

Christian Stefano Schuster

Der Photovoltaische Effekt in Nanokristallen aus Silizium

Nanostrukturen für die dritte Generation von Solarzellen

“Zuerst, meine Herren, über die Schnelligkeit der Planeten. [...]”

“So merken Sie [...], dass Neptun in einer Stunde 5.000 Lieues macht [...] (und) einige Kometen 1.400.000 in ihrer Sonnennähe! Dagegen [...] wird (unsere Schnelligkeit) nicht über 9.900 Lieues gehen, und dabei stets abnehmen!”

“Ich frage Sie, ist da ein Grund, vor Verwunderung außer sich zu geraten, und ist's nicht klar, dass dies Alles einmal durch noch weit größere Geschwindigkeiten wird überboten werden, wobei das Licht oder die Elektrizität vermutlich die mechanischen Agenten abgeben?”

Jules Verne, 1865
(Von der Erde zum Mond)

Bibliografische Information der Deutschen Bibliothek

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

Schuster, Christian Stefano:

Der Photovoltaische Effekt in Nanokristallen aus Silizium- Nanostrukturen für die dritte. Generation von Solarzellen

ISBN 978-3-941274-50-1

Alle Rechte vorbehalten

1. Auflage, Göttingen

© Optimus Verlag

URL: www.optimus-verlag.de

Printed in Germany

Das Werk, einschließlich aller seiner Teile, ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung außerhalb der engen Grenzen des Urheberrechtsgesetzes in Deutschland ist ohne Zustimmung des Verlages unzulässig und strafbar. Dies gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort und Danksagungen	3
A Die Solarzelle der dritten Generation	
1 Einleitung	7
2 Nanokristalle für die Photovoltaik	9
3 Die Theorie der Solarzellen	18
4 Das Dioden-Modell	38
5 Der Gesamtwirkungsgrad	42
B Der Herstellungsprozess	
1 Einleitung	43
2 Die Struktur der geplanten Solarzellen	44
3 Vorbereitungsphase	46
4 Der Hauptprozess	54
C Optoelektrische Eigenschaften – Messungen und Resultate	
1 Einleitung	61
2 Optische Spektralanalysen	62
3 Optoelektrische Spektren	68
4 Elektrische Messkurven	75
D Der PVE von Nanokristallen	
1 Einleitung	83
2 Diskussion der Messergebnisse	83
3 Der photovoltaische Effekt von Nanokristallen aus Silizium	94
E Zusammenfassung	
Zusammenfassung und Ausblick	97

F Anhang

I	Das Arbeitsprinzip einer PECVD	99
II	Ellipsometrische Messungen (VASE)	101
III	PECVD-Parameter und VASE-Ergebnisse	104
IV	Die photographischen Masken für die Solarzellen	108
V	Maple-Fit Programm	110
VI	Fitkurven für die $I - V$ Charakteristik unter AM1.5G	112

G Register

Abkürzungen, Symbole, Physikalische Konstanten	113
Literaturverzeichnis	114
Glossar	119
Stichwortverzeichnis	123

Abbildungsverzeichnis

1	Die drei Solarzellengenerationen im Vergleich	8
2	Energiestromdichte eines schwarzen Körpers	10
3	Die Bestrahlungsstärke der Sonne	11
4	Der Bandlückeneffekt (Studienarbeit der NASA)	13
5	Die optimale Bandlücke	13
6	Multi-Junction Zelle des ISE	16
7	Entstehung der Energiebänder	20
8	Zustandsdichten des Halbleiters Germanium	22
9	Wahrscheinlichkeitsfunktion von Fermi-Dirac	22
10	Ausbildung zweier elektrochemischer Gleichgewichte (I)	24
11	Ausbildung zweier elektrochemischer Gleichgewichte (II)	25
12	Leistung eines photochemischen Konverters	31
13	Energieformen in einem belichteten Halbleiter	33
14	Struktur für den PVE mit Halbleitermaterialien	33
15	Halbleiter-Metallkontakte	35
16	Zwei chemisch verschiedene np-Übergänge	37
17	Ersatzschaltung für eine Solarzelle	39
18	Einfluss des Silizium-Substrats auf den PVE	43
19	Batch Description	45
20	Ofenrohr aus dem FBK	47
21	Ablauf einer Bor-Diffusion	48
22	PECVD-Parameter	50
23	SRIM-Simulationen	53
24	Polysilizium-Deposition mit der LPCVD	55
25	Multilayer-Deposition mit der PECVD	56
26	Temperung	57
27	Metallisation	58

