

Schlussbericht

(gem. Anlage 2 zu Nr. 8.2 NKBF 98)

	<p>GEFÖRDERT VOM</p>  <p>Bundesministerium für Bildung und Forschung</p>
--	---

Die Verantwortung für den Inhalt dieses Schlussberichts liegt beim Autor.

Zuwendungsempfänger:

NaMLab gGmbH
Nöthnitzer Straße 64 a,
01187 Dresden

Förderkennzeichen:

03SF0538A

Vorhabenbezeichnung:

Verbundprojekt: Hochtransparente, leitfähige und passivierende
Elektroden für hocheffiziente Solarzellen (TiBET)
Teilvorhaben: Entwicklung und Verifikation dielektrische Nano-
lamine

Laufzeit des Vorhabens:

01.09.2016 – 31.12.2019

Berichtszeitraum:

01.09.2016 – 31.12.2019

Berichtersteller:

NaMLab gGmbH
Dr. Matthias Grube
Telefon: +49 (351) 21249900 E-Mail: info@namlab.com

Koordinator:

Dr. Alexander Ruf
NaMLab gGmbH, Nöthnitzerstr. 64a, 01187 Dresden
Telefon: +49 (351) 21249900 E-Mail: alexander.ruf@namlab.com

Inhaltsverzeichnis

1	Kurzdarstellung	3
1.1	Aufgabenstellung	3
1.2	Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde	3
1.3	Planung und Ablauf des Vorhabens	4
1.4	Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde	5
1.4.1	Angabe bekannter Konstruktionen, Verfahren und Schutzrechte, die für die Durchführung des Vorhabens benutzt wurden	5
1.4.2	Angabe der verwendeten Fachliteratur sowie der benutzten Informations- und Dokumentationsdienste	6
1.5	Zusammenarbeit mit anderen Stellen	8
2	Eingehende Darstellung	9
2.1	Phase 1: Prozessentwicklung	9
2.2	Phase 2: Materialentwicklung	11
2.3	Phase 3: Materialdemonstration in Solarzellen	28
2.4	1. Soll-Ist-Vergleich, Meilensteine	30
2.5	Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises	31
2.6	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit	31
2.7	Voraussichtlicher Nutzen, Verwertbarkeit der Ergebnisse im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans	32
2.8	Fortschritte bei anderen Stellen	32
2.9	Veröffentlichungen der Ergebnisse (erfolgt oder geplant, nach Nr. 11 NKBF 98)	32

Anlage: Erfolgskontrollbericht

1 Kurzdarstellung

1.1 Aufgabenstellung

Dieses Projekt diente der Entwicklung von neuartigen Elektrodenmaterialien, die sich durch drei wesentliche Materialeigenschaften auszeichnen: Hohe Passivierungswirkung, sehr gute optische Eigenschaften (Transmission/Reflexion) und elektrische Leitfähigkeit. Diese Elektroden ermöglichen eine substanzielle Weiterentwicklung kristalliner Hocheffizienz solarzellen ($\eta > 20\%$). Es wurden Elektroden entwickelt, die auf dielektrischen Schichten basieren und mit der PERC Anlagentechnik und Prozessführung kompatibel sind. Ziel war eine Verringerung der Kontaktverluste und ein verschlankter Prozessfluss durch die Einsparung zweier Kontaktierungs-Prozessschritte in PERC Solarzellen. Weiterhin wurden Elektroden mit verbesserter Transparenz und besserer passivierender Wirkung für a Si:H/c Si Heterokontaktsolarzellen angestrebt. Mit beiden Elektrodensystemen soll der Solarzellenwirkungsgrad um mindestens 1 % gesteigert werden. Dies sollte anhand kompletter Solarzellen demonstriert werden.

1.2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Die Passivierungswirkung von dielektrischen Schichten basiert auf einer chemischen und einer Feldeffektpassivierung [1]. Die chemische Passivierung wird über den hohen Wasserstoffanteil in den Schichten gewährleistet, wobei der Wasserstoff während eines Aktivierungsschrittes (Temperung bei $\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$) an die Grenzfläche diffundiert und dort offene Bindungen ab-sättigt. Die Feldeffektpassivierung basiert auf festen Ladungen, die die photogenerateden Ladungsträger vom Interface abstoßen. Über den Ursprung der Ladungen wird sehr kontrovers diskutiert, allgemein akzeptiert ist, dass sich die Ladungen innerhalb der ersten Nanometer des Dielektrikums bilden [1]. An diesem wissenschaftlichen Stand knüpfte das Projekt an. Ziel war die homogene Passivierungsschicht durch ein Nanolaminat zu ersetzen. Die ultradünne Grenzschicht für die Passivierung bleibt erhalten und der dahinterliegende Bereich wird angepasst. Dieser Bereich muss sowohl als Wasserstoffreservoir während der Temperung dienen als auch die gewünschten elektrischen Transporteigenschaften garantieren. Üblicherweise erfolgt die H_2 -Aktivierung bei $400\text{ }^\circ\text{C}$, in Vorarbeiten an einer Blitzlichtsinteranlage von DTF (vor der Übernahme der Firma durch die Solayer GmbH) wurde jedoch auch eine sehr gute Passivierungswirkung im Niedertemperaturprozess ($< 200\text{ }^\circ\text{C}$) nachgewiesen. Damit eignen sich dielektrische Passivierungsschichten prinzipiell auch als Frontelektroden für die HTJ Technologie.

Das Potential von Nanolaminaten für die Oberflächenpassivierung wurde mehrfach demonstriert. Arbeiten am NaMLab zeigten beispielsweise ein verbesserte Oberflächenpassivierung mit $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Laminaten [2] und die Möglichkeit symmetrische Passivierungsschichten für die gleichzeitige Passivierung von p- und n dotiertem Silizium durch gezielte Kombination von Al_2O_3 und HfO_2 zu erzielen [3]. Erste Vorstudien am NamLab zeigen auch, dass sich $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Nanolaminat als leitfähige transparente Passivierungsschichten eignen [4].

Dielektrika sind im Allgemeinen Isolatoren. Die Isolationsfähigkeit wurde für die Mikroelektronik eingehend dokumentiert - auch durch Arbeiten vom NamLab und IHM - da für elektronische Bauelemente meist sehr geringe Leckströme erforderlich sind. Beispielsweise ist bekannt, dass der Leckstrom in Kondensatoren bereits bei geringer Ti-Dotierung um Größenordnungen zunimmt [5], was auf die geringere Bandlücke von TiO_2 ($\sim 3.2\text{ eV}$) zurückgeführt werden kann. Außerdem ist bekannt, dass Wasserstoff und Kohlenstoff als Verunreinigungen den Leckstrom sehr stark erhöhen. Der Einbau dieser Elemente kann über den Abscheideprozess als auch über den Temperprozess gesteuert werden [6]. Dieses Wissen soll in diesem Vorhaben zur gezielten Erhöhung der Leitfähigkeit genutzt werden.

Zwei prägende Ereignisse haben den Ablauf des Vorhabens entscheidend verändert. Das waren die Insolvenz der SolarWorld Innovations GmbH und der Verzug der Fertigstellung der Blitzlichtsinteranlage der Solayer GmbH.

Das Ausscheiden von Solarworld aus dem Verbund hat die Demonstration der zu entwickelnden Elektroden in Phase 3 AP 3.1 verhindert. Zwar wurde von der NaMLab gGmbH versucht durch einen Bezug von semiprozessierten Solarzellen eines externen Partners dies zu kompensieren. Allerdings stellte sich heraus, dass die zu entwickelnde teilweise Strukturierung und Metallisierung dieser Zellen im Projekt nicht abbildbar war (siehe Eingehende Darstellung). Trotz angemeldeten Interesse war eine Lieferung und Integration der neuen Elektroden in PERC-Zellen von Meyer Burger nicht mehr realisierbar. Somit konnte AP 3.1 nicht erfolgreich abgeschlossen werden. Die im AP 3.1 zum Teil nicht genutzten Personalmittel wurden für die Bearbeitung von AP 2.1 eingesetzt, da es sich zeigte, dass die Komplexität dieses Arbeitspaketes höher war als erwartet.

Die Fertigstellung der Blitzlichtsinteranlage durch die Solayer GmbH in AP 1.2 verzögerte sich um mehr als 2 Jahre. Aufgrund dessen war eine kostenneutrale Verlängerung bis Ende Dezember 2019 nötig, um die Anlage fertigzustellen. Die Anlage war der zentrale Punkt der APs 1.2, 2.2 und 3.2. Es wurde auf bestehenden Anlagen der Solayer GmbH die Prozessentwicklung für passivierenden Elektroden in AP 1.2 und 2.2 vorangetrieben und der prinzipielle Nachweis für die Herstellung von transparenten leitfähigen Kontakten sowie passivierenden Schichten mittels Blitzlampensinterung erbracht. Allerdings waren die bestehenden Anlagen in ihrer Funktionalität nur bedingt für das Projekt nutzbar und standen nur in begrenztem Umfang zur Verfügung. Aus diesen Gründen und aufgrund der späten Fertigstellung der eigentlichen Blitzlichtsinterungsanlage war der erfolgreiche Abschluss des AP 2.2 nicht möglich. Daraus folgend war die Bearbeitung des AP 3.2 ausgeschlossen. Die hierfür vom NaMLab nicht genutzten Mittel wurden ebenso für das AP 2.1 eingesetzt.

1.4 Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

1.4.1 Angabe bekannter Konstruktionen, Verfahren und Schutzrechte, die für die Durchführung des Vorhabens benutzt wurden

Zwei Frontelektrodenkonzepte waren zu Beginn des Projektes Stand der Technik für Solarzellen auf Basis von kristallinem Silizium, PERC und HJT [7]. Im PERC Zellenkonzept werden nach wie vor dielektrischen Materialien (Al_2O_3 , SiO_2 und SiN_x) eingesetzt. Aufgrund ihrer hohen Bandlücke sind diese Materialien jedoch nicht leitend und zur elektrischen Kontaktierung der Solarzellen müssen deshalb zusätzliche Prozessschritte eingeführt werden (spike anneal und local contact opening) [1]. In HTJ Solarzellen werden Elektroden aus a-Si:H in Kombination mit Indium-Zinn-Oxid (ITO) eingesetzt. Diese Kombination besitzt jedoch aufgrund der geringen Bandlücke von a-Si und der hohen Ladungsträgerdichte im ITO eine relativ hohe Absorption. Außerdem ist das Potential der Oberflächenpassivierung noch nicht ausgereizt [8].

Über diesen Stand der Technik hinaus gab es einzelne Ansätze für verbesserte Elektroden-systeme, die auf Schichtkombinationen aus gut passivierenden und gut leitfähigen Materialien beruhen. So wurde gezeigt, dass mit 1-2 nm dicken Tunnelbarrieren aus AlOx [9] oder thermischem Oxid [10] zwischen ZnO und Silizium gleichzeitig eine gute Passivierung und ein guter elektrischer Kontakt erzielt werden können. Auf einer dünnen SiOx -Tunnelschicht basiert auch das sogenannte TOPCon Konzept, bei dem allerdings anstelle des TCO's eine dotierte mikrokristalline Siliziumschicht eingesetzt wird [11]. Auf der SiliconPV 2015 wurden TOPCon Solarzellen mit einem Wirkungsgrad über 24 % vorgestellt. Ein wesentlicher Nachteil dieser Elektroden ist jedoch, dass sie nicht ohne weiteres mit der PERC-Technologie kompatibel sind. Beispielsweise basiert das TOPCon Konzepte auf einer Kombination nasschemischer und CVD-Abscheidungsverfahren, die im gegenwärtigen PERC-Anlagenpark nicht abbildbar und mit den Prozesstemperaturprofilen nicht verträglich sind. Für das TOPCon Konzept ist außerdem das Lichtmanagement (geringe Reflektion der Elektrode) nur mit zusätzlichen Reflektionsschichten und zusätzlicher Komplexität lösbar.

Den Verbundpartnern ist nicht bekannt, dass Schutzrechtsanmeldungen bestehen, die einer späteren Ergebnisverwertung entgegenstehen können.

Die PERC Zelle ist seit längerem in der Fertigung eingeführt. Der assoziierte Partner Solarworld besaß hierzu ein eigenes Patentportfolio. Das erwähnte TOPCon Konzept sollte nicht kopiert werden, da es für die PERC-Anwendung nicht zielführend ist. Die benötigte Blitzlichtsinter-technologie wurde bisher schon von der Firma DTF Technologie, jetzt Solayer GmbH, kommerziell vertrieben. Die Ergebnisse der NaMLab gGmbH zu den Passivierungsschichten wurden bisher veröffentlicht, um Verbotungsrechten vorzubeugen.

Heteroübergang-Solarzellen basierend auf amorphem und kristallinem Silizium und einer intrinsischen Zwischenschicht wurden bereits in den frühen 1990 Jahren entwickelt. Das japanische Unternehmen Sanyo Electric konnte diese Technologie sehr erfolgreich patentrechtlich absichern und als HJT-Solarzelle (Heterojunction with Intrinsic Thin layer) vermarkten. Seit dem Ablauf des zentralen Patents im Jahr 2010 verfolgen zahlreiche Unternehmen und Institute die Weiterentwicklung der a-Si/c-Si-Technologie. Einer Verwertung der Ergebnisse standen so grundsätzlich zunächst keine Schutzrechtsanmeldungen entgegen.

1.4.2 Angabe der verwendeten Fachliteratur sowie der benutzten Informations- und Dokumentationsdienste

Verwendete Literatur

- [1] G. Dingemans and W. M. M. Kessels, "Status and prospects of Al₂O₃-based surface passivation schemes for silicon solar cells," *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 30, no. 4, p. 040802, Jul. 2012, doi: 10.1116/1.4728205.
- [2] F. Benner and I. Dirnstorfer, "Atomic layer deposited high- κ nanolaminates for silicon surface passivation," *J. Vac. Sci. Technol. B Nanotechnol. Microelectron. Mater. Process. Meas. Phenom.*, vol. 32, no. 3, p. 03D110, Jan. 2014, doi: 10.1116/1.4863499.
- [3] D. K. Simon, P. M. Jordan, I. Dirnstorfer, F. Benner, C. Richter, and T. Mikolajick, "Symmetrical Al₂O₃-based passivation layers for p- and n-type silicon," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 131, pp. 72–76, Dec. 2014, doi: 10.1016/j.solmat.2014.06.005.
- [4] D. K. Simon, P. M. Jordan, M. Knaut, T. Chohan, T. Mikolajick, and I. Dirnstorfer, "ALD Al₂O₃ based nanolaminates for solar cell applications," in *2015 IEEE 42nd Photovoltaic Specialist Conference (PVSC)*, Jun. 2015, pp. 1–6, doi: 10.1109/PVSC.2015.7356401.
- [5] K. Kukli *et al.*, "Influence of TiO₂ incorporation in HfO₂ and Al₂O₃ based capacitor dielectrics," *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 16, pp. 6447–6451, 2007, doi: 10.1016/j.tsf.2006.11.049.
- [6] A. C. Kozen, M. A. Schroeder, K. D. Osborn, C. J. Lobb, and G. W. Rubloff, "Examining the role of hydrogen in the electrical performance of in situ fabricated metal-insulator-metal trilayers using an atomic layer deposited Al₂O₃ dielectric," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, no. 17, p. 173501, Apr. 2013, doi: 10.1063/1.4801979.
- [7] M. Fischer, "ITRPV 10th edition 2019 - report," 2019. [Online]. Available: <http://www.itrpv.net>.
- [8] S. De Wolf, A. Descoeur, Z. C. Holman, and C. Ballif, "High-efficiency Silicon Heterojunction Solar Cells: A Review," *green*, vol. 2, no. 1, Jan. 2012, doi: 10.1515/green-2011-0018.
- [9] D. Garcia-Alonso, S. Smit, S. Bordihn, and W. M. M. Kessels, "Silicon passivation and tunneling contact formation by atomic layer deposited Al₂O₃/ZnO stacks," *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 28, no. 8, p. 082002, Jun. 2013, doi: 10.1088/0268-1242/28/8/082002.

