



## Schlussbericht zum Verbundprojekt

### Passivierende selektive Kontakte für die Solarzellenvorderseite von beidseitig kontaktierten Solarzellen

**PaSodoble**

Förderkennzeichen:  
03EE1031B

Projektlaufzeit:  
01.07.2019 – 31.12.2022

Das diesem Bericht zugrunde liegende Projekt wurde mit Mitteln des *Bundesministeriums für Wirtschaft und Energie* unter dem Förderkennzeichen 03EE1031B gefördert.

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.  
Dr. Gauthier Desmaizieres, Fritz Wortelkamp, Prof. Dr. Birgit Esser, Prof. Dr. Ingo Krossing,  
Prof. Dr. Stefan Glunz

Gefördert durch:



Bundesministerium  
für Wirtschaft  
und Klimaschutz

aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

## Inhaltsverzeichnis

<b>I</b>	<b>Kurze Darstellung .....</b>	<b>3</b>
I.1	Aufgabenstellung .....	3
I.2	Voraussetzungen, wissenschaftlicher und technischer Stand .....	3
I.3	Planung und Ablauf des Projekts.....	4
I.5	Zusammenarbeit mit anderen Stellen .....	4
<b>II</b>	<b>Eingehende Darstellung.....</b>	<b>5</b>
II.1	Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse.....	5
II.1.1	Zusammenfassung .....	5
	AP 2: Neuartige passivierende selektive Kontakte .....	6
	AP 3: Simulation und Charakterisierung.....	32
II.2	Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises .....	44
II.3	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit .....	44
II.4	Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse .....	44
II.5	Bekannt gewordener Fortschritt bei anderen Stellen .....	44
II.6	Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen.....	45

# I Kurze Darstellung

## I.1 Aufgabenstellung<sup>1</sup>

Um den Wirkungsgrad von Si Solarzellen zu steigern und Werte >26% zu ermöglichen, sollten sowohl poly-Si Schichten weiterentwickelt wie auch neuartige Kontaktierungskonzepte erprobt werden, welche die parasitäre optische Absorption reduzieren, sowie sehr gute Passivierung und sehr geringe Kontaktwiderstände aufweisen.

Die Albert-Ludwigs-Universität Freiburg (ALU-FR) arbeitet in dem Projekt PaSodoble vorrangig an der **Evaluierung** solch **neuartiger Konzepte** und Verfahren zur Herstellung von **passivierenden selektiven Kontakten**. Ziel ist es, mit Hilfe **organischer Kontaktmaterialien auf Si-Oberflächen** einen selektiven passivierenden Kontakt zu realisieren. Dafür werden die Kompetenzen im Bereich der Anorganischen und Analytischen Chemie (Gruppe Krossing), der Organischen Chemie (Gruppe Esser) und der Solarzellen (Gruppe Glunz) gebündelt. Die Koordination der Arbeiten liegt in der Gruppe von Prof. Glunz, in der auch die Charakterisierung und Simulation des gesamten Projektes gebündelt ist. Darüber hinaus findet ein enger Probenaustausch zwischen Universität und dem Fraunhofer ISE statt. Im Teilvorhaben der Universität Freiburg werden folgende Schwerpunkte des Projektes bearbeitet:

- Realisierung eines passivierenden selektiven Kontaktes basierend auf einer organischen Beschichtung mit hohem Dipolmoment
- Charakterisierung von Teststrukturen und Solarzellen
- Begleitende Simulationen zur Beschreibung der gemessenen Phänomene und darauf aufbauend vorhersagende Simulationen um optimale Strukturen (Teststrukturen und Solarzellen) realisieren zu können.