28	Hergestelle Solarzellen auf Quarzglas	60
29	Reflexionsspektren	63
30	Experimenteller Aufbau für Transmissionsmessungen	64
31	Transmissionsspektren	65
32	Röntgendiffraktometriemessungen	67
33	EL-Strahlung (I)	69
34	EL-Strahlung (II)	70
35	EL-Strahlung (III)	71
36	Relative spektrale Empfindlichkeiten	73
37	Absolute spektrale Empfindlichkeiten	74
38	Kapazität-Spannungscharakteristik	76
39	Verlustwinkel aus den <i>C-V</i> Messungen	77
40	Spezifischer Widerstand der Poly-Si Elektroden	78
41	Solarsimulator Q1	79
42	Solarsimulator Q2	79
43	Solarsimulator Q3	80
44	Solarsimulator Q5	80
45	Strom-Spannungs-Kennlinien von Q3	81
46	<i>I-V</i> Kennlinien von Q1, Q2 und Q5	81
47	Tunnelmechanismen bei Übergittern	84
48	Abhängigkeit des Kurzschlussstroms von der Leerlaufspannung . .	86
49	$1/C^2$ Methode	88
50	Vielfachreflexionen innerhalb der Strukturen	90
51	Interne spektrale Empfindlichkeiten	92
52	Arbeitsprinzip einer PECVD	99
53	Wachstumsraten	100
54	Ellipsometrische Messungen	101
55	Ellipsometrische Parameter	102
56	Modellanalyse ellipsometrischer Daten	103

Vorwort und Danksagungen

Die Solartechnik ist ein spannendes und sehr aktuelles Thema. So wie es Jules Verne vor 150 Jahren vorhersah, konnte vor wenigen Jahren ein Solarauto die Welt umrunden,¹ startet in Kürze ein Solarboot zu einer Reise entlang des Äquators,² und wird in wenigen Jahren zum ersten Mal ein Solarflugzeug die Erde umfliegen.³ Da ich mich schon seit langer Zeit mit Sonnenuhren beschäftige, scheint der Weg zur Solarzelle nicht mehr weit. Das Angebot von Professor Pavesi, eine Diplomarbeit auf dem Gebiet der Solartechnik schreiben zu dürfen, nahm ich daher gerne an. Insbesondere war es auch reizvoll, während der Herstellung von Solarzellen Erfahrungen im Reinraum zu sammeln. Es begann eine lange und intensive Arbeit, die mich als Experimentator nicht von Leid verschonte und das Studium zahlreicher Paper verlangte.

In diesem Rahmen sollte untersucht werden, ob sich bestimmte Nanostrukturen wie z.B. ein Übergitter mit Nanokristallen aus Silizium für die Photovoltaik eignen könnten. Die Forschungsidee durfte dabei im Reinraum des FBK umgesetzt werden. Da die Thesis als Teil des Doppel-Diplom Programms der Universitäten Tübingen (Deutschland) und Trento (Italien) entstanden ist, ist auch eine italienische Version dieser Arbeit beabsichtigt.

Diese Arbeit ist wie folgt aufgebaut:

Der erste Teil A behandelt zunächst das Energiespektrum der Sonne, um dann auf eine wichtige Eigenschaft des Absorptionsmaterials einzugehen, die Bandlücke. Da beide Größen den Wirkungsgrad der Energiekonversion beeinflussen, führt dies zur Idee, mehrere Absorber in einer Solarzelle zu verwenden. Es wird anhand einer aktuellen Solarzelle das Konzept der Vielfachschichten näher erläutert. Schließlich kann die Verwendung der Nanokristalle für die Photovoltaik über dieses Beispiel motiviert werden.

