

An den  
Nationalen Energie-Forschungs-Fonds  
Bäumleingasse 22  
4051 BASEL

Schlussbericht 

Gesuch-Nr. 160

Zwischenbericht Bitte leer  
lassen!

## Bericht und Abrechnung

1. **Projekt-Träger:** Dr. O. Dossenbach, technisch-chemisches Labor,  
Prof. Dr. H.C. Siegmann, Labor für Festkörper-  
physik, ETH Zürich

Berichterstatter: Dr. O. Dossenbach

Titel des Projektes: Verfahren zur Herstellung von Siliziumschichten  
für Solarzellen

Datum der Gesuchsbewilligung  
durch Stiftungsrat: 7. September 1981

Beginn der Projektarbeiten: 1. Januar 1983

Datum bereits erstatteter  
Zwischenberichte: 15. September 1983

Ende der Berichtsperiode: 31. August 1984

Bewilligter Beitrag	Fr. 300'000.--
Hiervon bezogen	Fr. 234'000.--
Beanspruchte Restzahlung	Fr. 66'000.--
Definitiv nicht beanspruchte Restzahlung	Fr.

## 2. Inhaltsübersicht über den Bericht:

(In den Beiblättern des Berichterstatters zu übernehmende Dispositionen)

- 2.1. Schilderung der Projektbearbeitung
- 2.2. Unvorhergesehene Vorkommnisse und Entwicklungen
- 2.3. Erfolg der Projektarbeiten im Verhältnis zu den Erwartungen bei der Gesuchstellung
- 2.4. Berichterstattung über erfolgte und beabsichtigte Anmeldung bzw. Verwertung von Schutzrechten
- 2.5. Erfolgte oder beabsichtigte Publikationen
- 2.6. Allfällig gewünschte Mitwirkung des NEFF bei beabsichtigten Publikationen
- 2.7. Hinweise auf offene, vom NEFF künftig zu verfolgende Forschungsbereiche
- 2.8. Fakultativer Zusatzbericht
- 2.9. Verwendung des NEFF-Beitrages nach
  - Personalkosten
  - Materialkosten
  - Mietkosten
  - Reisekosten
  - Literatur
  - übrige Kosten
- 2.10. Aufstellung des aus NEFF-Mitteln finanzierten, nach Abschluss des Forschungsprojektes noch verwertbaren Materials (Anlagen, Maschinen, Geräte etc.)

Datum und Unterschrift

21. September 1984

O. Dörsenbach

# NEFF-Projekt 160: Verfahren zur Herstellung von Si-Schichten für Solarzellen

## 2. Berichterstattung

### Einleitung

Bei den Arbeiten an dem auf 2 Jahre begrenzten Projekt stand stets das Ziel im Vordergrund eine Methode zu finden, mit der sich tatsächlich Silizium elektrolytisch abscheiden lässt, und nicht das umfassende Studium von einzelnen möglichen Verfahren. Es handelte sich also im wesentlichen um ein Screening. Der Umfang der Untersuchungen war daher in den einzelnen Fällen ein Kompromiss zwischen der Notwendigkeit einerseits, genügend Information für eine Beurteilung der kurz- bis mittelfristigen Chancen zu erhalten, und den zeitlichen, personellen und materiellen Randbedingungen andererseits. Dies bedeutet u.a., dass bei einzelnen, von uns vorderhand aufgegebenen Ideen ein Erfolg bei genügend grossem Einsatz durchaus möglich sein könnte, dass sie aber grundlegende Probleme enthalten, deren Studium den Rahmen der Möglichkeiten gesprengt hätte.

Mitarbeiter am Projekt waren:

- Herr Dr. H.R. Grüniger (Chemiker)
- Herr Dr. R. Kern (Physiker), ab Juni 83
- Frau S. Aus der Au (Chemielaborantin), März - Oktober 83
- Herr Prof. Dr. G. Busch als Berater. Er war der Initiator des Vorhabens und ist bei dem Projekt der Fachmann auf dem Gebiet der Halbleiter. Er kümmert sich vor allem um die Literatur und steht für jeweils etwa einen halben Tag pro Woche für Diskussionen zur Verfügung.

