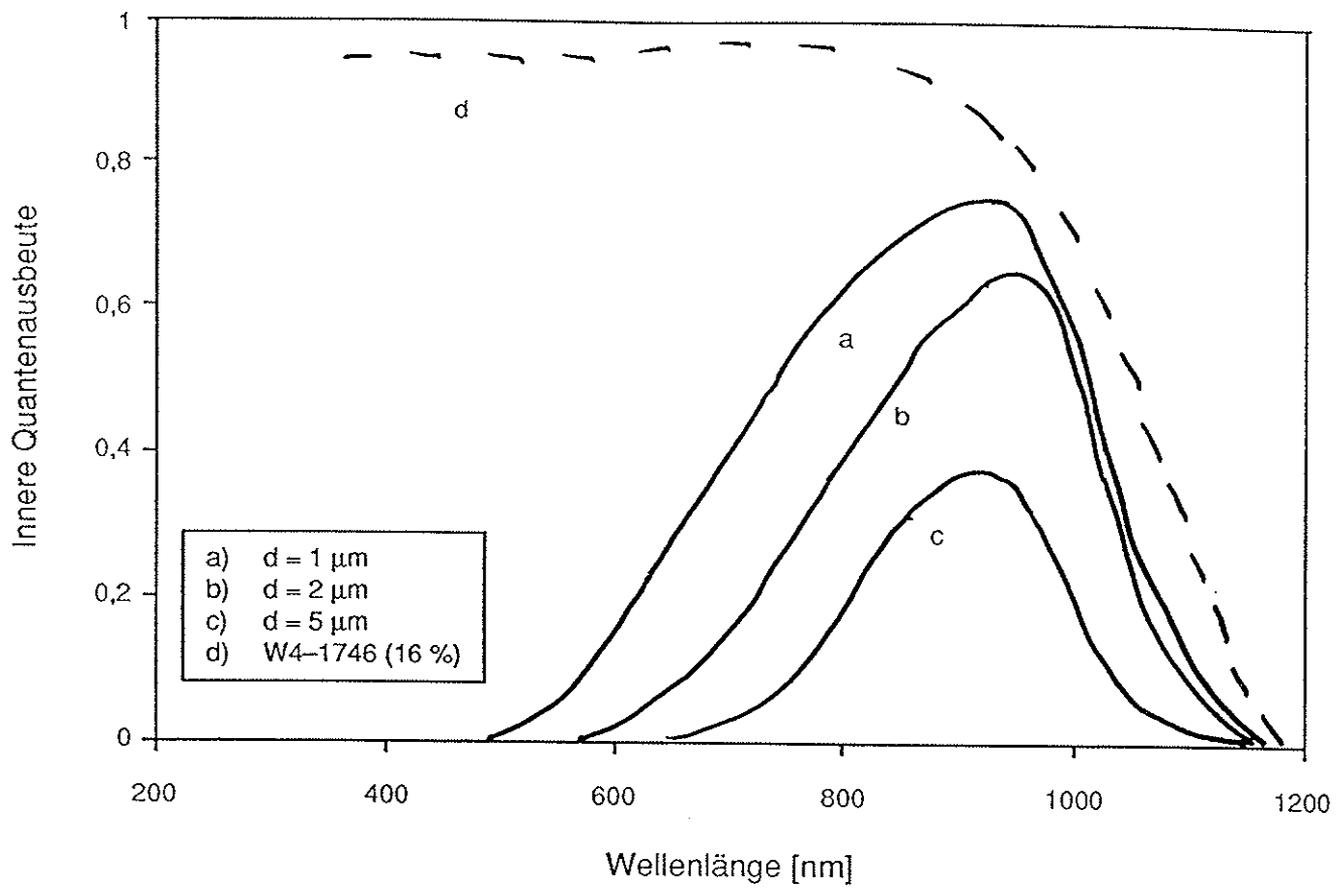


Abb. 8.: Innere Quantenausbeute für drei Zellen verschiedener Dicke