Das darauf folgende Kapitel versucht, allgemein den photoelektrischen Effekt (PVE) mit Halbleitermaterialien zu erklären. Eine Ersatzschaltung und das nicht-ideale Diodenmodell für Solarzellen beenden Teil A.

Im zweiten Teil B werden die einzelnen Schritte bei der Herstellung der Solarzellen für diese Diplomarbeit nachvollzogen. Der Fabrikationsprozess soll neun verschiedene Nanostrukturen einer Analyse zugänglich machen. Er besteht aus einer Vorbereitungsphase, die zur Klärung von Unsicherheiten und möglicher Probleme dient, der ersten Produktionsserie und dem Hauptprozess. Es wird sowohl auf die

¹ <http://www.solartaxi.com>

² <http://www.planetsolar.org>

³ <http://www.solarimpulse.com>

verwendeten Dotierverfahren als auch auf die problematischen Zwischenschritte eingegangen.

Der dritte Teil C stellt die Messergebnisse von vier der hergestellten Solarzellen zusammen. Die Messungen sollen einen Überblick der optoelektrischen Eigenschaften geben, aber auch den photovoltaischen Effekt charakterisieren. Hierzu konnten die Strom-Spannungs-Kennlinien unter Standardbedingungen an einem Solarsimulator ermittelt werden.

Die Messergebnisse werden im Teil D diskutiert. Die Diskussion geht dabei auf den Absorptionswirkungsgrad der Solarzellen ein und auf die Frage, ob der gesteigerte Wirkungsgrad mit der Ausbildung von Nanokristallen aus Silizium erklärt werden kann.

Schließlich fasst Teil E die Diplomarbeit zusammen. Er gibt auch einen kurzen Ausblick auf noch mögliche Analysen.

Im Teil F als Anhang werden zum Schluss mehrere relevante Themen aus dieser Arbeit behandelt. Das Register in Teil G listet die verwendeten Abkürzungen auf, erklärt verwendete Fachbegriffe in einem Glossar und gibt die benutzte Literatur an. Ein Stichwortverzeichnis befindet sich am Ende.

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denen bedanken, die mir während der Abschlussarbeit Unterstützung und Hilfestellung gegeben haben.

Bei der Herstellung der Solarzellen wurde ich von Dr. Georg Pucker betreut, der mich in die Arbeit im Reinraum einführte und dem ich einen großen Dank schulde. Ich konnte von seinen Erfahrungen, den Ratschlägen und Hinweisen viel über die Vorgehensweise im Prozessablauf lernen. Ohne seine Simulationen mit der Software Scout [Thei 08] wäre die Fabrikation der Solarzellen vielleicht sogar auch gescheitert. Die Abbildung 50 durfte ich mit seiner freundlichen Erlaubnis verwenden.

Dr. Mher Ghulinyan konnte mir bei manchen Simulationsproblemen ebenfalls weiter helfen und ihm sei gleichfalls gedankt. Aber auch vom Team des Laboratoriums bekam ich oft tatkräftige und informelle Hilfe. Ein großes Danke geht an Antonino Picciotto für die Einweisung in die Arbeitsweise mit der PECVD, an Stefano Marinelli für die gewissenhaften Beschichtungen mit der LPCVD, an Sara Ferrari für ihre lithografischen Fähigkeiten, an Matteo Chistè und Alberto Franzoi für ihre Freundschaft, Geduld und Hilfsbereitschaft bei all meinen vielen Fragen und Problemen bezüglich der Ätzprozesse oder Maschinen. Nicht zu vergessen sind auch Sara Casotti, die mir während der Arbeitszeit im Reinraum oft weiterhalf, und die Techniker Claudio Gazzin und Stefano Tomasi, weil ohne sie manche Probleme mit den Maschinen vielleicht nicht so schnell gelöst worden wären. Ihnen allen ein herzliches Dankeschön. Ferner muss ich mich auch bei meinen Kollegen Roberto Cavallari und Jestin Yoann bedanken. Ihre Einweisungen bei den ersten Messungen waren sehr hilfreich.