### 2.1. Projektbearbeitung

Im folgenden werden die einzelnen Methoden, die auf ihre Eignung für die elektrolytische Siliziumabscheidung im Laufe der Arbeiten geprüft wurden, der Reihe nach besprochen.

#### Organische Lösungsmittel

In der Literatur wurde vor allem die Abscheidung von Silizium aus Elektrolyten mit organischen Lösungsmitteln beschrieben. Die Angaben verschiedener Autoren, die in den meisten Fällen ähnliche Systeme untersuchten, sind sehr widersprüchlich und daher schwer zu bewerten. - Auch im Rahmen dieser Arbeit wurden einige Systeme mit reduktionsstabilen Lösungsmitteln untersucht, wobei von Anfang an hauptsächlich solche in Betracht gezogen wurden, bei denen man nicht auf die Verwendung quaternärer Ammoniumverbindungen als Leitsalze angewiesen war (Vermeidung möglicher Nebenreaktionen). Bei Tetrahydrofuran (THF) konnte mit LiI eine beschränkte Leitfähigkeit erzielt werden, jedoch reagierten die Si-halogenide aufgrund ihrer Lewisäure-Eigenschaften mit dem THF spontan (Etherspaltung). Noch grösser war das Problem der Leitfähigkeit bei Aromaten wo neben Alkali- auch Aluminiumhalogenide erforderlich waren (Bromide). Dadurch wurde vorwiegend Aluminium abgeschieden. Am besten eigneten sich Acetonitril und vor allem Butyronitril (grössere Löslichkeit für das verwendete  $\text{SiI}_4$ ). Es konnten dünne Filme abgeschieden werden in denen sich mit der

Mikrosonde Si nachweisen liess. Obwohl mit Molekularsieben der Wassergehalt der Lösungsmittel unter die Nachweisgrenze der Karl-Fischer-Methode gesenkt werden konnte, traten offensichtlich (nicht näher untersuchte) Nebenreaktionen auf. Es waren Ausfällungen zu beobachten und die Stromausbeute betrug ca. 1 %. Organische Elektrolyte wurden in der Folge keine mehr untersucht.

#### Reduktion von festen Siliziumverbindungen

Der Wunsch nach Verhinderung Lösungsmittelbedingter Nebenreaktionen führte zur Idee, die Reduktion einer Si-Verbindung nicht aus der Lösung, sondern in fester Phase in einer vorher auf ein geeignetes metallisches Substrat aufgetragenen Schicht durchzuführen. Solche Festkörperreaktionen findet man z.B. im Bleiakкумуляtor oder in der  $\text{MnO}_2$ -Elektrode in Zink/Braunsteinbatterien. - Es wurde versucht, Filme von  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  durch gleichzeitiges Aufsprühen von  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  und  $\text{KOH}$ -Lösung auf eine Fläche zu erzeugen. Das Produkt bildete beim Trocknen jedoch stets grosse Kristalle, sodass keine homogenen Schichten erhalten werden konnten. - Wasserglasfilme konnten durch kontrolliertes Eintauchen von Platten in Lösungen variabler Zusammensetzung und Viskosität in verschiedenen Dicken hergestellt werden. An der Luft getrocknete Platten enthielten jedoch so viel Wasser, dass bei der nachfolgenden Elektrolyse Wasserstoff gebildet und dadurch die Schichten abgesprengt wurden. Beim Trocknen durch Heizen (vollständiger Wasserentzug) wurden die Schichten durch Rissbildung zerstört. - Aus Dispersionen von feingemahlenem Lithiumsilikat in Wasserglas liessen sich durch ein Tauchverfahren dünne Schichten (1  $\mu\text{m}$ ) auf Platten auftragen. Mehrschichten waren möglich. Die Schichten blieben auch nach dem Trocknen kompakt. Sie waren jedoch wegen des sehr hohen elektrischen Widerstandes von  $10^7$ - $10^8$   $\Omega \text{ cm}^2$  für eine Elektrolyse ungeeignet. - Ein grundsätzliches Problem bei der Reduktion von festen Siliziumverbindungen liegt darin, dass neben dem Silizium notwendigerweise andere Produkte entstehen, von denen man annehmen muss, dass sie nur schwer aus der Schicht entfernt werden könnten. Die Aufgabe, eine genügende Ionenleitfähigkeit zu erzeugen, sowie das Verhalten des nicht-ionischen Siliziums neben den vorhandenen Kationen in der Schicht beim Anlegen einer elektrischen Spannung abzuklären, lag ausserhalb der derzeitigen Möglichkeiten, weshalb auf die weitere Verfolgung der Idee im Rahmen des gegenwärtigen Projektes verzichtet wurde.