- [10] D. Song and B. Guo, "Electrical properties and carrier transport mechanisms of n-ZnO/SiOx/n-Si isotype heterojunctions with native or thermal oxide interlayers," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 42, no. 2, p. 025103, Dec. 2008, doi: 10.1088/0022-3727/42/2/025103.
- [11] F. Feldmann, M. Bivour, C. Reichel, M. Hermle, and S. W. Glunz, "Passivated rear contacts for high-efficiency n-type Si solar cells providing high interface passivation quality and excellent transport characteristics," *Sol. ENERGY Mater. Sol. CELLS*, vol. 120, pp. 270–274, 2014.
- [12] J. Melskens, B. W. H. van de Loo, B. Macco, L. E. Black, S. Smit, and W. M. M. Kessels, "Passivating Contacts for Crystalline Silicon Solar Cells: From Concepts and Materials to Prospects," *IEEE J. Photovolt.*, vol. 8, no. 2, pp. 373–388, Mar. 2018, doi: 10.1109/JPHOTOV.2018.2797106.
- [13] I. Dirnstorfer *et al.*, "Al₂O₃-TiO₂ Nanolaminates for Conductive Silicon Surface Passivation," *IEEE J. Photovolt.*, vol. 6, no. 1, pp. 86–91, Jan. 2016, doi: 10.1109/JPHOTOV.2015.2494695.
- [14] J. Osorio-Guillén, S. Lany, and A. Zunger, "Atomic Control of Conductivity Versus Ferromagnetism in Wide-Gap Oxides Via Selective Doping: V, Nb, Ta in Anatase TiO₂," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, no. 3, p. 036601, Jan. 2008, doi: 10.1103/PhysRevLett.100.036601.
- [15] M. Neubert *et al.*, "Overcoming challenges to the formation of high-quality polycrystalline TiO₂:Ta transparent conducting films by magnetron sputtering," *J. Appl. Phys.*, vol. 114, no. 8, p. 083707, Aug. 2013, doi: 10.1063/1.4819088.
- [16] S. Avasthi, W. E. McClain, G. Man, A. Kahn, J. Schwartz, and J. C. Sturm, "Hole-blocking titanium-oxide/silicon heterojunction and its application to photovoltaics," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, no. 20, p. 203901, May 2013, doi: 10.1063/1.4803446.
- [17] J. Jhaveri, A. H. Berg, S. Wagner, and J. C. Sturm, "Al/TiO₂/p-Si heterojunction as an ideal minority carrier electron injector for silicon photovoltaics," Jun. 2016, pp. 2444–2447, doi: 10.1109/PVSC.2016.7750081.
- [18] R. Islam, K. N. Nazif, and K. C. Saraswat, "Si Heterojunction Solar Cells: A Simulation Study of the Design Issues," *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 63, no. 12, pp. 4788–4795, Dec. 2016, doi: 10.1109/TED.2016.2613057.
- [19] M. Xue *et al.*, "Contact Selectivity Engineering in a 2 μ m Thick Ultrathin c-Si Solar Cell Using Transition-Metal Oxides Achieving an Efficiency of 10.8," *Am. Chem. Soc.*, vol. 9, p. 41863–41870, 2017, doi: 10.1021/acsami.7b12886.
- [20] G. Niu, S. Wang, J. Li, W. Li, and L. Wang, "Oxygen doping in nickel oxide for highly efficient planar perovskite solar cells," *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, no. 11, pp. 4721–4728, Mar. 2018, doi: 10.1039/C8TA00161H.
- [21] D. K. Simon, P. M. Jordan, T. Mikolajick, and I. Dirnstorfer, "On the Control of the Fixed Charge Densities in Al₂O₃-Based Silicon Surface Passivation Schemes," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 51, pp. 28215–28222, Dec. 2015, doi: 10.1021/acsami.5b06606.
- [22] I. Dirnstorfer, "Near surface inversion layer recombination in Al₂O₃ passivated n-type silicon," *J. Appl. Phys.*, vol. 116, no. 4, p. 044112, Jul. 2014, doi: 10.1063/1.4891021.
- [23] D. K. Simon *et al.*, "Comparative study of ITO and TiN fabricated by low-temperature RF biased sputtering," *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 34, no. 2, p. 021503, Mar. 2016, doi: 10.1116/1.4936257.
- [24] P. D. Szkutnik, H. Roussel, V. Lahootun, X. Mescot, F. Weiss, and C. Jiménez, "Study of the functional properties of ITO grown by metalorganic chemical vapor deposition from different indium and tin precursors," *J. Alloys Compd.*, vol. 603, pp. 268–273, Aug. 2014, doi: 10.1016/j.jallcom.2014.03.088.

1.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Das Vorhaben wurde in Zusammenarbeit mit den Verbundpartnern

- TU Dresden – Institut für Halbleiter- und Mikrosystemtechnik (IHM)
- FAP GmbH
- Solayer GmbH
- SolarWorld Innovations GmbH (assoziiertes Partner)
- Meyer Burger AG (assoziiertes Partner)

durchgeführt. Die Zusammenarbeit in den einzelnen Arbeitspaketen ist in „2 Eingehende Darstellung“ detailliert beschrieben. Neben der Zusammenarbeit mit den Verbundpartnern wurden Analysen mittels Transmissionselektronenmikroskopie beim externen Partner Fraunhofer-Institut für Photonische Mikrosysteme (IPMS) in Auftrag gegeben.

2 Eingehende Darstellung

Verwendung der Zuwendung, Ergebnisse im Vergleich zu den Zielen

2.1 Phase 1: Prozessentwicklung

AP 1.2 Entwicklung Blitzlichtsinterung

Ziele

Ziel der Arbeitspaketes ist die Spezifikation eines Lastenheftes und im nachfolgenden Schritt die Durchführung der erforderlichen baulichen Anpassungen für den Transport und die Prozessierung (Lichtleistung, Medienversorgung, Probenhalter-Geometrie, etc.) von Solarwafern.

Deliverables und Meilensteine

M1: Blitzlichtsinterung für low-T Nanolaminate etabliert

Fälligkeit: August 2017

Ergebnisse

In Absprache mit der Solayer GmbH wurde ein Lastenheft für eine Blitzlichtsinteranlage zu Beginn des Jahres 2017 fertiggestellt. Dieses beinhaltete die möglichen Prozessparameterbereiche für die Behandlung von Solarwafer mit dem sogenannten „Flashlamp-Annealing“. Insbesondere wurde darin festgehalten: das sequenzielle Prozessieren von „Pseudo-Square“ Wafern bis zu einer Größe von 156 mm, der Betrieb bei Grobvakuum bzw. Atmosphärendruck, die Verwendung von Sauerstoff-, Argon-Formiergas(10% H₂)-Atmosphären und eine thermische Basis-Heizung der Wafer. In Absprache mit der Solayer GmbH wurde auf ein automatisches Transportsystem verzichtet und eine manuelle Beladung der Anlage vorgesehen. Während der Projektlaufzeit kam es zu massiven Verzögerungen bzgl. der Fertigstellung der Blitzlichtsinteranlage aufgrund von interner Priorisierung von Ressourcen seitens der Solayer GmbH sowie unerwarteter analgentechnischer Hürden. Für genauer Details wird an dieser Stelle auf den Schlussbericht der Solayer GmbH verwiesen. Die finale Fertigstellung der Blitzlichtsinteranlage erfolgte im Dezember 2019. Diese zeitliche Entwicklung verhinderte die erfolgreiche Etablierung eines Prozess für die Blitzlichtsinterung für Nanolaminate bei niedriger Temperatur.

Um den prinzipiellen Nachweis für die Möglichkeit solch einer Behandlung zu erbringen wurden auf bestehenden Anlagen der Solayer GmbH Experimente durchgeführt. Allerdings wiesen diese Anlagen eine deutliche Einschränkung der möglichen Prozessvariation insbesondere bzgl. der Substratvorheizung und Energiedichte des Flash-Annealings auf. Dennoch war eine Aktivierung der passivierenden Eigenschaften eine 20 nm dicken Al₂O₃ mittels der Flash-Behandlung möglich (siehe Abbildung 3). Lebensdauern der Minoritätsladungsträger größer 1 ms sind vergleichbar mit State-of-the-Art-Passivierungsschichten in PERC-Solarzellen und somit ein Kennzeichen einer sehr guten Passivierungswirkung. Diese wurde durch die Flash-Behandlung deutlich überschritten. Etwa 2 ms sind ausreichend um eine theoretische Effizienz von 26 % für eine PERC-Solarzelle zu erreichen [12]. In Abbildung 3 rechts sind Röntgendiffraktogramme von TiO₂-Schichten dargestellt, die zum einen mit einer Standard-

120 °C Vorheizung, 10 Blitze, 40 mJ/cm²
2 ms Pulsdauer, beidseitig

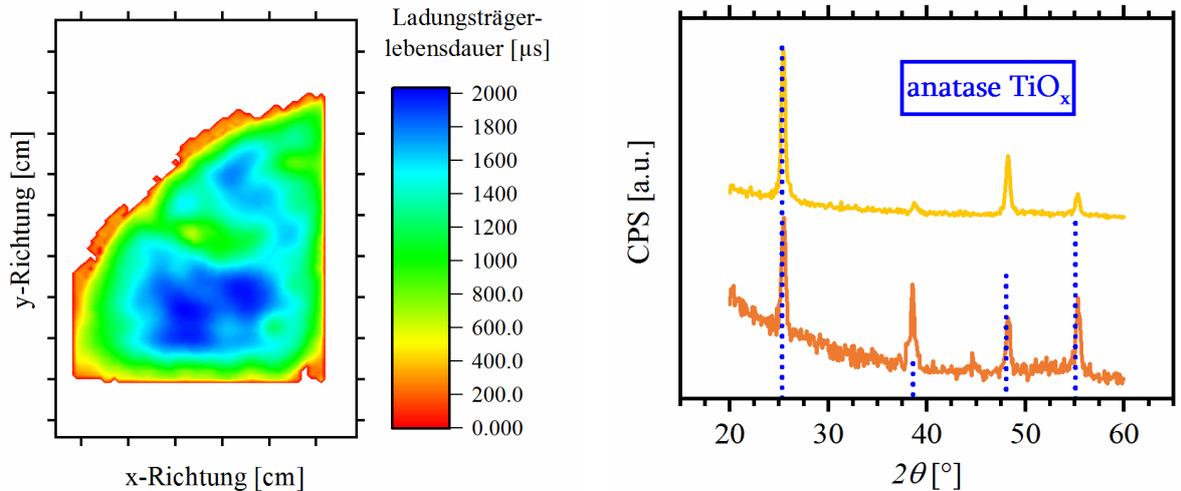


Abbildung 3: (links) graphische Darstellung der Lebensdauer der Minoritätsladungsträger als Verteilung über ein Probenstück

Formiergastemperatur in einem gewöhnlichen Ofen bei 350 °C (rot) und zum anderen mit einer Flash-Behandlung bei 220 °C Substrattemperatur prozessiert wurden. In beiden Fällen ist zu erkennen, dass eine Kristallisation in die anatase Phasen des TiO₂ stattgefunden hat. Dies ist nach bereits am NaMLab erfolgten Untersuchungen [13] die Voraussetzung für die Ausbildung eines leitfähigen TiO₂. Somit ist mit den beschränkten Mitteln zumindest eine prinzipielle Realisierung von passivierenden Kontaktschichten mittels FLA demonstriert worden. Weiterführende Prozessentwicklung ist in AP 2.2 beschrieben.

Im Dezember des Jahres 2019 stand die zu entwickelnde Blitzlichtsinteranlage zur Verfügung und der prinzipielle Nachweis für die mögliche Erzeugung von Nanolaminaten bei niedriger Temperatur konnte erbracht werden (Details sind in AP 2.2 beschrieben). Demzufolge wurde der Meilenstein M1 zu diesem Zeitpunkt erreicht und das Arbeitspaket abgeschlossen.

Zusammenarbeit

Die von der NaMLab gGmbH hergestellten Al₂O₃-Schichten und TiO_x-Schichten auf Silizium wurden von der Solayer GmbH nach dem gemeinsam abgesprochenen Experimentierplan thermisch behandelt. Anschließend wurden die Proben der NaMLab gGmbH wieder zur Verfügung gestellt, dort analysiert und ausgewertet. Die gewonnenen Ergebnisse und Erkenntnisse wurden der Solayer GmbH mitgeteilt.

2.2 Phase 2: Materialentwicklung

AP 2.1 Entwicklung dielektrischer Nanolamine

Ziele

- Nanolamine mit guter Passivierung (Lebensdauer > 125 μ s) und ausreichender Leitfähigkeit für Solarzellenelektroden (Spannungsabfall von $U=10\text{mV}$ bei $J=40\text{ mA/cm}^2$)
- Transportmodell für Leitfähigkeit der Nanolamine

Deliverables und Meilensteine

M2: Materialentwicklung für leitfähige und passivierende Nanolamine abgeschlossen

Fälligkeit: Oktober 2018

Ergebnisse

Im Projektantrag wurde beschrieben, dass zur Herstellung einer leitfähigen Passivierung bzw. von passivierenden Kontakten ein Ansatz verfolgt wird, der aus einem Nanolaminatsystem besteht. Hierfür wird an der Grenzfläche zum Si ein sehr dünnes, passivierendes Dielektrikum als Tunnelschicht in Kombination mit einem transparenten, leitfähigen Oxid eingesetzt. Als passivierende Tunnelschicht wurden im Rahmen des Projektes in Absprache mit den Projektpartnern Al_2O_3 und Si_3N_4 für den Einsatz auf der Rückseite und Vorderseite eine Solarzelle (PERC, p-body) untersucht. Zur Ableitung des Stromes wurden transparentes TiO_2 und NiO entwickelt. Um die Ergebnisse übersichtlich darzustellen wird zunächst die Entwicklung der Einzelkomponenten und im Anschluss deren Kombination dargestellt.

Leitfähiges TiO_x

Aus der Literatur ist bekannt, dass die Leitfähigkeit von TiO_x sowohl durch die Erzeugung von Sauerstoffvakanzan [14] als auch durch die Dotierung mit Tantal erhöht wird [15]. Beide Ansätze wurden im Rahmen dieses Projektes verfolgt. Bzgl. der Erzeugung von Sauerstoffvakanzan wurde eine Entwicklung und Optimierung des Abscheidungsprozesses und der thermischen Nachbehandlung der Schichten durchgeführt. Die Abscheidung des TiO_x wurde durch reaktives DC-Sputtern eines Ti-Targets in einer Sauerstoffatmosphäre erzeugt. Hierbei stellte es sich heraus, dass die Leitfähigkeit bei gleichzeitiger Transparenz am höchsten war, wenn das Target während des Sputtern im oxidischen Modus jedoch nahe an der Grenze zum metallischen Modus betrieben wird. Ein niedriger Prozessdruck von mittleren 10^{-3} mbar ist gegenüber höheren Drücken zu bevorzugen. Die Verwendung eines Substratplasmas während der Abscheidung führte zu keinem Erfolg und wurde daher nicht weiter verfolgt. Bzgl. der thermischen Nachbehandlung stellte sich heraus, dass das Erzeugen der anastasen Phase des TiO_2 ab einer Temperatur von 350°C einsetzt und zu einer deutlichen Erhöhung der Leitfähigkeit führt. Eine Formiergas($\text{N}_2 + \text{H}_2$)-Atmosphäre erwies sich als vorteilhaft.