Ein weiteres Dankeschön geht an Francesco Ficarella, der mir freundlicherweise erlaubte, den Solar simulator in Anspruch zu nehmen.

Einen großen Beistand während der Messungen erfuhr ich von Oleksiy Anopchenko. Ihm sei auch dafür gedankt, dass er mich in die Impedanzspektroskopie einführte. Er war mein Lexikon während der elektronischen Messungen. Paolo Bettotti und Eveline Rigo konnten mir bei den Reflexions- und Transmissionsmessungen weiter helfen. Barbara Rossi und Prof. Mariotto (Verona) untersuchten einige Materialien mit Hilfe der Mikro-Ramanspektrometrie. Nikola Prtljaga und Min Xie halfen mir während der Photolumineszenz weiter. Auch ihnen ein herzliches Dankeschön. Ferner bedanke ich mich noch bei Silvia Milita für die XRD-Messungen (Abbildung 32).

Schließlich kam eine große Unterstützung während der Diplomarbeit besonders von Alessandro Marconi und Yuan Zhi-Zhong. Ich möchte mich bei beiden für ihre Zeit, ihre Freundlichkeit und ihre Hilfsbereitschaft sehr bedanken. Aber auch die Geduld meiner Eltern und ihre große Unterstützung während der Schreibphase können nicht hoch genug geschätzt werden und ich bin ihnen zu großem Dank verpflichtet. Stefan Kremer konnte mir für den ersten Teil A kritische und hervorragende Verbesserungsvorschläge geben. Ihm und meinem Vater sei daher für das Korrekturlesen herzlichst gedankt.

Professor Grabmayr, dem Koordinator des Doppel-Diplom Programms, sei ein großer Dank für seine Betreuung ausgesprochen.

Letztendlich war die Möglichkeit, eine Diplomarbeit auf einem so hochaktuellen Gebiet zu schreiben und dabei mit so vielen Forschern in Kontakt zu kommen, eine große Bereicherung für mein Studium der Physik. Dafür will ich mich bei Professor Pavesi sehr herzlich bedanken.

Christian Stefano Schuster
Stuttgart, 14. Juli 2010

Teil A

Die Solarzelle der dritten Generation

1 Einleitung

Die Sonne bildete für das Leben auf der Erde wichtige Voraussetzungen. Sie war nicht nur eine treibende Kraft in der Entstehungsgeschichte der Menschheit sondern ist noch immer für viele natürliche Prozesse essenziell notwendig (z.B. für die Photosynthese). Bereits früh lernte der Mensch die Sonnenenergie zur Verbesserung seiner Lebensqualität zu nutzen. Heute verhelfen ihm fossile Ressourcen (gespeicherte Sonnenenergie) zu einer rasanten Entwicklung und zu immer größeren technologischen Höchstleistungen.

Im letzten Jahrhundert führte jedoch ihre Ausbeutung, neben der Verursachung großer Umweltprobleme, ebenfalls zu einer Ausschöpfung wertvoller Energieträger. Wenn auf der einen Seite der Energiebedarf stetig steigt und auf der anderen Seite wichtige Energiespeicher versiegen, muss die moderne Zivilisation von heute entweder ihren Energiehunger drastisch reduzieren oder neue Energiequellen auch für spätere Generationen erschließen.

Die Menschheit wendet sich dabei unter Anderem auch wieder der Sonne zu. Sie kann nicht nur den aktuellen Energiebedarf decken, sondern sie stellt für zukünftige Generationen eine verlässliche und sichere Energiequelle dar. Es werden meiner Meinung nach hierbei zwei Ansätze verfolgt.