#### Abscheidung aus Silikatlösungen

Silizium lässt sich wegen seines unedlen Charakters aus wässrigen Lösungen nicht abscheiden. Aus thermodynamischen Gründen entsteht bei der Elektrolyse stets nur Wasserstoff. Würde sich jedoch in einer wässrigen Silikatlösung an der Elektrode eine Adsorbatschicht einer Siliziumverbindung bilden, welche die an sich begünstigte Wasser-Reduktion sehr stark zu blockieren vermöchte, so könnte sie statt dessen selber unter Bildung von löslichen Nebenprodukten reduziert werden. Diese Idee wurde später zusätzlich gestützt, als man fand, dass Silikatlösungen vor allem für Aluminium als Korrosionsinhibitoren verwendet werden. Die Wirkung solcher Inhibitoren besteht in der Regel in einer Hemmung der Wasserstoffentwicklung. Der Test anhand eines Redoxsystems bei verschiedenen Temperaturen und pH-Werten ergab jedoch keine Beeinflussung der Stromspannungskurven durch die zugesetzten Silikate. Dies bedeutet, dass sich entweder keine Adsorbatschichten bildeten, oder aber dass sie keinen Effekt auf

die Kinetik der Elektrodenreaktion ausübten. - Des weitern wurden, ebenfalls unter Variation von pH und Temperatur, Abscheideversuche mit Gleichstrom und mit pulsartigem Strom (Pulszeiten im ms-Bereich) erfolglos durchgeführt. Pulsierender Strom wurde verwendet, weil damit viel höhere Stromdichten (Momentanwerte) möglich sind, bei denen im allgemeinen eine stärkere Unterdrückung der Wasserstoffentwicklung erwartet werden kann (wie z.B. bei der Zinkelektrolyse). Um auf einem andern Wege abzuklären, inwiefern die Hemmung der Wasserzersetzung die Siliziumabscheidung begünstigen könnte, wurde aus den gleichen Lösungen auch die Abscheidung auf Zink versucht, das eine hohe Wasserstoffüberspannung besitzt. Auch hier trat der gewünschte Effekt nicht ein. - Ein grundsätzliches Problem stellt bei den Silikatlösungen die Notwendigkeit dar, die Abscheidung aus den folgenden Gründen in stark alkalischem Milieu durchzuführen: Niedriger Polymerisationsgrad der Silikate (Reaktionsfähigkeit), ausreichende Silikatkonzentration bei genügender Leitfähigkeit. Bei hohen pH-Werten ist aber die Stabilität von Silizium sehr gering. Aus diesen Gründen wurde versucht, eine Abscheidung aus schwach saurer (gepufferter) Lösung, die kolloide Kieselsäure enthielt, durchzuführen. Das Ergebnis war negativ. Es scheint, dass aus einfachen Silikatlösungen keine Siliziumabscheidung möglich ist.