Der wesentlichen Fortschritt und das Erreichen der Projektziele bzgl. der Leitfähigkeit wurden durch den Einsatz einer Dotierung mit Ta und einer metallischen Ti-Zwischenschicht erreicht.

Ti-Zwischenschicht

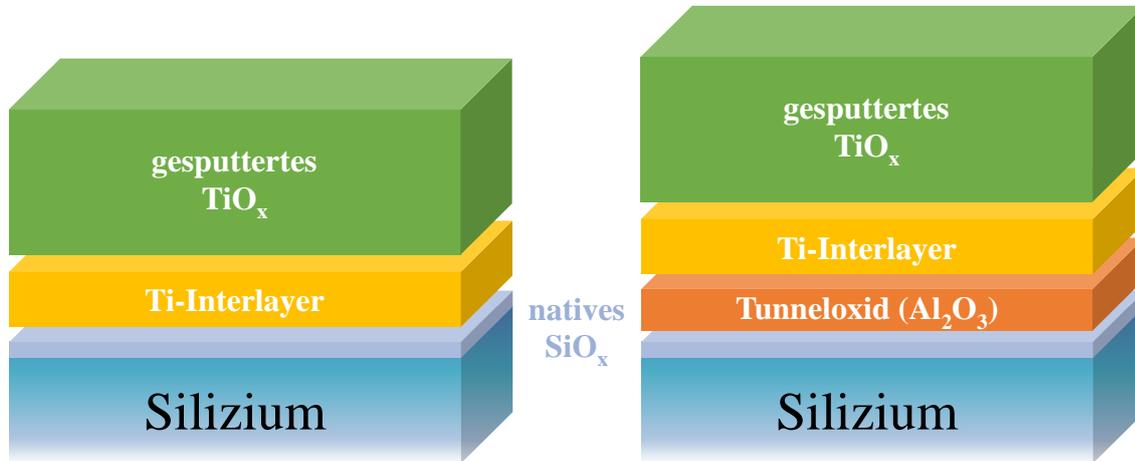


Abbildung 4: Schematisch Darstellung eines Stapelaufbaus für passivierende Kontakte mit Ti-Zwischenschicht.

Die Zwischenschicht bestehend aus metallischem Ti wurde an der Grenze zwischen TiO_x und der passivierenden Tunnelbarriere oder dem Si-Substrat (siehe Schema in Abbildung 4). Die Untersuchung des Stapelwiderstandes von 50 nm dickem TiO_x auf Si zeigte, dass das native Oxid des Si einen substantziellen Beitrag zum Gesamtwiderstand lieferte. Die Entfernung des nativen Oxides mittels einer nasschemischen Ätzung mit verdünnter Flußsäure vor der Abscheidung führte zu keiner Verbesserung, da ein SiO_x während des Sputtersprozesses bzw. der thermischen Nachbehandlung erneut an der Grenzfläche von TiO_x zu Si entstand (verifiziert mit TEM-Aufnahmen).

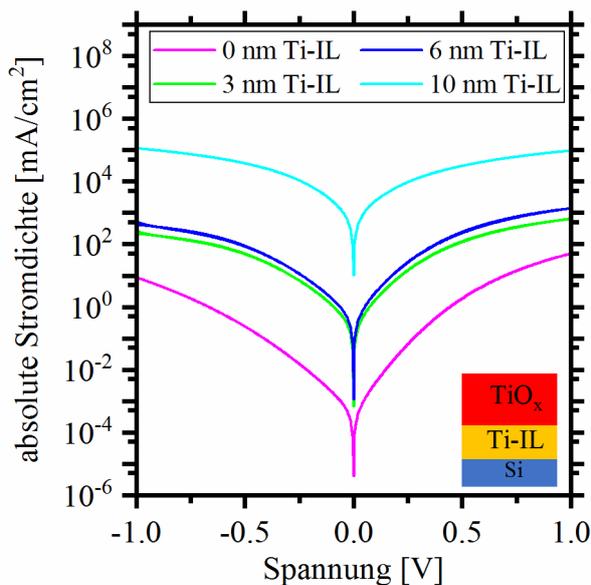


Abbildung 5: Vergleich des Stapelwiderstands von native Oxid und einer 50 nm TiO_x-Schicht auf Si-Substrat mit Ti-Zwischenschicht nach der thermischen Behandlung.

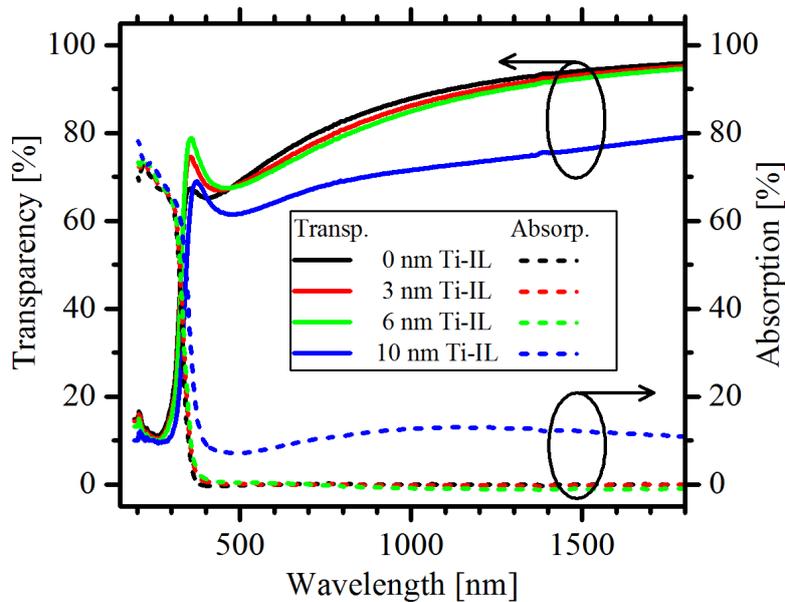


Abbildung 6: Transparenz (durchgezogen) und Absorption (gestrichelt) für TiO_x Schichten der Dicke von 46 nm mit Ti-Zwischenschichten von 0 bis 10 nm.

Dies sollte durch eine metallische Ti-Zwischenschicht verhindert werden. Die Wirkung der Zwischenschicht entfaltete sich während der Formiergasbehandlung des TiO_x nach der Abscheidung. Es konnte unter Zuhilfenahme von XPS-Tiefenprofilen überprüft werden, dass die metallische Ti-Schicht während des Temperprozesses oxidiert und keine metallischen Ti-Komponenten zurückbleiben. An Hand von Widerstandsmessungen (siehe Abbildung 5) konnte verifiziert werden, dass das native Oxid des Si-Substrates nach der Temperung dünner ist und demzufolge vom metallischen Ti reduziert wird. Dies ist eine direkte Schlussfolgerung aus dem Umstand, dass getemperte TiO_x Schichten mit Ti-Zwischenschichten einen geringeren Stapelwiderstand aufweisen als das reine native Oxid. Zusätzlich wird vermutet, dass das gesputterte TiO_x durch das Ti ebenfalls reduziert wird und so die Anzahl der Sauerstoffvakancen erhöht wird, wodurch die Leitfähigkeit des TiO_x steigt. Wichtig zu beachten ist hierbei, dass durch eine Erhöhung der Sauerstoffvakancen ab einen gewissen Wert eine nicht mehr zu vernachlässigende Absorption des sichtbaren Lichts einsetzt. Dies wurde in Zusammenarbeit mit der Solayer GmbH anhand von Transmissions-Messungen überprüft (siehe Abbildung 6). Es wird deutlich, dass bis zu einer Schichtdicke von 6 nm der Ti-Zwischenschicht die Absorption nur minimal an der Grenze zum UV-Bereich im Vergleich zu TiO_x ohne Ti-Zwischenschicht ansteigt. Für größere Schichtdicken wie z.B. 10 nm ist die Absorption bereits auf 10% angestiegen. Das wäre für eine Anwendung als transparente Elektrode nicht mehr zu tolerieren.

Ti-Dotierung mittels Nb und Ta

Wie bereits eingangs erwähnt, ist aus der Literatur bekannt, dass die Dotierung von TiO_x die Leitfähigkeit von TiO_x-Schichten erhöhen kann. Mögliche Kandidaten wie z.B. Ta und Nb besitzen ein zusätzliches Außenelektron im Vergleich Ti (Ta⁺⁵, Nb⁺⁵ und Ti⁺⁴). In einer 4-valenten-Bindung mit Sauerstoff, können Ta und Nb ein Elektron an das Leitungsband abgeben und so signifikant die Leitfähigkeit erhöhen. In diesem Projekt wurden sowohl Nb als auch Ta als Dotant eingesetzt. Die Dotierung erfolgte über

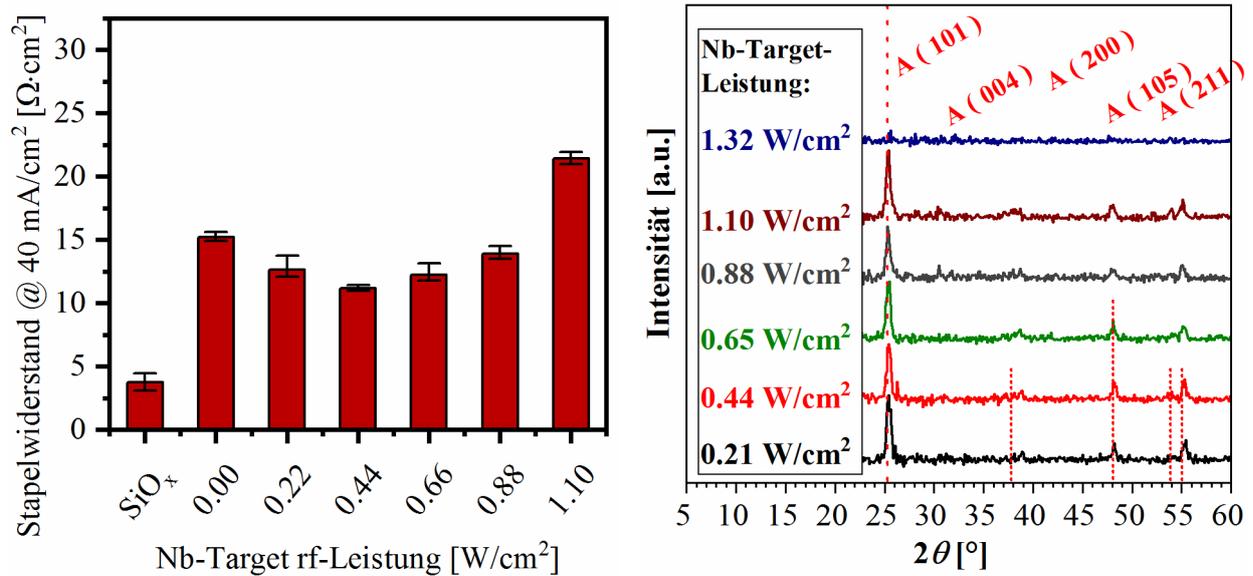


Abbildung 7 – links: Schichtstapelwiderstand von p-Si/natürlichem SiO_x/TiO_x in Abhängigkeit der Sputter-Leistung des Dotier-Targets, rechts: XRD-Messungen bei streifendem Einfall (GIXRD) für verschiedenen Sputter-Leistungen, die gestrichelten roten Linien zeigen mögliche Peaks für anastases TiO_x.

einen Ko-Sputterprozess mit Hilfe eines zweiten Targets (Ta- bzw. Nb-Target). Über die RF-Leistung am zweiten Target ließ sich das Dotierlevel einstellen. Der prinzipielle Einfluss des Nb ist dem des Ta sehr ähnlich (am Beispiel Nb in Abbildung 7 gezeigt). Mit steigender Dotierkonzentration (steigende Leistung) sinkt der Stapelwiderstand auf ein Minimum bei ca. 0,44 W/cm² RF-Leistung. Für höhere Leistungen steigt der Schichtstapelwiderstand. Es ist anzunehmen, dass bei diesen Prozessbedingungen der Anteil des Dotanden so hoch ist, dass ein deutlicher Einfluss auf das Kristallisationsverhalten stattfindet. Dies mündet darin, dass ab 1,32 W/cm² RF-Leistung ein Ausbilden der anastasen Phase des TiO_x unterbunden ist. Die nicht gezeigte Grafik für Ta weist ein völlig analoges Verhalten auf. Insgesamt lässt sich festhalten, dass die minimal erreichten Stapelwiderstände für Ta-Dotierung und Nb-Dotierung innerhalb der Fehlertoleranzen identisch sind. Auch hier zeigt sich, dass das Oxid des Si-Substrates einen nicht zu vernachlässigenden Beitrag zum Stapelwiderstand liefert. Das wiederum bedeutet, dass die Entwicklung einer dünnen Tunnelbarriere am Interface zum Si-Substrat zentral ist. Die Experimente hierzu sind im nächsten Abschnitt beschrieben. Da zum keinem Zeitpunkt ein Vorteil des Nb gegenüber dem Ta bestand, wurde aufgrund der umfangreicheren Prozessenerfahrung die Ta-Dotierung weiterfolgt.

Die Experimente zur Leitfähigkeitserhöhung durch Dotierung und Ti-Zwischenschicht wurden zusammen geführt und sind in Abbildung 8 dargestellt. Der Stapelwiderstand eines Si/SiO_x/Ti-IL/TiO_x-Schichtstapels ist in Abhängigkeit von der RF-Leistung am Ta-Target für die Dotierung von TiO_x aufgetragen. Ohne Ti-Zwischenschicht sinkt der Stapelwiderstand durch die Dotierung mit Ta von 27 Ωcm² leicht auf 22 Ωcm². Jedoch besitzt auch das native SiO_x einen Widerstand von etwa 9 Ωcm² unter gleichen Messbedingungen. Das entspricht etwa 40 % des minimal gemessenen Widerstands ohne Ti-Zwischenschicht. Daher wurde eine 6 nm dicke metallische Ti-Schicht zwischen dem SiO_x und dem Ta:TiO_x abgeschieden. Ohne eine Maskierung durch das native Oxid des Si wird deutlich, dass eine Dotierung mit Ta den Stapelwiderstand um mehr als eine Größenordnung verringert. Der Stapelwiderstand erreicht 0,35 Ωcm² und liegt damit nur knapp oberhalb des Projektzieles.

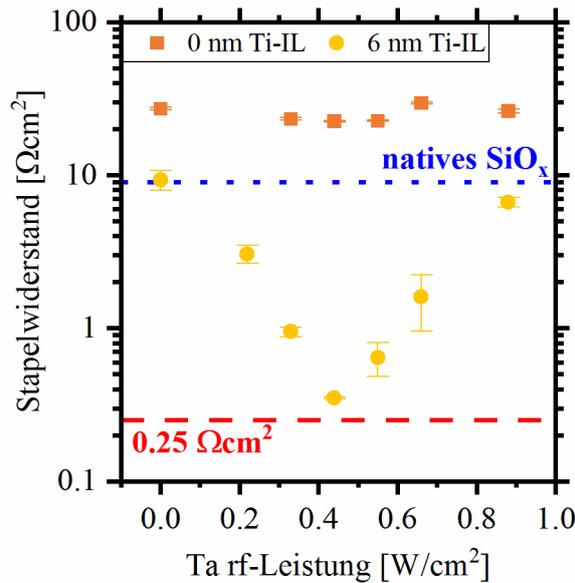


Abbildung 8: Stapelwiderstand eines Si/SiO_x/Ti-IL/ TiO_x(50 nm)-Schichtstapels abhängig von der RF-Leistung am Ta-Target für die Dotierung von TiO_x. Es wurden Proben ohne und mit 6 nm Ti-Zwischenschicht verwendet. Die blaue gepunktete Linie zeigt den Widerstand für natives SiO_x und die rote gestrichelte Linie zeigt das Projektziel.