Der erste Ansatz beruht auf der Fusion zweier Atomkerne [[Schu 07](#)]; eine kleine Kopie des Sonnenfeuers soll 2018 auf der Erde gezündet werden [[ITER 06](#)]. Es wäre aber unrealistisch, mit einem ersten kommerziellen Fusionsreaktor vor 2050 zu rechnen. Man könnte sich deshalb vielleicht etwas skeptisch diesem intrinsisch sehr komplexen Experiment entgegen stellen: Einerseits wird in dieses Kraftwerk der Zukunft hoch und über eine lange Zeitspanne investiert. Andererseits wird aber bei der aufwändigen Forschung vernachlässigt, dass diesem Experiment bereits schon jetzt ein hemerob stark beeinflusstes Ökosystem gegenüber steht [[Stoc 09](#), [Mitl 10](#)]. Welche Umweltprobleme später von einem Fusionskraftwerk ausgehen werden, sind zum Beispiel heute noch nicht abschätzbar.

Ein weiterer Ansatz beruht auf der Annahme, dass regenerative Energien den Menschen auf lange Sicht versorgen können. Hier nimmt gerade die Photovoltaik eine wichtige Rolle unter den Backstop-Technologien ein: Ständig trifft auf die Erdoberfläche der Jahresenergiebedarf des gesamten Planetens [[US d 05](#)] – also weit mehr als der Mensch benötigt. Die Nutzbarmachung dieser enormen Strahlungsenergie setzt sich die Photovoltaik als Ziel.

Beide Ansätze werden heute weltweit intensiv verfolgt. Jedoch kann letzterer bereits beachtliche Erfolge aufweisen [[Frau 09](#), [Gree 09](#)].

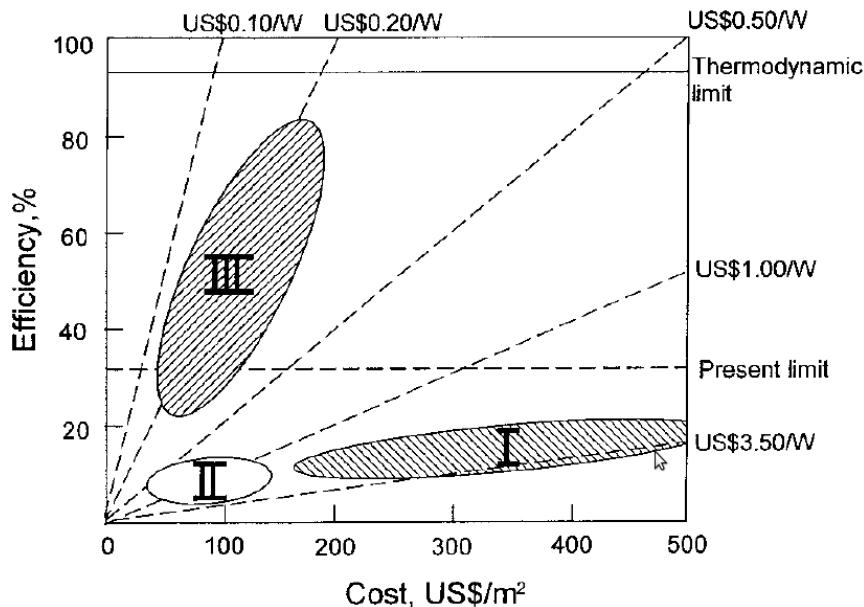


Abb. 1: Der Wirkungsgrad und der finanzielle Kostenaufwand für die erste (I), zweite (II) und dritte (III) Solarzellengeneration [Gree 01].

Während die ersten Solarzellen aus kristallinem Silizium noch kostenintensiv waren, wurde die zweite Generation aus Dünnschichtfilmen schon billiger – sie musste jedoch Einbußen im Wirkungsgrad hinnehmen. Deshalb steht im Mittelpunkt der aktuellen Forschung eine ökonomische und gleichzeitig hocheffektive Umwandlung von Licht in Strom. Diese neue dritte Generation an Solarzellen soll dabei nur leicht verfügbare und nicht toxische Materialien benutzen dürfen [Gree 01, Gree 02b, Gree 03, Coni 06]. Den Vergleich der drei genannten Generationen fasst die Abbildung 1 zusammen.