#### Abscheidung aus Schmelzen

Die in der Literatur neben den organischen Lösungen für die Siliziumabscheidung besprochenen Salzschnmelzen (Fluoride, Kryolith) erfordern Arbeitstemperaturen von 800-1000 °C. Aus technologischen und materialtechnischen Gründen wurde im vorliegenden Projekt von Anfang an bewusst auf die Untersuchung solcher Systeme verzichtet. Die Suche nach einer geeigneten Salzschnmelze mit tieferem Schmelzpunkt führte zu einem Gemisch von  $\text{LiI}$ ,  $\text{KI}$  und  $\text{LiCl}$ , das bei ca. 260 °C flüssig ist.  $\text{SiI}_4$  konnte darin gelöst werden, jedoch fanden bei Abscheideversuchen hauptsächlich unkontrollierbare Nebenreaktionen statt, welche zu Ausfällungen führten. Ausserdem wurden die verwendeten Glasgefäße durch die Schmelze in erheblichem Masse angegriffen. - Ein wesentliches Problem bei derartigen Salzschnmelzen liegt darin, dass in ihnen die Löslichkeit der Si-halogenide generell sehr beschränkt ist. Dies wirkt sich ungünstig auf die Kinetik der Abscheidereaktion und damit auf die Stromausbeute sowie die erreichbaren Stromdichten aus. - In der Folge wurden dann Schmelzen von Aluminium- und Alkalihalogeniden mit Siliziumhalogeniden untersucht. Durch die Kombination von Al- und Alkalihalogeniden entstehen durch Komplexbildung ionische Teilchen, welche für die elektrische Leitfähigkeit sorgen. Es zeigte sich, dass man auf diese Weise Elektrolyte herstellen kann, in welchen der Gewichtsanteil der Siliziumverbindung bis 90 % beträgt. In einem solchen Falle hat man eine Situation analog derjenigen bei der Wasserelektrolyse: Die zu elektrolysierende Verbindung liegt in molekularer Form vor und dient als Lösungsmittel, und eine ionische Verbindung, die nicht an den Elektrodenreaktionen teilnimmt, sorgt für die notwendige elektrische Leitfähigkeit. Folgende Kombinationen wurden hergestellt:

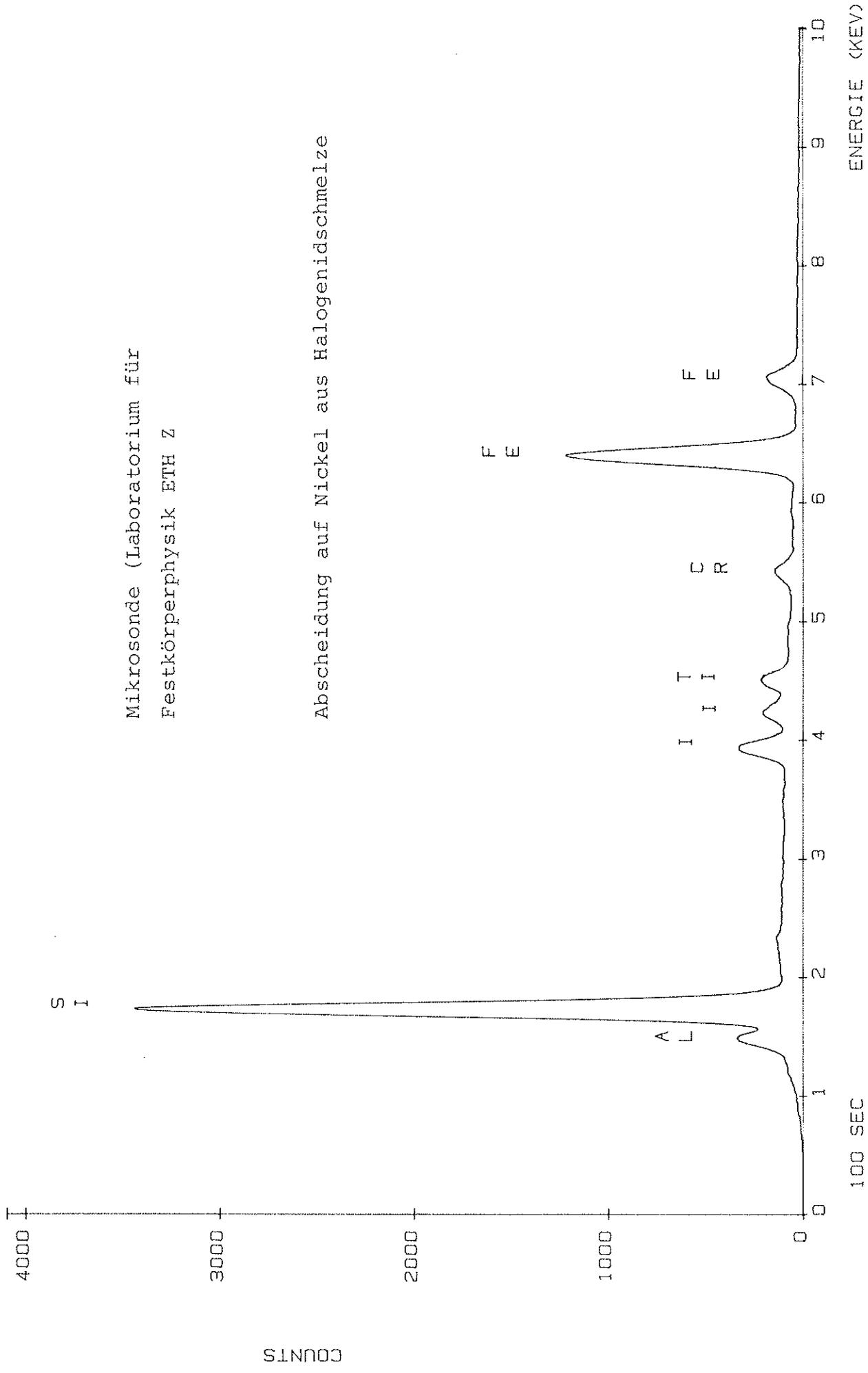
$\text{AlCl}_3/\text{SiI}_4$ ;  $\text{AlBr}_3/\text{SiBr}_4$ ;  $\text{AlBr}_3/\text{SiI}_4$ ;  $\text{AlI}_3/\text{SiI}_4$ .