Verständnis der Transportmechanismen: n-leitendes TiO_x

Von anderen Studien ist bekannt, dass TiO_x ein n-leitendes Verhalten zeigt [16], [17]. In Abbildung 9 ist eine I-V Kennlinie des am NaMLab hergestellten TiO_x dargestellt. Die I-V-Kennlinie des TiO_x ohne Beleuchtung deckt sich in guter Näherung mit dem Kurvenverlauf einer idealen Dioden mit parallel geschaltetem Widerstand nach der Formel:

$$J = J_{Diode} + J_{parallel} = J_0 \cdot \left(e^{\frac{qU}{nkT}} - 1 \right) + \frac{U}{R_{parallel}}$$

In Durchlassrichtung weichen die beiden Kurvenverläufe ab. Dies liegt vermutlich am Widerstand des TiO_x. Dieser Widerstand würde als serieller Widerstand in das Ersatzschaltbild bzw. in die Formel eingehen. Ein serieller Widerstand verändert die oben genannte Formel in eine implizite Gleichung. Zudem ist dieser serielle Widerstand vermutlich nicht linear abhängig von der Spannung. Deshalb wurde der serielle Widerstand nicht in den Gleichungen beachtet.

Zusätzlich zu den I-V-Messungen ohne Beleuchtung wurde das TiO_x im beleuchteten Zustand gemessen. Diese ergaben einen deutlichen Anstieg des Stromes in Sperrrichtung. Der Anstieg in Sperrrichtung ist typisch für eine Diodenstruktur. Dies zeigt, dass TiO_x n-leitend ist.

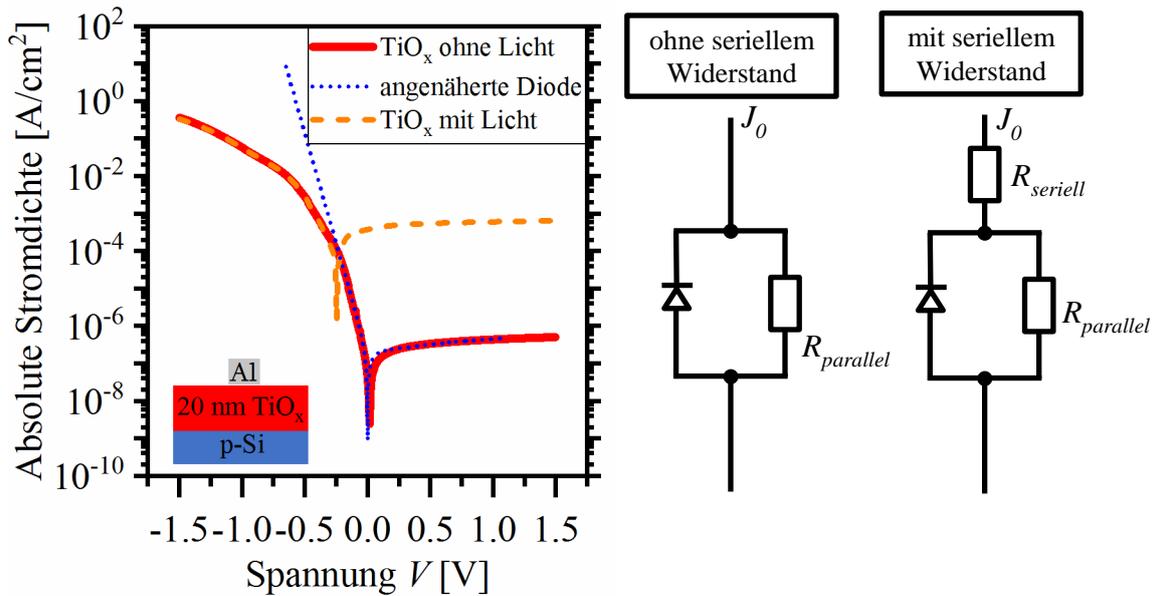


Abbildung 9: Links: I-V-Kennlinie einer 20 nm TiO_x-Schicht auf p-dotiertem Silizium mit Al-Kontakt. Der Schichtstapel ist schematisch im Bild dargestellt. Die Probe wurde jeweils mit und ohne Beleuchtung gemessen. Rechts: Ersatzschaltbild für eine Diode mit parallelen Parallelwiderstand nach und mit parallelem und seriellen Widerstand.

Leitfähiges NiO_x

Als ein weiteres transparentes, leitfähiges Oxid wurde NiO untersucht. NiO ist interessant als Rückseitenkontakt für p-body Si-Solarzellen, da es laut Literatur [18], [19] eine nahezu barrierefreie Bandkantenanpassung zum Valenzband des Si besitzt und so als Löcherleiter geeignet ist. Dünne NiO-Schichten wurden mittels thermischen Verdampfens aus NiO-Pulver abgeschieden. Diese Schichten weisen bereits direkt nach der Abscheidung eine kubische NiO-Phase auf. Eine thermische Nachbehandlung in O₂-, Ar-, Formiergas-Atmosphäre bzw. Vakuum erhöhte die Kristallinität. Wobei zu beachten ist, dass bereits Temperaturen von 250°C in einer Formiergasatmosphäre dazu führen, NiO zu metallisches Ni zu reduzieren. Prinzipiell zeigte die elektrische Charakterisierung, dass die NiO-Schichten bzgl. ihrer Leitfähigkeit nach mehreren Tagen degradieren. Dieser Umstand erhöht die Komplexität der Auswertung und ist für den Anwendungsfall kontraproduktiv. Maßnahmen, um das NiO mit Schutzschichten aus PMMA oder SU-8 zu passivieren, blieben erfolglos. Es stellte sich heraus, dass der vielversprechendste Ansatz die Degradation zu reduzieren eine thermische Behandlung in O₂ bei Temperaturen größer gleich 200°C ist. Des Weiteren zeigte sich, dass von den verschiedenen Atmosphären, die für die thermische Nachbehandlung getestet wurden, die O₂-Behandlung zur höchsten Leitfähigkeit führt. Das bestätigt die Erkenntnisse aus der Literatur [20]. Insbesondere ein Überschuss an Sauerstoff soll zu einer Erhöhung der p-Leitfähigkeit führen. In Abbildung 10 ist zu erkennen, dass eine O₂-Temperung des NiO bei 200°C zu einem Minimum von ca. 8 mV Spannungsabfall bei 40 mA/cm² Stromfluss führt. Damit erfüllt es das Projektziel von max. 10 mV. Als ein Vorgriff auf die weiter unten gezeigten Ergebnisse der Entwicklung des Doppellagensystems mit ultradünner Passivierung ist nachfolgend noch zusätzlich NiO in Kombination mit 0,5 nm Al₂O₃ dargestellt. Es wurde ein Spannungsabfall von 85 mV gemessen, was der niedrigste gemessene Wert für ein Doppellagensystem in diesem Projekt ist.

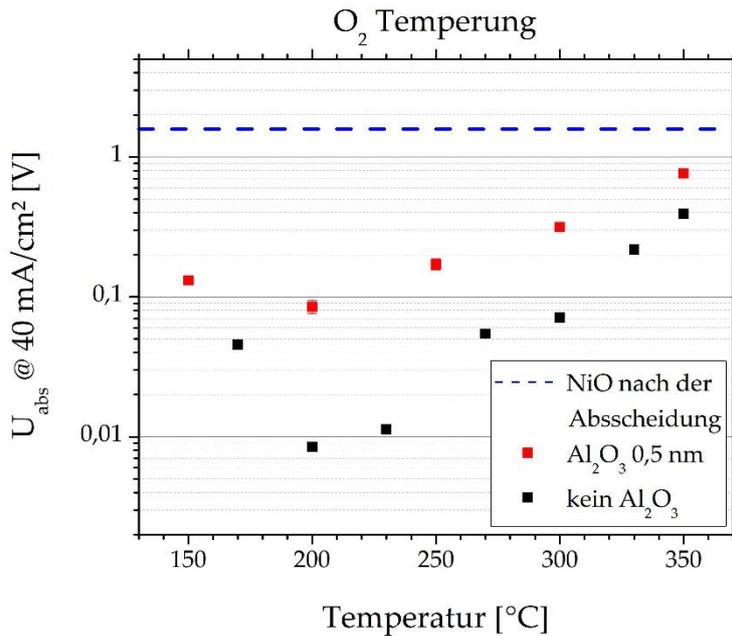


Abbildung 10: Thermische O₂-Nachbehandlung von NiO-Schichten führt zu unterschiedlichen Spannungsabfällen am Elektrodenstapel abhängig von der Temperatur. Blau dargestellt ist die Referenz von unbehandeltem NiO, schwarz ist reines NiO auf Si und rot ist NiO mit einer 0,5 nm Al₂O₃-Tunnelbarriere dargestellt.

Ultra dünne Al₂O₃-Tunnelschicht

In den vorherigen Abschnitten wurde bereits gezeigt, dass selbst das dünne native Oxid des Si einen nicht zu vernachlässigenden Spannungsabfall verursacht. Daher ist es quasi selbst erklärend, dass die passivierende Tunnelschicht des finalen Nanolaminat ebenso sehr dünn sein muss. Hierfür wurde zunächst eine passende nasschemische Behandlung der Si-Substrate entwickelt. Es zeigte sich, dass ein einfaches Entfernen des nativen Oxides mit Flusssäure nicht ausreicht, da in den nachfolgenden Schritten (ALD, Sputtern, thermische Behandlung) SiO_x unkontrolliert an der Si-Oberfläche entsteht. Der wesentliche Punkt ist die Erzeugung eines dünnen und stabilen SiO₂ an der Oberfläche des Si. Hierfür wurde das native Oxid mit verdünnter Flusssäure entfernt und ein sogenanntes chemisches Oxid mit einer oxidierenden Säure aufgewachsen. Um die Qualität des chemischen Oxides zu beurteilen, wurden nach der nasschemischen Behandlung mittels ALD 12 nm Al₂O₃ als Referenz aufgebracht und die Passivierungswirkung mit MDP verifiziert. In Abbildung 11 sind die Ergebnisse mehrere verschiedener oxidierender Medien bzgl. der erreichten SiO₂-Schichtdicke und der Passivierungswirkung dargestellt. Es stellte sich heraus, dass eine 0,1 %-ige Salzsäure sowohl das dünnste SiO₂ erzeugt als auch die beste Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit. Eine Experimentreihe mit unterschiedlicher Ätzdauer zeigte, dass die Oxidation ein selbstlimitierender Prozess ist, der bereits nach 5 min keine nennenswerte Änderung in der Schichtdicke erzeugt. Daher wurden die Ätzung mit verdünnter Flusssäure und die anschließende Oxidation in 0,1 %-iger Salzsäure als nasschemische Standardbehandlung der Si-Oberfläche etabliert.

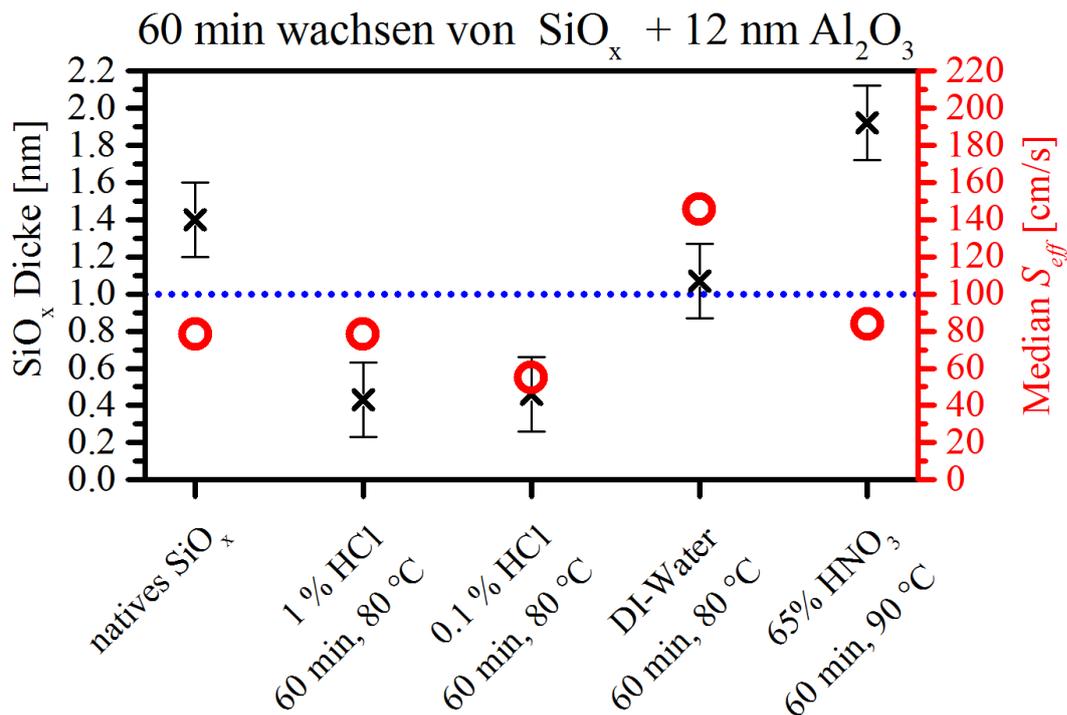


Abbildung 11: Vergleich mehrerer verschiedener nasschemischer Oxidationsrezepte mit Bezug auf die realisierte Schichtdicke (linke Achse, schwarze Kreuze) und der Passivierungswirkung in Form der Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit (rechte Achse, rote Kreise). Die blau gestrichelte Linie markiert jeweils die maximal tolerierbare Schichtdicke bzw. Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit.

Um den Spannungsabfall an der Al_2O_3 -Tunnelschicht zu reduzieren, wurden mittels ALD Al_2O_3 -Schichten $< 2 \text{ nm}$ abgeschieden. Dies führte zu einem dramatischen Einbruch der Passivierungswirkung. Es stellt sich heraus, dass dies der anspruchsvollste Teil der Projektaufgaben der NaMLab gGmbH ist. Laut Literatur kann eine geeignete Hochtemperaturbehandlung von Al_2O_3 -Schichten mit dicken $< 1 \text{ nm}$ zu einer sehr guten Passivierung verhelfen. Allerdings wurde ebenso in der Literatur gezeigt, dass die thermische Behandlung der Floatzone-Si-Substrate bei hohen Temperaturen die Bulklebensdauer degradiert. Die deutlich verringerte Bulklebensdauer ($< 10 \mu\text{s}$) führt während der Lebensdauerermessung mittels MDP (Microwave Detected Photoconductivity) zu einer Maskierung der tatsächlichen Passivierungseigenschaften der Oberfläche. Diese zusätzliche Entwicklungsarbeit führte zu erheblichen Verzögerungen in AP 2.1. Um dem Effekt der Bulkdegradation von Si-Floatzone-Wafern entgegen zu wirken, wurden thermische Vorbehandlungen der Floatzone-Substrate durchgeführt und durch Referenzmessungen ausgewertet. Das beinhaltete eine thermische Oxidation der unbehandelten Wafer in einem Temperaturbereich zwischen 500°C bis 1100°C für unterschiedliche Prozesszeiten. Danach wurde die oben beschriebene nasschemische Standardbehandlung angewendet. Um die Ladungsträgerlebensdauer im Bulk-Si bewerten zu können wurde ein 15 nm dickes Al_2O_3 als Referenz aufgebracht und ausgewertet. In Abbildung 12 links ist ein Beispiel einer solchen Referenzmessung dargestellt. Hier wurde die Oxidation bei 1000°C für unterschiedliche Prozessdauern durchgeführt. Es zeigt sich, dass mit längere Prozesszeit die Lebensdauer abnimmt. Der absolute Wert der Lebensdauer liegt bei $200 \mu\text{s}$ und darunter. Das ist deutlich unter dem Referenzwert von $15 \text{ nm Al}_2\text{O}_3$ ($1,8 \text{ ms}$). Daher limitiert das Bulk-Si die Lebensdauer. Als optimaler Vorbehandlungsprozess wurde eine Oxidation bei 850°C für 30 min ermittelt. Die Referenzmessung ergab hierfür eine Lebensdauer von $0,82 \text{ ms}$.