Hohe Forderungen und Erwartungen werden an die Photovoltaik gestellt. Sicherlich kann auch mit einem Wandel in der Energiewirtschaft in naher Zukunft gerechnet werden. Aber das wichtige Motiv für die Anstrengungen in diesem Forschungsfeld ist dabei nicht die Versiegung der fossilen Ressourcen. Das wahre Motiv beruht auf dem nachteiligen Nebeneffekt für die Umwelt, den der Konsum von fossilen und nuklearen Energien mit sich bringt – denn *davon* ist die Gesellschaft bereits direkt betroffen.⁴ Die Möglichkeit, diese Umweltprobleme gänzlich zu vermeiden, berechtigt die höchsten Kosten und Anstrengungen für die Entwicklung und Verbesserung einer Backstop-Technologie wie es die dritte Solarzellengeneration ist. Die vorliegende Diplomarbeit möchte hierzu einen kleinen Beitrag liefern.

⁴ wie es die aktuelle Öl katastrophe am Golf von Mexiko beweist

2 Nanokristalle für die Photovoltaik

In der Halbleiterphysik ist heute der Umgang mit Materiestrukturen in Größenordnungen von Mikrometern bereits in Theorie und Praxis alltäglich geworden. Der fortschreitende Prozess der Miniaturisierung erreicht jedoch bereits Dimensionen im Nanometerbereich. Die Nanotechnologie soll es daher schließlich ermöglichen sowohl neue “Wunschmaterialien” zu erschaffen [Sieb 09] als auch “Wunschstrukturen” zu kreieren, um besondere Eigenschaften der Quantenphysik zu nutzen. Es sollte daher nicht verwundern, wenn die dritte Solarzellengeneration Nanostrukturen verwendet.

Um ihre Verwendung verstehen zu können, wird zunächst das Energiespektrum der Sonne betrachtet und anschließend auf eine wichtige Eigenschaft des Absorptionsmaterials genauer eingegangen. Diese beiden Punkte haben einen entscheidenden Einfluss auf den Wirkungsgrad der Energiekonversion. Danach soll anhand einer aktuellen und hocheffizienten Solarzelle das Thema dieser Arbeit eingeführt werden und das anschließende Kapitel allgemein das Funktionsprinzip der Solarzellen erklären.

2.1 Das Sonnenspektrum

Das Energiespektrum der Sonne ähnelt der bekannten Verteilungsfunktion eines schwarzen Strahlers bei der Temperatur T :

$$dj_{\mathcal{E}} = \frac{c}{4\pi} \cdot \frac{8\pi}{(hc)^3} \frac{(h\nu)^3}{e^{\beta h\nu} - 1} \cdot \Omega_e \cdot d(h\nu) \quad \text{mit} \quad \beta^{-1} = k_B T \approx 0,5 \text{ eV} \quad (1)$$

wobei c die Lichtgeschwindigkeit, h das Plancksche Wirkungsquantum und k_B die Boltzmann-Konstante bezeichnen.

In dieser Arbeit ist mit *Sonnenspektrum* stets die in den Raumwinkel Ω_e der Erde gerichtete Energiestromdichte $dj_{\mathcal{E}}$ im Energieintervall $d(h\nu)$ als Funktion der Photonenfrequenz ν gemeint. Öfter wird auch eine andere Größe als das Sonnenspektrum definiert. Dies wäre die Energiestromdichte pro Wellenlängenintervall $d\lambda$ als Funktion der Wellenlänge λ . Jene zwei Sonnenspektren werden in Abbildung 2 verglichen. Im ersten Fall möchte man die Stromdichte in einem Energiebereich wissen, im zweiten Fall fragt man nach der Stromdichte in einem bestimmten Wellenlängenbereich. Beachtet man, dass

$$d\nu = \frac{d\nu}{d\lambda} d\lambda = -\frac{c}{\lambda^2} d\lambda$$

dann können die auftretenden Maximumstellen von $dj_{\mathcal{E}}(\nu)$ und $dj_{\mathcal{E}}(\lambda)$ nicht identisch sein.