In allen Fällen kam mehr als ein Alkalihalogenid für die Komplexbildung in Frage (Es wurde mit Li-, K-, Na - chloriden, -bromiden, -iodiden gearbeitet). Die Schmelztemperaturen liegen zwischen 100 und 250 °C, das System  $\text{AlBr}_3/\text{SiI}_4$  weist ein bisher nicht beschriebenes Eutektikum nahe bei Raumtemperatur auf. - Aus den untersuchten Schmelzen wurde bei der Elektrolyse z.T. vor allem Aluminium, z.T. aber fast ausschliesslich Silizium abgeschieden, wie das beiliegende Spektrum der Analyse mit der Mikrosonde einer Abscheidung auf Nickel zeigt. Es konnten mit relativ hohen Stromdichten (bis 10 mA/cm<sup>2</sup>) auf der Unterlage haftende Schichten (Schichtdicken in der Grössenordnung von um) hergestellt werden. Zu den im Spektrum erscheinenden Verunreinigungen ist zu bemerken, dass keine Chemikalien von speziellem Reinheitsgrad verwendet wurden. Zudem war die Abscheidemethode weder bezüglich Zusammensetzung des Elektrolyten noch der Temperatur oder der Stromdichte optimiert. Es muss in diesem Zusammenhang betont werden, dass bis jetzt keine eingehenden Untersuchungen weder der Schmelzen als solcher (Löslichkeiten, Leitfähigkeiten) noch der Abscheidvorgänge durchgeführt werden konnten. Es ist daher im gegenwärtigen Zeitpunkt nicht möglich, endgültige Aussagen darüber zu machen, welche der oben aufgeführten Systeme für eine Siliziumabscheidung in Frage kommen und welche nicht. - Um eine bei Raumtemperatur flüssige Siliziumverbindung zu erhalten, und in der Erwartung, dass halogenierte Silane eine grössere Polarität als die einfachen Halogenide besitzen, wurde für weitere Versuche  $\text{HSiI}_3$  synthetisiert.