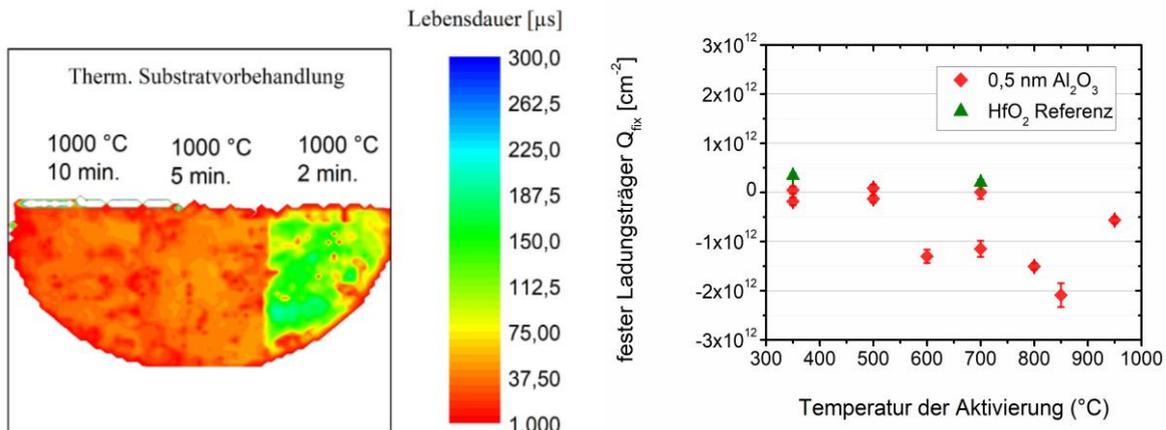


Abbildung 12: Links: Beispiel einer Lebensdauer-Map an 15 nm Referenz-Al₂O₃ zur Bewertung der Bulk-Lebensdauer. Gezeigt sind die Ergebnisse einer Vorbehandlung bei 1000°C für verschiedene Prozessdauern. **Rechts:** Flächendichte der festen Ladungsträger von untradünnem Al₂O₃ (ca. 0,5 nm) in Abhängigkeit der Temperatur des Aktivierungsschrittes.

Die optimierte Vorbehandlung wurde genutzt, um die Passivierungseigenschaften von ultradünnem Al₂O₃ als Tunnelbarriere zu untersuchen. Wie eingangs erwähnt sind hierfür Hochtemperaturschritte nötig. In Abbildung 12 rechts sind verschiedene thermische Behandlungen von ca. 0,5 nm Al₂O₃ in einer Formiergasatmosphäre (90% N₂, 10% H₂) für verschiedene Temperaturen dargestellt. Ausgewertet wurde hierbei die Anzahl der festen Ladungsträger pro Fläche an der Grenze von Al₂O₃ zum chemisch hergestellten SiO₂. Diese Ladungsträger sind ein Maß für die sogenannte „Feldeffektpassivierung“ des Al₂O₃. Ab einer Temperatur von 600°C sind die gewünschten negativen festen Ladungen des Al₂O₃ aktiviert. Diese entsprechen dem Wert der 15 nm Referenz-Al₂O₃. Das bedeutet die Feldeffektpassivierung konnte wie in der Literatur berichtet mittels Tunnelbarriere (Al₂O₃ < 1 nm) hergestellt werden. Um eine gute Oberflächenpassivierung zu erreichen, muss zusätzlich eine chemische Passivierung etabliert werden. Das bedeutet eine Absättigung von freien Bindungen an der Grenzfläche mit Wasserstoff.

Si_xN_y-Tunnelbarriere

Um die Oberfläche des n-dotierten Emitters auf der Vorderseite von PERC-Zellen zu passivieren, wird in der industriellen Anwendung mit Wasserstoff dotiertes Si_xN_y eingesetzt. Dieses H:Si_xN_y besitzt positive feste Ladungen und sorgt so für die passende Feldeffektpassivierung an einer n-Si-Oberfläche. Das NaMLab entwickelte ein H:Si_xN_y, welches per Plasmaunterstützter Chemischer Gasphasenabscheidung (PECVD) erzeugt wurde. In Abbildung 13 ist die Lebensdauer von H:Si_xN_y für verschiedene Prozesse und Schichtdicken dargestellt. Prinzipiell können ähnliche Lebensdauer auf n-Si erreicht werden wie sie mit Al₂O₃ auf p-Si möglich sind. Auch hier zeigt sich ähnlich zum Al₂O₃, dass mit abnehmender Schichtdicke die Passivierungswirkung nachlässt. Besonders im Bereich unter 1 nm werden Lebensdauern erreicht die nicht für einen Anwendung geeignet sind. Das heißt, dass eine ähnliche Entwicklungsarbeit wie für Al₂O₃ notwendig ist. Allerdings war es aufgrund der bereits Erwähnten anderen Verzögerungen im Projekt nicht möglich diese Entwicklungsarbeit im Projekt abzubilden. Aufgrund des bereits erreichten Entwicklungsstandes wurde der Fokus auf Al₂O₃ gelegt.

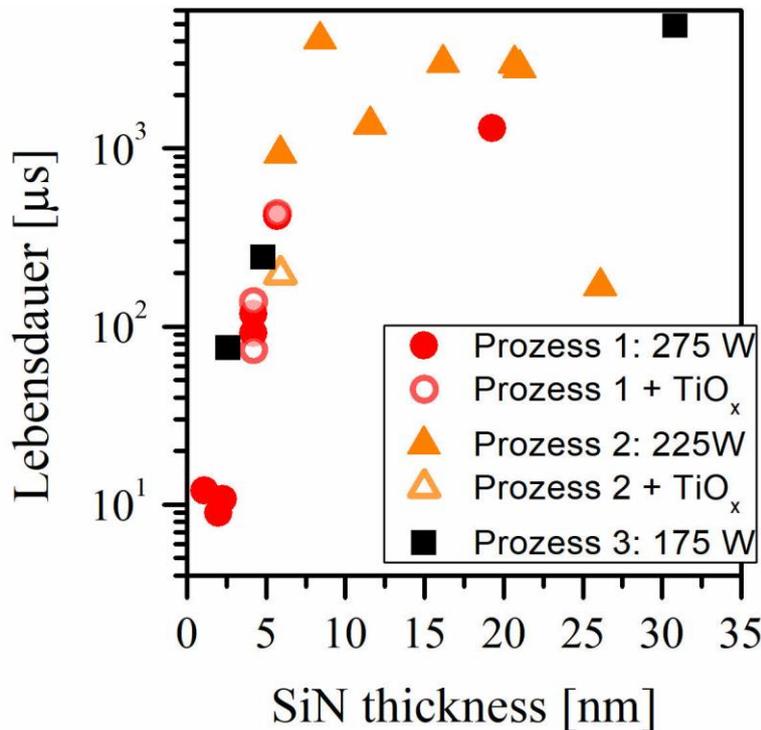


Abbildung 13: Ladungsträgerlebensdauer in Abhängigkeit von der H:Si_xN_y-Schichtdicke für verschiedene PECVD-Prozesse.

Doppelschichtstapel als leitfähiger passivierender vollflächiger Kontakt

In diesem Abschnitt wird das eigentliche Ziel des Projektes vollflächige, passivierende Kontaktstapel beschrieben. Diese setzen sich aus den oben beschriebenen Einzelschichten zu Nanolaminaten zusammen. Wenn in diesem Abschnitt über einen Frontseiten- oder Rückseitenkontakt gesprochen wird, dann bezieht sich dies auf die am weitesten verbreitete PERC-Technologie unter Verwendung eines sogenannten p-Bo-dys [7]. Falls dies nicht der Fall ist, wird es gesondert erwähnt.

Frontseitenkontakt

Für die Extraktion von Elektronen aus der n-leitenden Emitterschicht der Solarzelle ist ein n-leitender passivierender Kontakt notwendig. Wie oben beschrieben wurde hierfür TiO_x untersucht. Klassischerweise würde man ihn mit einer H:Si_xN_y kombinieren, um die Feldeffektpassivierung der positiven, festen Ladungen zu nutzen. Wie bereits beschrieben, konnte die Entwicklung einer ultradünnen H:Si_xN_y im Projekt aufgrund des erhöhten Zeitaufwandes nicht abgebildet werden. Daher wurde das n-leitende TiO_x mit Al₂O₃ kombiniert. Hierbei entsteht ein Konflikt, da Al₂O₃ typischerweise negative fest Ladungen besitzt [21], [22], welche die zu extrahierenden Elektronen abschirmen und so die Effizienz der Solarzellen senken würden. Dieser Konflikt löst sich auf, wenn

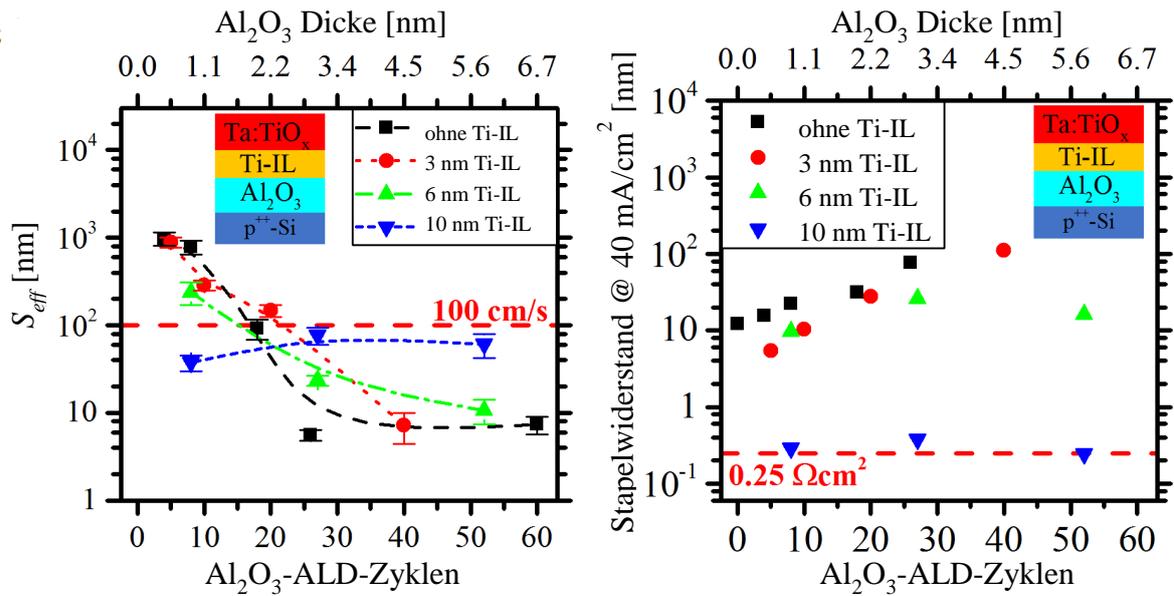


Abbildung 14: Der gemessene Schichtstapel ist in beiden Diagrammen schematisch dargestellt. Links: Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit S_{eff} abhängig von der Anzahl der Al_2O_3 -ALD-Zyklen für verschiedene Ti-IL, die rote gestrichelte Linie zeigt das Projektziel von 100 cm/s , die anderen Linien dienen der optischen Orientierung. Recht: Schichtstapelwiderstand abhängig von der Anzahl der Al_2O_3 -ALD-Zyklen für verschiedene Ti-IL gemessen bei 40 mA/cm^2 . Die rote gestrichelte Linie zeigt das Projektziel von $0,25 \Omega\text{cm}^2$. Der gemessene Schichtstapel ist in beiden Diagrammen schematisch dargestellt.

Al_2O_3 -Schichten mit einer Dicke unter 1 nm verwendet werden und gleichzeitig die thermische Behandlung der zur Aktivierung der Passivierung auf 500°C und weniger begrenzt wird. Dann sind vernachlässigbar wenig negative feste Ladungsträger vorhanden (siehe Abbildung 12) und die Elektronen werden nicht mehr abgeschirmt. Daher wurden hier die optimierten Schichten aus Ta dotiertem TiO_x inklusive der Ti-Zwischenschichten mit der optimierten Tunnelbarriere aus Al_2O_3 zusammengeführt und bzgl. des Stapelwiderstandes, der Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit (ORG) und der Absorption untersucht. Abbildung 14 zeigt die erreichten ORG und den Schichtstapelwiderstand in Abhängigkeit verschiedener Al_2O_3 -Schichtdicken in Kombination mit Ti-IL und Ta:TiO_x. Für alle Ti-IL Schichtdicken ist die ORG kleiner als 100 cm/s ab mindestens 2 nm Al_2O_3 -Schichtdicke. Der Stapelwiderstand ist für 0 bis 6 nm Ti-IL in etwa gleich und steigt mit steigender Al_2O_3 -Schichtdicke von 8 auf bis zu $100 \Omega\text{cm}^2$ an. Offensichtlich findet die weiter oben beschriebene Reduktion des nativen SiO_2 am Si-Substrat nicht statt. Für 10 nm Ti-IL fällt der Schichtstapelwiderstand stark auf das Projektziel von etwa $0,25 \Omega\text{cm}^2$ und ist konstant über die gesamte untersuchte Al_2O_3 -Schichtdicke. Diese Schichtdicke ist ausreichend, um die erwünschte Reduktion bzw. Unterdrückung des nativen Oxides an der Grenzfläche Si- Al_2O_3 zu erreichen. Die ORG verhält sich ähnlich und erfüllt für alle Proben mit 10 nm Ti-Zwischenschicht das Projektziel von 100 cm/s . Wie bereits erwähnt ist für einen vollflächigen Kontakt für Solarzellen neben der Passivierung und der Leitfähigkeit auch die Absorption besonders wichtig. Deshalb wurde diese ebenfalls für 6 bzw. 10 nm Ti-IL am Nanolaminatstapel untersucht. Diese Schichten sollten die vermeintlich höchsten Absorptionen aufweisen (siehe Abbildung 15). Die Absorption ist für den gesamten Wellenlängenbereich über 300 nm bei etwa 5% für 6 nm Ti-IL. Diese Absorption ist vergleichbar mit anderen leitfähigen Oxiden [23], [24]. Die dickere 10 nm Ti-IL erhöht die Absorption deutlich auf 20 bis 38% . Diese Absorption ist jedoch deutlich zu hoch für

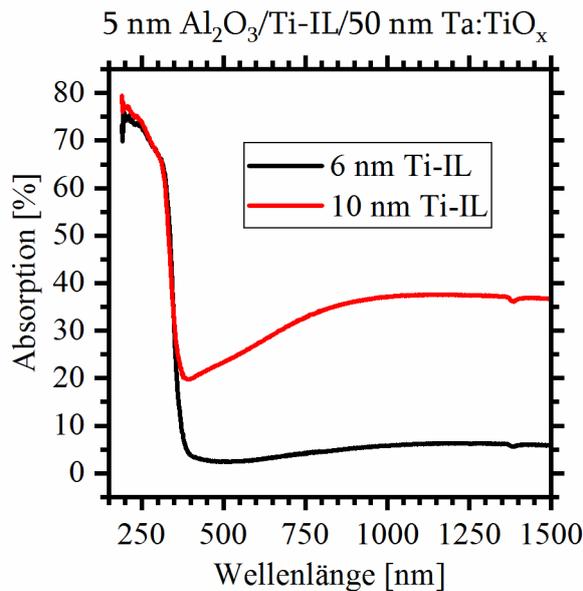


Abbildung 15: Absorption in Abhängigkeit der Wellenlänge des einfallenden Lichtes für einen Schichtstapel aus 5 nm Al₂O₃/Ti-IL/50 nm Ta:TiO_x für 6 bzw. 10 nm Ti-IL

die Anwendung als vollflächiger Frontkontakt für eine Solarzelle. Jedoch ist die Anwendung als vollflächiger Rückseitenkontakt für eine n-body-Solarzelle denkbar. Da zum einen die Absorption an der Rückseite weniger wichtig ist, zum anderen sind die Parameter für eine gute Passivierung (ORG < 100 cm/s) und Spannungsabfall von maximal 10 mV erfüllt sind.