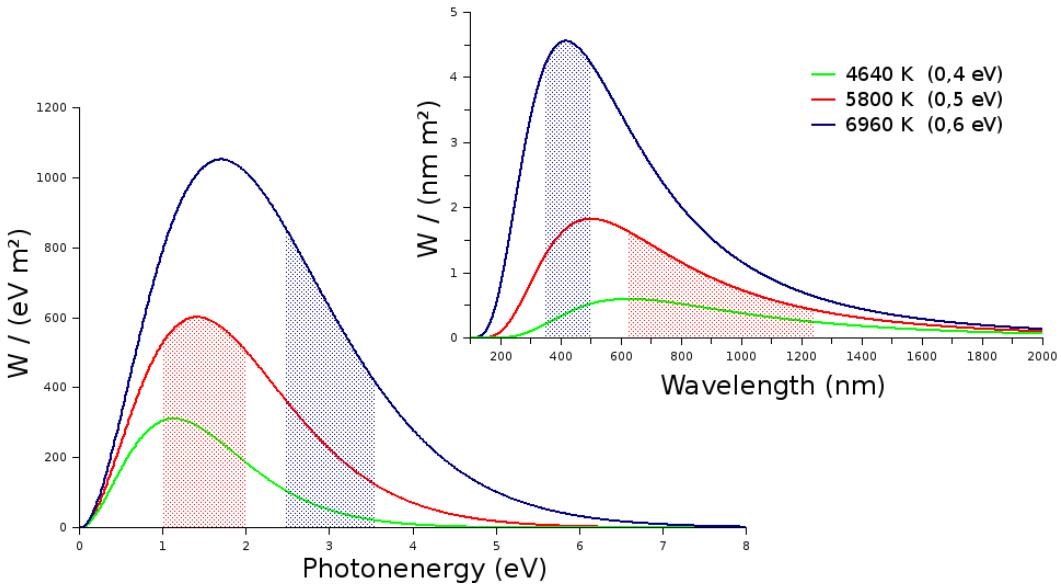


Abb. 2: Die Energiestromdichten von drei schwarzen Körpern mit unterschiedlichen Temperaturen; sie sind hier zum Vergleich einmal in Abhängigkeit der Photonenergie (links) und einmal als Funktion der Wellenlänge (rechts) aufgetragen. Da Energie und Wellenlänge nicht linear zusammenhängen, besitzt die spektrale Bestrahlungsstärke $dj_{\mathcal{E}}(\nu)$ einen anderen funktionalen Verlauf als $dj_{\mathcal{E}}(\lambda)$. Die Strahlungsleistung auf eine Einheitsfläche bleibt aber von der Transformation unbeeinflusst (vergleiche die schraffierten Flächen unter der Kurve). Die charakteristischen Temperaturen der Planck-Kurven sind 0,4 eV (grün), 0,5 eV (rot) – die der Temperatur der Sonne entspricht – und 0,6 eV (blau).

Das Sonnenspektrum $dj_{\mathcal{E}}(\nu)$ zeigt ein Maximum bei $h\nu = 1,41 \text{ eV}$, was einer Wellenlänge von 880 nm entspricht; $dj_{\mathcal{E}}(\lambda)$ zeigt ein Maximum bei $\lambda = 500 \text{ nm}$, was einer Photonenergie von $h\nu = 2,48 \text{ eV}$ entspricht.

Für Photonen der Sonne, die unsere Planetenoberfläche erreichen, ist zusätzlich noch der Einfluss der Erdatmosphäre zu berücksichtigen. Die Luftmasse stellt für das Sonnenlicht eine Absorptionsschicht dar. Die Wegstrecke der Strahlung durch die Atmosphäre bestimmt sich dabei aus dem Zenitwinkel der Sonne.

Der atmosphärische Einfluss macht es nötig, ein Referenzspektrum zur Charakterisierung von Solarzellen einzuführen. Der sogenannte AM 1.5 Standard entspricht in seiner Definition dabei gerade dem typischen Sonnenspektrum einer moderaten Klimazone wie Mitteleuropa.

Das genannte Referenzspektrum ist in Abbildung 3 gezeigt. Zum Vergleich ist ebenfalls das Spektrum eines schwarzen Strahlers mit der Temperatur $T_o = 5800 \text{ K}$ eingezeichnet. Deutlich erkennbar sind die charakteristischen Absorptionsbanden der Erdatmosphäre.