Die Mitabscheidung der Metalle wie Fe, Cr, Ti ist, wie bereits erwähnt, eine Frage der Reinheit des Elektrolyten. So wurden denn im Verlaufe des Sommers 1984 Methoden für die Herstellung (aus den Elementen, wobei ein technisches Silizium verwendet werden kann) und die Reinigung (Destillation) von  $\text{SiI}_4$  sowie für die Reinigung von  $\text{AlBr}_3$  (Zonenschmelzen) entwickelt. - Bereits früher war eine analytische Methode zur photometrischen Bestimmung von Si neben Al und Alkalimetallen und von Al neben Si und Alkalimetallen erarbeitet worden. Sie wird vor allem bei der genaueren Untersuchung der Schmelzen zur Anwendung kommen.

### Schlussbemerkung

Silizium kann aus Schmelzen von Siliziumhalogeniden als Hauptkomponenten sowie Aluminium- und Alkalihalogeniden in Form haftender Schichten elektrolytisch abgeschieden werden. Die weitem Arbeiten müssen sich vorerst auf die Reinheit der Ausgangsmaterialien sowie die Ermittlung der optimalen Prozessparameter konzentrieren.



Mikrosonde (Laboratorium für  
Festkörperphysik ETH Z

Abscheidung auf Nickel aus Halogenidschmelze

2.4.84 GRUNIGER TCL

## 2.2. Unvorhergesehenes

Nach Absprache mit dem Projektbegleiter wurde im Laufe des ersten Jahres zusätzlich Herr Dr. R. Kern als Mitarbeiter (20 Wochemstunden) eingestellt.

## 2.3. Erfolg

Von den im Zusatz zum Gesuch (1.9.1981) formulierten Zielen für 2 Jahre Projektdauer:

- 1 aussichtsreiches Elektrolyt/Substratsystem
- Anhaltspunkte über geeignete Abscheidebedingungen
- Anhaltspunkte für Lösung des Problems der Leitfähigkeit

können die ersten beiden als mehr oder weniger erreicht betrachtet werden, wobei mehrere Elektrolytsysteme eine Chance haben, die Frage des Substrates jedoch bis jetzt noch eher in den Hintergrund gestellt wurde.

## 2.4. Schutzrechte

-----

## 2.5/6. Publikationen

-----

## 2.7. Hinweise

-----

## 2.8. Zusatzbericht

-----

## 2.9. Verwendung der Geldmittel

Saläre: S. Aus der Au	23'020.05
G. Busch	59'343.50
H.R. Grüniger	101'989.75
R. Kern	<u>38'414.45</u>
Total Saläre	222'767.75

Material: Verbrauchsmaterial	13'093.90
Waage	2'817.--
Literatur (CA Selects)	<u>556.10</u>
Total Material	16'467.--

Gesamtausgaben bis 31.8.1984	239'234.75
Bezug bis 31.8.1984	234'000.--
Saldo per 31.8.1984	- 5'234.75

## 2.10. Anschaffungen

Die oben aufgeführte Waage ist wegen starker Korrosionsschäden nicht mehr zu gebrauchen und zu reparieren.

EDG. KASSEN- U. RECHNUNGSWESEN  
3003 BERN

B U C H U N G S A N Z E I G E

KUNTC-NR. 5.521.330.367/7  
KAPITALRECHNUNG C440.54

NR. 13

SEITE 1

BUCHUNGSDATUM 29.08.84

ORIGINAL UND 1 COPPEL AN

ETH ZUERICH  
KASSEN- U. RECHNUNGSDIENST  
ETH-ZENTRUM

8092 ZUERICH

ANW.	AB KCNTC	ANW.NR.	T E X T	S C L L	H A B E N
1			SALDO	4,871.85	
2			NEFF 160, DR.DCSSENBACH	362.90	
			VERKEHR	362.90	
			SALDO	5,234.75	

\*\*\* REF: 330 1526 08 84

ZENTRALBUCHHALTUNG  
TEL. (031) 61.61.05