Rückseitenkontakt

Für die Extraktion von Löchern aus dem p-Body der Solarzelle ist ein p-leitender passivierender Kontakt notwendig. Hierfür wurde wie beschrieben NiO in diesem Projekt

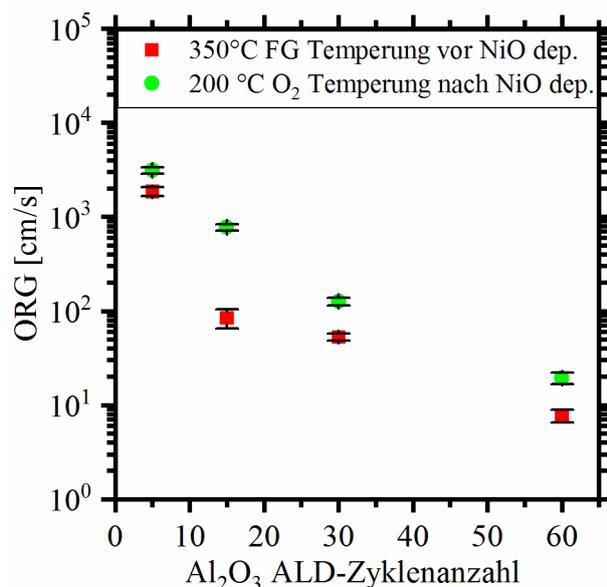


Abbildung 16: Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit (ORG) als Maß der Passivierung für Al₂O₃/NiO-Stapel in Abhängigkeit der Dicke Al₂O₃-Tunnelschicht (Die Dicke ist hier in Anzahl der ALD-Zyklen angegeben).

untersucht. Bereits in Abbildung 10 ist dargestellt worden, dass für eine Kombination aus Al_2O_3 der Dicke 0,5 nm und 50 nm NiO ein Spannungsabfall von minimal 85 mV erreicht wurde. Bevor dieser Schichtstapel abgeschieden wurde, kam die oben beschriebene nasschemische Behandlung, die zu einem stabilen sehr dünnen SiO_2 führt, zum Einsatz. Trotzdem lässt sich mutmaßen, dass die O_2 -Temperung des NiO zu einem erneuten Wachstum einer SiO_2 -Schicht unter dem Al_2O_3 führt. Das wird auch durch den Anstieg des Spannungsabfalls mit steigender Temperatur in Abbildung 10 angedeutet. Theoretisch hätte eine erhöhte Sauerstoffkonzentration im NiO zu einem niedrigeren Spannungsabfall führen müssen. Das wiederum bedeutet, dass auch hier eine Optimierung der Grenzschicht noch notwendig ist, welche allerdings innerhalb des Projektes nicht mehr abgeschlossen werden konnte. Bzgl. der Passivierungswirkung ist festzuhalten, dass für die Standard-Aktivierungstemperatur bei 350°C in Fromiergas mindestens 30 ALD-Zyklen des Al_2O_3 nötig sind, um das Projektziel einer ORG von 100 cm/s zu erreichen (siehe Abbildung 16). Das heißt, hier ist zwingend die oben angesprochene Hochtemperaturaktivierung sehr dünner Al_2O_3 -Schichten notwendig.

Zusammenfassung

Die Entwicklung der Nanolamine ist weit vorangeschritten und die einzelnen Projektziele können jeweils mit den vorgestellten Laminen $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}/\text{Ta}:\text{TiO}_x$ und $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiO}$ erreicht werden. Allerdings ist die Entwicklung noch nicht soweit abgeschlossen, dass sämtlich Projektziele simultan erfüllt werden und somit ist der Meilenstein nicht erreicht. Das Ziel des Arbeitspaketes bzgl. des Verständnisses der Leitungsmechanismen ist erreicht. Während die Ziele bzgl. der Entwicklung von Nanolaminen mit passivierenden Eigenschaften und ausreichender Leitfähigkeit nur zum Teil erreicht wurden.

Zusammenarbeit

Die Entwicklungsarbeit wurde zum Großteil durch die NaMLab gGmbH geleistet. Eine Zusammenarbeit fand einerseits bzgl. der Absorptionsmessungen statt, welche von einem Solayer-Mitarbeiter am Standort der Solayer GmbH in Kesselsdorf durchgeführt wurden. Andererseits führte das IHM XPS-Untersuchungen zur Bestimmung des Oxidationszustandes der Ti-Zwischenschichten.

AP 2.2 Entwicklung dielektrische Nanolamine (low-T)

Ziele

Nanolamine für $T < 200^\circ\text{C}$ (Heterojunction Solarzellen)

Deliverables und Meilensteine

M2: Materialentwicklung für leitfähige und passivierende Nanolamine abgeschlossen
Fälligkeit: Oktober 2018

Ergebnisse

Wie in AP 1.2 bereits beschrieben wurde die im Projekt geplante Blitzlichtsinteranlage erst zum Ende 2019 fertig gestellt. Das bedeutete, dass eine Prozessentwicklung auf dieser Anlage nicht möglich war. Insgesamt war es lediglich im Dezember für eine Woche möglich die Anlage zu nutzen. Diese Experimente sind am Ende dieses Kapitel beschrieben. Während des Projektes bestand stets die Annahme, dass die Anlage eher fertiggestellt wird. Deshalb wurden Vorexperimente auf bestehenden Anlage am Standort der Solayer GmbH durchgeführt, um den Zeitverzug für die Prozessentwicklung zumindest teilweise kompensieren zu können. Diese Anlagen wiesen deutliche Einschränkungen bzgl. der variierbaren Prozessparameter auf. Insbesondere betraf dies die Energie- bzw. Leistungsdichte, die verwendbaren Atmosphären sowie die Möglichkeit die Proben auf eine Basistemperatur vorzuheizen.

Im Rahmen dieses Arbeitspaketes wurde mit den begrenzten Möglichkeiten eine Prozessoptimierung bzgl. der Energiedichte, der Homogenität, des Vakuum/- Luftatmosphärenbetriebes und Substratvorheizung durchgeführt. Leider war es nicht möglich, einen passivierenden Kontaktstapel herzustellen. Um die Möglichkeit solch einen Stapel mit einer Blitzlampenbehandlung prinzipiell herstellen zu können, wurde die Aktivierung einer passivierenden Al_2O_3 - und einer leitfähigen TiO_2 -Schicht untersucht. Der Nachweis wurde bereits in AP 1.2 dargelegt. In diesem Arbeitspaket sind die Ergebnisse bzgl. eine Prozessentwicklung dargelegt.

Passivierung durch Al_2O_3

Einfluss der Energiedichte:

Als erste Prozessparameter wurde die auf die Schichtoberfläche eingestrahlte Energiedichte variiert. Der Wert der eingestrahlten Energiedichte wurde von der Solayer GmbH vorab kalibriert. In Abbildung 17 ist die Lebensdauer der Minoritätsladungsträger als ein Maß für den Grad der Passivierungswirkung in Abhängigkeit von der eingestrahlten Energiedichte dargestellt. Deutlich zu erkennen ist der Trend, dass

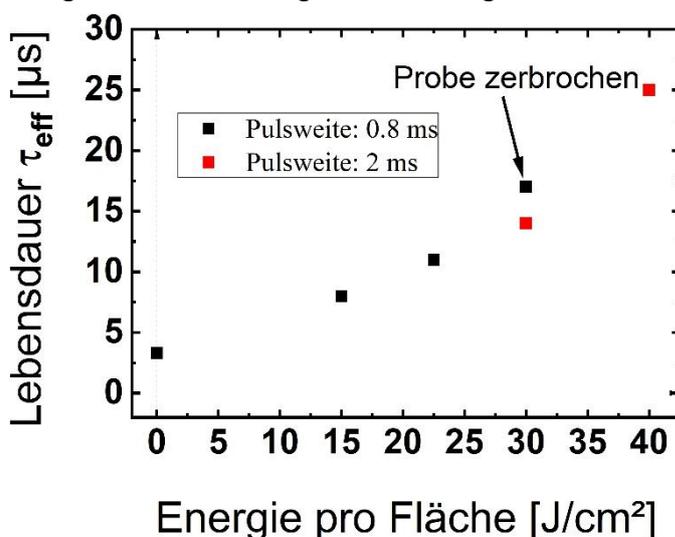


Abbildung 17: Abhängigkeit der erreichten Lebensdauer der Minoritätsladungsträger von der Energiedichte. Die schwarzen Datenpunkte entsprechen einer Pulsdauer von 0,8 ms, die roten Datenpunkte entsprechen einer Pulsdauer von 2 ms.

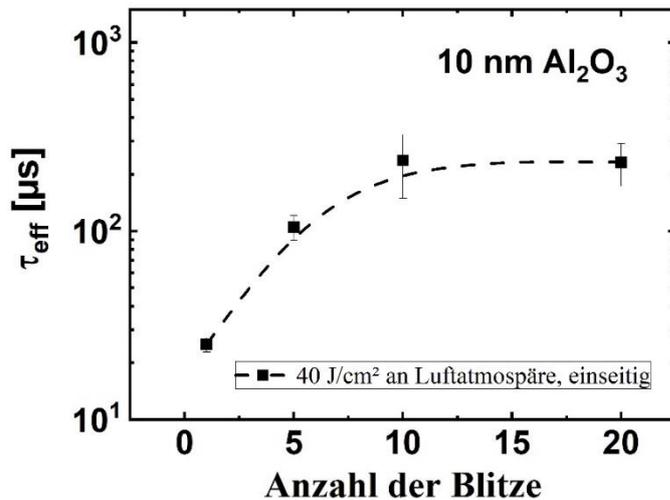


Abbildung 18: Minoritätslebensdauer einer 10 nm dicken Al_2O_3 -Passivierungsschicht in Abhängigkeit der angewendeten Blitzbehandlungen. Nach 10 Blitzen ist eine Sättigung erreicht.

mit steigender Energiedichte die Passivierungswirkung verstärkt wird. Wichtig ist hierbei, dass die Leistungsdichte sprich die Pulsdauer der Blitze ebenso beachtet wird. Durch das Einbringen hoher Energiedichten innerhalb sehr kurzer Zeit wird auf das Bulk-Silizium ein starker Stress ausgeübt, der unter Umständen zum Brechen der Zellen führen kann. Dies ist z.B. bei 30 J/cm^2 und einer Pulsdauer von $0,8 \text{ ms}$ (37.500 W/cm^2) eingetreten. Durch das Reduzieren der Leistungsdichte mittels verlängerter Pulsdauer konnte der Stress reduziert werden und die eingetragene Energiedichte auf 40 J/cm^2 weiter erhöht werden. Damit war die Grenze der bestehenden Anlagen erreicht. Um mehr Energie in das System einzubringen, wurden mehrere Pulse in Folge verwendet. Abbildung 18 zeigt, dass dadurch die Passivierungswirkung weiter gesteigert werden kann, bis eine Sättigung nach 10 Blitzen erreicht wird.

Atmosphäreneinfluss

Da die Blitzlampenbehandlung im Bereich der Millisekunden durchgeführt wird liegt die Vermutung nahe, dass die verwendete Atmosphäre nur wenig Einfluss auf die Schichteigenschaften hat. Die vermutete Ursache ist das die Diffusion deutlich langsamer abläuft. Um diesen Effekt zu untersuchen wurde ein Vergleichsexperiment durchgeführt. Hierfür wurden 2 identische Al_2O_3 -Schichten jeweils mit 10 Blitze à 40 J/cm^2 an Luft und im Vakuum prozessiert. Die erreichte Lebensdauer der Luftprobe betrug 430 μs und die der Vakuumprobe 410 μs . Demzufolge ist hierbei innerhalb der Fehler-toleranzen kein Unterschied sichtbar und somit die ursprüngliche Vermutung bestätigt. Das bedeutet für eine Anwendung eine deutliche Erleichterung der Prozessführung, da die Anlagentechnik aufgrund der entfallenden Gasversorgung reduziert ist.

Substratvorheizung

In AP 1.2 wurde bereits angedeutet, dass eine sehr gute Passivierungswirkung durch eine Blitzlampenbehandlung von Al_2O_3 -Schichten erreicht werden kann. Diese wurde durch eine sogenannte Substratvorheizung erreicht. Hierbei wird das Substrat oder die

Zelle auf eine gewisse Basistemperatur gebracht und zusätzlich die Blitzlampenbehandlung angewendet. Experimente hierzu konnten noch im Dezember 2019 an der im Projekt aufzubauenden Anlage durchgeführt werden.

In Abbildung 19 ist die orts aufgelöste Lebensdauer für verschiedene Blitzlampenbehandlungen (40 J/cm^2 , 5 bzw. 10 Blitze, Pulslänge 10 ms) mit Vorheizung dargestellt. Im linken Konturdiagramm mit $120 \text{ }^\circ\text{C}$ Vorheizung ist ein Anstieg der Lebensdauer im geblitzten Bereich zu erkennen. Bereits fünf Blitze erreichen eine Ladungsträgerlebensdauer von 2 ms mit $120 \text{ }^\circ\text{C}$ Vorheizung. Dies ist im Bereich der maximalen Lebensdauer, die auch durch standardmäßiges Formiergas-Tempnern für 10 min bei $350 \text{ }^\circ\text{C}$ erzielt wird. Rechts ist das Ergebnis einer Behandlung mit $240 \text{ }^\circ\text{C}$ Vorheizung dargestellt. Hierbei erreichte die Probe über die gesamte Fläche eine hohe Lebensdauer von mindestens 1 ms. Es wurde eine Homogenisierung erreicht, die darauf hindeuten kann, dass der Abstand der Blitzlampen für eine vollflächige Behandlung größer gewählt werden kann. Für eine finale Aussage müssen allerdings hierfür weitere Experimente durchgeführt werden.

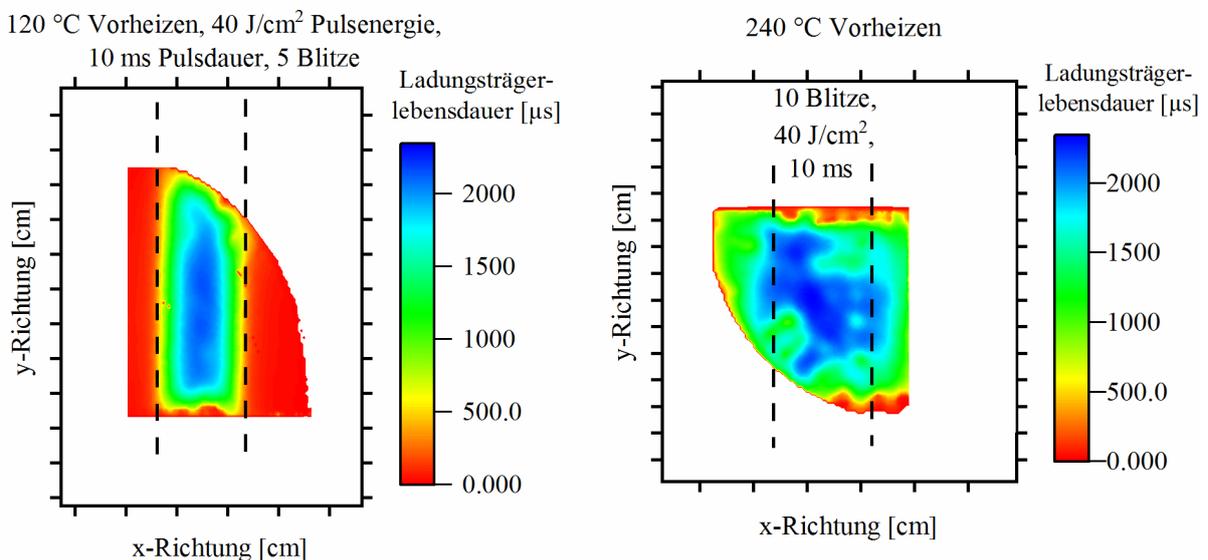


Abbildung 19: Orts aufgelöste Ladungsträgerlebensdauer von 10 nm Al_2O_3 gemessen mit MDP. Links: $120 \text{ }^\circ\text{C}$ Basistemperatur. Rechts: $240 \text{ }^\circ\text{C}$ Basistemperatur.

Leitfähiges TiO_2

Eine zweite Versuchsreihe sollte klären, welche Prozessparameter nötig sind um mit der Blitzlampenbehandlung TiO_x in einen ähnlich leitfähigen Zustand zu überführen wie es mit dem Formiergas-Standardtemperprozess bei $350 \text{ }^\circ\text{C}$ für 10 min möglich ist (siehe AP 2.1). Vorexperimente mit TiO_2 deuteten darauf hin, dass eine hohe Leitfähigkeit des TiO_2 nur durch die Ausbildung der anastasen Phase des TiO_2 erreicht werden kann. Demzufolge wurde die Blitzlampenbehandlung von TiO_2 mittels Röntgenbeugung bei streifenden Einfall (GI-XRD) begleitet, um die Kristallinität der Schichten zu bestätigen. Die Untersuchung machten deutlich, dass eine Substratvorheizung mit einer Basistemperatur von $120 \text{ }^\circ\text{C}$ nötig ist, um die anastase Phase des TiO_2 durch Blitzbehandlung zu erzeugen (siehe Abbildung 20). Um die Leitfähigkeit des TiO_2 nachzuweisen, wurde der Widerstand eines Schichtstapels von 50 nm dickem Ta dotiertem

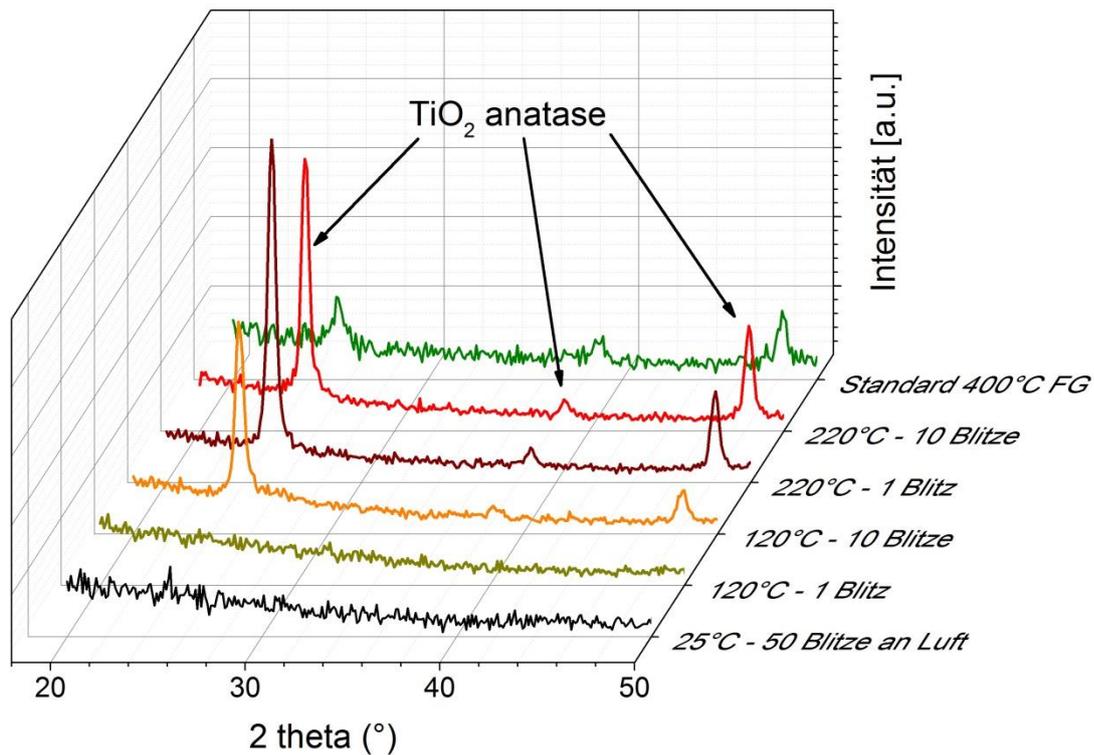


Abbildung 20: GI-XRD-Diffraktogramme an TiO₂-Schichten unterschiedlicher thermischer Nachbehandlung. Für die Blitzlampenbehandlung ist jeweils die Basistemperatur des Substrates angegeben.

TiO₂ (optimiert in AP 2.1) auf einem Si-Substrates ermittelt und in Abbildung 21 dargestellt. Der Stapelwiderstand erhöht sich mit der Anzahl von Blitzen von 15 Ωcm² für ein Blitz bis auf 20 Ωcm² für zehn Blitze. Das mit dem Standardformiergas getemperte TiO_x hat einen ähnlich Stapelwiderstand von etwa 22 Ωcm². Es werden demnach etwas geringere Leitfähigkeiten mit bereits einem Blitz und 240 °C Basistemperatur erreicht.

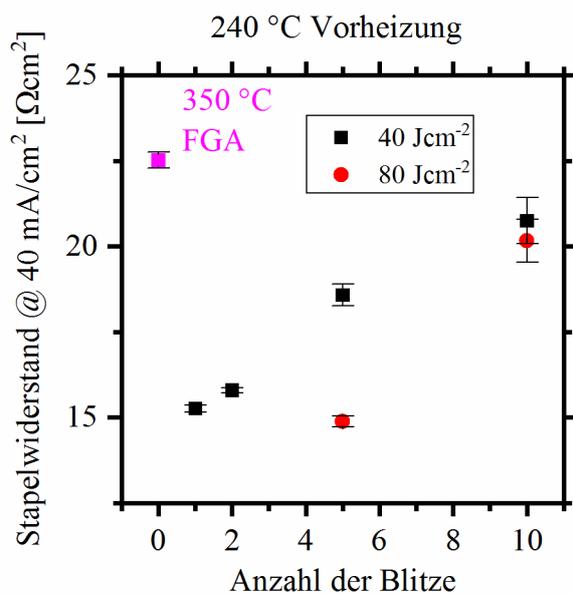


Abbildung 21: Stapelwiderstand eines Si/SiO_x/Ta:TiO_x bei 40 mA/cm² Stromdichte für eine 50 nm dicke Ta:TiO_x Schicht getempert mit unterschiedlicher Blitzanzahl bei verschiedenen Pulsenergien mit einer Vorheizung von 240 °C an Luft. Das violette Viereck stellt den Standardprozess bei 350 °C für 10 min in Formiergas dar.

Zusammenfassend konnte die Basis für eine Prozessentwicklung gelegt werden. Es wurde prinzipiell gezeigt, dass es möglich ist sowohl passivierende als auch leitfähige Oxide mittels der Blitzlichtsinterung zu erzeugen. Dadurch ist der Grundstein für die Entwicklung von passivierenden Kontakten auch bei Temperaturen unterhalb von 250°C gelegt, die den Einsatz dieser Schichten in Heterojunction-Solarzellen ermöglichen. Aufgrund der Verzögerungen im Projektablauf konnte der Meilenstein M2 nicht erreicht werden.

Zusammenarbeit

Die Zusammenarbeit war durch einen engen Austausch von Proben und Ergebnissen die NaMLab gGmbH und der Solayer GmbH geprägt. Die von der NaMLab gGmbH hergestellten Al₂O₃-Schichten und TiO_x-Schichten auf Silizium wurden von der Solayer GmbH nach dem gemeinsam abgesprochenen Experimentierplan thermisch behandelt. Anschließend wurden die Proben der NaMLab gGmbH wieder zur Verfügung gestellt, dort analysiert und ausgewertet. Die gewonnenen Ergebnisse und Erkenntnisse wurden sämtlichen Projektpartnern im Rahmen der Projekttreffen zu Verfügung gestellt.

2.3 Phase 3: Materialdemonstration in Solarzellen

AP 3.1 Demonstration Prototyp PERC Solarzellen

Ziele

Dieses Arbeitspaket dient der Integration der in AP 2.1 entwickelten Lamine in Prototyp PERC-Demozellen.

Deliverables und Meilensteine

M3.1: Materialdemonstration in Solarzellen

- 1%-iger Steigerung des Wirkungsgrades für PERC-Solarzelle durch Nanolamine
- Einsparung zweier Prozessschritte in PERC-Solarzellen

Fälligkeit: Juni 2019

Ergebnisse

Aufgrund der Insolvenz der SolarWorld Innovations GmbH war diese Bezugsquelle für semiprozessierte Solarzellen ausgeschlossen. Daher konnte nicht wie geplant mit diesem Arbeitspaket gestartet werden. Um dennoch eine Materialdemonstration in einer Solarzelle durchführen zu können, wurden semiprozessierte PERC-Solarzellen vom International Solar Energy Research Center Konstanz e.V. bezogen. Hierbei handelte es sich um Zellen, die bereits über einen p-n-Übergang verfügen, der notwendig ist, um Elektron-Loch-Paare in der Zelle durch Sonneneinstrahlung zu erzeugen und zu separieren.

Das ist der essentielle Vorgang, um die Energie der Sonnenstrahlung in elektrische Energie umzuwandeln. Neben Zellen ohne Passivierung wurden Zellen mit der Frontseitenpassivierung Si_3N_4 beschafft. Dies sollte dazu dienen, um die passivierende Elektrode der Frontseite und die der Rückseite separat zu bewerten. Um generell in der Lage zu sein, eine Bewertung des Einflusses der neuen Elektroden vornehmen zu können, musste diese mit dem Standardprozess (Si_3N_4 -Frontseitenpassivierung, Al_2O_3 -Rückseitenpassivierung, Kontaktöffnung und Metallisierung) verglichen werden. Die Passivierungsschichten Si_3N_4 und Al_2O_3 wurden entwickelt oder standen bereits zur Verfügung. Für die Kontaktöffnung wurde eine Strukturierung mittels Laserlithographie etabliert. Allerdings stellte sich im Laufe des Projektes heraus, dass die Entwicklung der Ätzprozesse und der Metallisierung zu aufwendig waren, um sie im Projekt abzubilden. Ursprünglich war geplant, dass dies durch die Solarworld Innovations GmbH durchgeführt hätte werden sollen. Diese zusätzliche Entwicklungsarbeit konnte durch das NaMLab im Rahmen des Projektes und der dafür zu Verfügung stehenden Mittel nicht erbracht werden. Daher wurden die Arbeiten in diesem Arbeitspaket gestoppt und die noch verbliebenen Ressourcen im AP 2.1 genutzt.

Zusammenarbeit

In diesem Arbeitspaket fand keine Zusammenarbeit mit den Projektpartnern statt, da der Partner Solarworld Innovations GmbH aus dem Konsortium ausschied. Trotz des bekundeten Interesses seitens Meyer Burger, die vom Namlab entwickelten „Passivierenden Elektroden“ für die hauseigenen PERC-Zellen zu testen, ist eine Lieferung von semiprozessierten PERC-Zellen ausgeblieben. Somit hat die Zusammenarbeit ausschließlich auf der Ebene des Wissensaustausches im Rahmen der Projekttreffen stattgefunden.

AP 3.2 Demonstration Prototyp HJT Solarzellen

Ziele

Das Ziel der NaMLab gGmbH in diesem Arbeitspaket ist die Integration der in AP 2.2 entwickelten Niedertemperatur-Lamine in HJT Solarzellen.

Deliverables und Meilensteine

M3.2: Materialdemonstration in Solarzellen

- 1%-ige Steigerung des Wirkungsgrades von HJT-Solarzellen durch höchstpassivierende HWCVD/VHF-PECVD-Schichten und hochtransparente SiO_x/SiC -Elektroden

Fälligkeit: Juni 2019

Ergebnisse

Eine Bearbeitung dieses Arbeitspaketes war im Rahmen des Projektes nicht möglich, da die Blitzlichtsinteranlage aus AP 1.2 nicht rechtzeitig zur Verfügung stand und eine Entwicklung der „low-T“-Lamine in AP 2.2 nicht fertiggestellt werden konnte. Zwar wurden parallel zum Anlagenaufbau in AP 1. in AP 2.2 Experimente an bestehendem

Equipment bei der Solayer GmbH durchgeführt. Jedoch war es mit diesen Versuchen nicht möglich eine passivierende Elektrode zu einem Reifegrade zu entwickeln, welche ausreichend für einen Test in einer Heteroübergangs-Zelle gewesen wäre. Das Ausschlusskriterium war hierbei das zu hohe Temperaturbudget.

Zusammenarbeit

In diesem Arbeitspaket fand keine Zusammenarbeit mit den Projektpartner statt.

2.4 1. Soll-Ist-Vergleich, Meilensteine

Tabelle 1: Arbeitspakete „Ist und „Soll“ mit NaMLab-Anteil

Lfd. Nr.	Meilensteine der Arbeitspakete	Zeit „Soll“	Zeit „Ist“	AP abgeschlossen/ MS erfüllt
AP 1.2	Entwicklung Blitzlichtsinterung	08/2017	09/2019	
	Erstellen eines Lastenheftes	02/2017	02/2017	abgeschlossen
	Bauliche Anpassung für Blitzlichtsinterung	04/2017	12/2019	abgeschlossen
M1 Ziel	Blitzlichtsinterung für low-T Nanolamine etabliert	08/2017	12/2019	abgeschlossen
AP 2.1	Entwicklung dielektrischer Nanolamine	02/2018	12/2019	
	Gute Passivierungseigenschaften	06/2017	04/2017	abgeschlossen
	Ausreichende elektrische Leitfähigkeit, max. Spannungsabfall von 10 mV an der Elektrode	10/2017	10/2019	abgeschlossen
	Transportmodell für die Leitfähigkeit der Nanolamine aufgestellt	02/2018	12/2019	abgeschlossen
AP 2.2	Entwicklung dielektrischer Nanolamine (low-T)	10/2018	Nicht gestartet	
	Nanolamine für Temperaturen < 200°C	08/2018		abgebrochen
M2 Ziel	Materialentwicklung für leitfähige und passivierende Nanolamine abgeschlossen	10/2018	Nicht gestartet	abgebrochen
AP 3.1	Demonstration Prototyp PERC Solarzellen	08/2019	12/2019	
	Integration der Nanolamine aus 2.1 in teilprozessierte Solarzellen	01/2019	Nicht erreicht	abgebrochen
	Ersatz der Rückseitenpassivierung, Entfallen eines Prozessschrittes	03/2019		abgebrochen
	Ersatz der Frontseitenelektroden, Entfallen eines weiteren Prozessschrittes	08/2019		abgebrochen
M3.1 Ziel	- 1%-ige Steigerung des Wirkungsgrades - Einsparung zweier Prozessschritte in PERC-Solarzellen	08/2019	Nicht erreicht	abgebrochen
AP 3.2	Demonstration Prototyp HJT Solarzellen	08/2019	Nicht gestartet	
	Integration der Nanolamine aus AP 2.2 in teilprozessierte Solarzellen	03/2019		abgebrochen
M3.2 Ziel	1%-ige Steigerung des Wirkungsgrades	08/2019	Nicht gestartet	abgebrochen

2.5 Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Die beantragten Mittel für Reisekosten wurden hauptsächlich für die Teilnahme an zwei internationalen Konferenzen eingesetzt. Das waren die WCPEC-7 und die EU-PVSEC 2018. Beide Konferenzen sprechen sowohl Wissenschaft als auch Industrie an. Die Themen reichen von der Materialentwicklung, Zelldesign und –bau, Modulintegration bis hin zur gesamtwirtschaftlichen bzw. –gesellschaftlichen Integration der Photovoltaik mit dem Augenmerk auf die Transformation hin zu einer CO₂-neutralen Gesellschaft. Die Konferenzen wurden genutzt, um die NaMLab gGmbH auf dem aktuellen Stand der Technik zu halten bzw. neue Entwicklungstrends zu erkennen. Zusätzlich konnten Anknüpfungspunkte zur Industrie und anderen Forschungseinrichtungen hergestellt werden. Zudem sollten die Vorträge zur Steigerung des Ansehens der deutschen Forschung im Themengebiet Photovoltaik beitragen.

Die wichtigste und einzige Position der Fremdleistungen im Projekt waren Analysen mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM). Diese dienten der Untersuchung eines Wachstums einer parasitären SiO₂-Schicht während einer thermischen Nachbehandlung. Diese parasitäre Zwischenschicht führt zu einer deutlichen Erhöhung des Kontaktwiderstandes wie in AP 2.1 beschrieben. Ein Verständnis diesbezüglich war elementar für die Entwicklung der Multilagenstapel.

In den Sachleistungen wurden die Mittel für die Beschaffung von Floatzone Si-Wafern und semiprozessierten Solarzellen eingesetzt. Floatzone Wafer sind nötig, um die Effektivität der Schichtsysteme bzgl. der Oberflächenpassivierung bewerten zu können. Standardwafer die durch die Czochralski-Methode hergestellt werden, besitzen einen sehr hohen Anteil an Defekten im Bulkmaterial. Dadurch wird eine Bestimmung der Verluste an der passivierten Oberfläche mittels der in diesem Projekt verwendeten Untersuchung der Photoleitfähigkeit maskiert. Der Einsatz von Floatzone-Wafer mit einer weitaus geringeren Defektdichte erlaubt diese Vorgehensweise. Die semiprozessierten Solarzellen wurden beschafft, um den Wegfall des Partners Solarworld Innovations GmbH zu kompensieren. Es war ursprünglich geplant, dass diese die Zellen liefert.

2.6 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Das Tibet Projekt greift an einen von Solarzellenherstellern viel diskutierten Punkt bezüglich der Weiterentwicklung von State-of-the-Art-Zellen an. Die Entwicklung von passivierende Kontakten oder leitfähiger Passivierung. Eine Weiterentwicklung dieser Art, welche kompatibel zu den bestehenden Produktionslinien ist, bedeutet sowohl für die Zellen- als auch für die Anlagenhersteller einen bedeutenden Wettbewerbsvorteil. Die NaMLab gGmbH als Teil dieses Verbundes ist eine gemeinnützige GmbH mit enger Kooperation zur Industrie. Die bisherigen intensiven wissenschaftlichen Untersuchungen lieferten einen entscheidenden Beitrag zur Entwicklung und Verbesserung des Konzeptes von passivierenden Kontakten mit dem Augenmerk auf die industrielle Kompatibilität. Dies war nur durch die finanzielle Förderung des BMBF möglich. Insbesondere konnte der bestehende Anlagenpark eingesetzt werden, um eine Material- und Prozessentwicklung voranzutreiben und den Kooperationspartnern zur Verfügung zu stellen. Das wissenschaftliche Personal wird im Wesentlichen über öffentlich geförderte Forschungsprojekte finanziert. Für den beantragten Zeitraum standen keine weiteren Personalmittel zur Verfügung, um die oben beschriebenen Themen zu bearbeiten. Die Arbeiten weisen einen hohen Forschungsanteil auf und waren mit einem ebenso hohen Risiko behaftet. Dies überstieg die finanziellen Möglichkeiten der NaMLab gGmbH und der anderen Partner im Verbund. Ohne die beantragte Förderung hätten die Untersuchungen nicht durchgeführt und folglich die Ergebnisse nicht erreicht werden. Zukünftige Kooperationen wurden durch die Arbeiten des Tibet-Projektes weiter gestärkt. Konkret wurde ein ZIM-Projekt in Zusammenarbeit mit dem Anlagenhersteller Solayer GmbH initiiert.

2.7 Voraussichtlicher Nutzen, Verwertbarkeit der Ergebnisse im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Die im Projekt erzielten Resultate zeigen erfolgreich das Potential der hier untersuchten Materialien. Die geforderten Zielparameter konnten zum Teil erfüllt werden, auch wenn ihre Demonstration in Solarzellen noch aussteht. Das heißt, dass die Ergebnisse nach wie vor dem initialen Verwertungsplan folgend für die Erschließung neue Absatzmärkte für Anlagen und Prozesse tauglich sind. Wissenschaftlich sind die Ergebnisse in bereits erfolgte sowie geplante Veröffentlichungen geflossen. Zusätzlich wurden die Ergebnisse genutzt, um weitere Projekte zu akquirieren. Ganz konkret wurde ein weiteres FuE-Projekt als Anschluss an Tibet in Zusammenarbeit mit der Solayer GmbH gestartet. Aufbauend auf die Ergebnisse von Tibet soll hier die Materialien in Solarzellen demonstriert und eine Flashlamp-Anlage für die Herstellung von passivierenden Kontakten zur Marktreife geführt werden.

2.8 Fortschritte bei anderen Stellen

Auch wenn einige Konzepte, wie z.B. das TOPCON des Fraunhofer ISE weiterentwickelt wurden, steht zurzeit nach unserem Wissen noch kein Konzept für die kommerzielle Verwertung von passivierenden Kontakten zur Verfügung.

2.9 Veröffentlichungen der Ergebnisse (erfolgt oder geplant, nach Nr. 11 NKBF 98)

- D. Tröger, M. Grube, M. Knaut, J. Reif, J. W. Bartha, and T. Mikolajick, "Towards Full-area Passivating Contacts for Silicon Surfaces based on Al₂O₃-TiO_x-Double Layers," in *2018 IEEE 7th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC) (A Joint Conference of 45th IEEE PVSC, 28th PVSEC 34th EU PVSEC)*, 2018, pp. 2176–2179, doi: 10.1109/PVSC.2018.8547656.
- D. Tröger, M. Grube, M. Knaut, J. Reif, J. W. Bartha, and T. Mikolajick, "Passivating Contacts for Silicon Solar Cells made of Al₂O₃ and TiO_x Nanolayer Systems," presented at the EU-PVSEC2018, 2018, p. 5, doi: 10.4229/35thEUPVSEC20182018-2CO.11.3.
- D. Tröger, M. Grube, J. Lehnert, T. Mikolajick, „Al₂O₃-TiO_x as full area passivating contacts for silicon surfaces utilizing oxygen scavenging titanium interlayers”, *SolMat*, 2020, akzeptiert
- D. Tröger, M. Grube, J. Lehnert, T. Mikolajick, „p-conducting NiO_x as TCO for area passivating contacts of silicon based solar cells”, 2020, in Bearbeitung
- D. Hiller, D. Tröger, M. Grube, D. König, and T. Mikolajick, „The Negative Fixed Charge of Atomic Layer Deposited Aluminum Oxide”, 2020, eingereicht bei "Advanced Materials Interface"

Dienstreisen zu Tagungen: Vorträge + Poster:

Towards Full-area Passivating Contacts for Silicon Surfaces based on Al ₂ O ₃ -TiO _x Double Layers	WCPEC – World Conference of Photo Emission Conversion, Waikoloa Beach, Hawaii	2018	Poster
Passivating Contacts for Silicon Solar cells made of Al ₂ O ₃ and TiO _x nanolayer systems	EUPVSEC 2018, Brussels, Belgium	2018	Vortrag

TiOx based Passivation as full area Contacts for Si Solar Cells	Novel High-k Application Workshop, Dresden	2018	Vortrag
Towards Passivating Contacts Using TiOx Based Nanolayers	Novel High-k Application Workshop, Dresden	2019	Vortrag
Towards Passivating Contacts Using TiOx Based Nanolayers	Freiberger Silicon Days 2019, Freiberg	2019	Vortrag

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN geplant	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Schlussbericht
3. Titel Verbundprojekt: Hochtransparente, leitfähige und passivierende Elektroden für hocheffiziente Solarzellen (TiBET) Teilvorhaben: Entwicklung und Verifikation dielektrische Nanolaminat	
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Dr. Grube, Matthias	5. Abschlussdatum des Vorhabens 31.12.2019
	6. Veröffentlichungsdatum
	7. Form der Publikation Schlussbericht
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) NaMLab gGmbH Nöthnitzer Straße 64 a, 01187 Dresden	9. Ber.-Nr. Durchführende Institution
	10. Förderkennzeichen 03SF0538A
	11. Seitenzahl 33
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. Literaturangaben 21
	14. Tabellen 1
	15. Abbildungen 21
16. Zusätzliche Angaben	
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum)	
18. Kurzfassung <p>Aktuell dominieren Si-basierte Solarzellen den Markt, wobei die PERC- und die Heteroübergang(HJT)-Technologie die beiden fortschrittlichsten Zellkonzepte sind, welche großvolumig produziert werden. Die vergangene Marktentwicklung zeigt, dass PERC die noch marktdominierende BSF-Technologie in den nächsten Jahren verdrängen wird und dass das HJT-Konzept nach und nach Marktanteile gewinnt. Sämtliche noch fortschrittlicheren Technologien besitzen keine Marktrelevanz oder warten noch auf ihre Markteinführung. Daher konzentrierten sich die Entwicklungen dieses Projektes auf eine Anwendung in PERC oder HJT. Der nächste evolutionäre Schritt der PERC-Zelle ist die Einführung von sogenannten passivierenden Kontakten. Das bedeutet, die lokalen Öffnungen für die Metallkontakte mit einer leitfähigen Passivierung zu versehen. In diesem Projekt wurde der Ansatz verfolgt ein Nanolaminat aus einer passivierenden Tunnelschicht und einem leitfähigen Oxid als vollflächigen, transparenten Kontaktschichtstapel einzusetzen. Für den n-Kontakt konnte mit einem Stapel aus Al₂O₃ und Ta-dotiertem TiO_x eine Passivierungswirkung mit einer Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit kleiner 100 cm/s und einen Spannungsabfall am Kontakt von 10 mV erreicht werden. Somit waren die gesteckten Projektziele diesbezüglich erfüllt. Allerdings lag die Absorption im Bereich von 20 bis 30 % und ist damit für den Einsatz als vollflächigen Frontseitenkontakt zu hoch. Für den p-Kontakt wurde ein Stapel aus Al₂O₃ und NiO realisiert. Der erreichte minimale Spannungsabfall für den Doppelstapel lag bei 85 mV und bei einer Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit von ca. 3000 cm/s. Beide Werte sind noch unzureichend für eine industrielle Anwendung, zeigen aber das Potential des Materialsystems für die hier beschriebene Anwendung. Generell ist die Entwicklung von passivierenden Kontakten nicht abgeschlossen und benötigt eine weiterführende Optimierung bevor sie für eine industrielle Anwendung geeignet sind.</p>	
19. Schlagwörter Si-Solarzellen, PERC, HJT, Flashlampen-Anneal, passivierende Kontakte, vollflächiger Kontakt, leitfähige Passivierung, Atomlagenabscheidung, Sputtern, PVD, Leitfähige Oxide	
20. Verlag	21. Preis

Nicht änderbare Endfassung mit der Kennung 1121928-7

Document control sheet

1. ISBN or ISSN geplant	2. type of document (e.g. report, publication) Veröffentlichung (Publikation)	
3. title Verbundprojekt: Hochtransparente, leitfähige und passivierende Elektroden für hocheffiziente Solarzellen (TiBET) Teilvorhaben: Entwicklung und Verifikation dielektrische Nanolaminat		
4. author(s) (family name, first name(s)) Dr. Grube, Matthias	5. end of project 31.12.2019	6. publication date
	7. form of publication Document Control Sheet	
	8. performing organization(s) name, address NaMLab gGmbH	
12. sponsoring agency (name, address) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	9. originators report no.	
	10. reference no. 03SF0538A	
	11. no. of pages 33	
12. sponsoring agency (name, address) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. no. of references 21	
	14. no. of tables 1	
	15. no. of figures 21	
16. supplementary notes		
17. presented at (title, place, date)		
18. abstract Si-based Solar cells are dominating the market of photovoltaics at the moment. The PERC and Hetero-Junction (HJT) technologies are the most advanced ones, which are available for high volume production. Following the past market trends, it is obvious that the PERC technology will take over the leadership from BSF technology in the up-coming years and HTJ technology will gain more and more market share. All other even more advanced technologies are either not relevant with respect to market share or are still waiting for their launch. Therefore, this project was focused at an application within PERC or HJT technology. The next step in PERC technology development is the introduction of a passivated contact. This means the local openings of the metal contacts will be equipped with a conductive passivation. The approach of this project is the use of a passivating tunnelling layer and a conductive transparent oxide as full area contact. A combination of Al ₂ O ₃ and Ta-doped TiO _x was used for n-contacts. This combination resulted in a surface recombination velocity of 100 cm/s and a voltage drop of max. 10 mV at the contact. Therefore, the project goals were fulfilled with respect to these parameters. Nevertheless, an absorption of 20 to 30% was observed. This is way too much for an application as a full area contact at the front side. A stack of Al ₂ O ₃ and NiO was used at the p-side. A minimal voltage drop of 85 mV was achieved, while the surface recombination velocity was about 3000 cm/s. Both values are not sufficient for an industrial application, but they demonstrate the potential of the material system. In general, the development of the passivating contacts has not been finalised yet and needs further optimization in order to make them ready for an industrial application.		
19. keywords Si-Solarzellen, PERC, HJT, Flash lamp annealing, passivating contacts, full area contact, conductive passivation, atomic layer deposition, sputter deposition, PVD, conductive oxides		
20. publisher	21. price	

Nicht änderbare Endfassung mit der Kennung 1122360-8