## I.2 Voraussetzungen, wissenschaftlicher und technischer Stand

Im Bereich der organischen Moleküle mit hohem (permanentem) Dipolmoment gibt es Vorarbeiten in der Transistortechnologie [26]. Darüber hinaus wurden in einer Zusammenarbeit zwischen der Universität Freiburg und dem Fraunhofer ISE in Vorarbeiten mit diesem, sehr neuartigen Ansatz erste ermutigende Ergebnisse erzielt. Dabei führt der große elektrische Potenzialabfall (bzw. -anstieg) über der Dipolschicht zu einer starken Bandverbiegung im angrenzenden Absorber und damit zu einer starken Anreicherung von Elektronen und einer gleichzeitigen entsprechenden Verarmung an Löchern (oder andersherum, je nach Ausrichtung der Dipole). Bei den bisher untersuchten Dipolmolekülen handelt es sich um Aminosäuren und kleine Heterozyklen. Der Vorteil dieses Ansatzes ist, dass bereits eine monomolekulare Bedeckung ausreicht, um die gewünschte Manipulation der Ladungsträgerkonzentrationen zu gewährleisten. Dadurch und auf Grund der Tatsache, dass diese Moleküle jeweils einen großen energetischen Abstand zwischen HOMO (highest occupied molecular orbital) und LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) aufweisen, ist die durch sie hervorgerufene parasitäre Absorption absolut vernachlässigbar. Dies gilt auch für die Kosten für diese Materialien und deren Aufbringung, die bei Raumtemperatur aus wässriger/ethanolhaltiger Lösung erfolgen kann. Die Herausforderung liegt vielmehr darin, die Orientierung der Dipolmoleküle zu kontrollieren, beispielsweise durch den Einsatz spezifischer Ankergruppen.

Ein weiterer Trend der Transistortechnologie zur Manipulation der grenzflächennahen Ladungsträgerkonzentration durch Dipole ist die Verwendung von „Interface Dipole Layers“

---

<sup>1</sup> Bemerkung: Die Gesamtziele des Vorhabens sind im Detail im Schlussbericht des Fraunhofer ISE aufgeführt.

bestehend aus Stacks ultradünner dielektrischen Schichten<sup>2</sup>. In Veröffentlichungen konnte gezeigt werden, dass die induzierte c-Si Bandverbiegung erheblich modifiziert werden kann<sup>3</sup>. Dies wird auch für Silizium-Solarzellen von hoher Relevanz sein, jedoch sind aktuelle Publikation hierzu nicht bekannt.

### **I.3 Planung und Ablauf des Projekts**

Die Planung des Vorhabens wurde vom Fraunhofer ISE übernommen. Details für den Ablauf finden sich in dessen Schlussbericht.

### **I.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen**

Dieses Projekt wurde vom Fraunhofer ISE als 03EE1031A in Zusammenarbeit mit der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg (ALUF) durchgeführt (Fkz: 03EE1031B). Neben der Gruppe von Prof. Glunz (Energy Systems) am INATECH wurde das Projekt von den Gruppen von Prof. Esser und von Prof. Krossing aus der Chemie unterstützt.

Auf Grund der exzellenten Kompetenzen im Bereich der Chemie, lag der Aufgabenschwerpunkt der Projektpartner der Universität Freiburg im AP2, d.h. auf der Untersuchung neuartiger Materialien, die nicht auf Silizium basieren (AP2). Das Fraunhofer ISE war hier im Bereich der Metalloxide, TCOs und Dipolmaterialien auch involviert. Des Weiteren wurde von den Projektpartnern an der Uni das AP3 begleitet, in dem es um die Simulation von Solarzellen zum Zweck von Verlustanalysen ging.

---

<sup>2</sup> K. Kita and A. Toriumi, "Origin of electric dipoles formed at high-k/SiO<sub>2</sub> interface," Appl. Phys. Lett., vol. 94, no. 13, p. 132902, 2009.

<sup>3</sup> H. Kamata and K. Kita, "Design of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> laminated stacks with multiple interface dipole layers to achieve large flatband voltage shifts of MOS capacitors," Appl. Phys. Lett., vol. 110, no. 10, p. 102106, 2017.

## II Eingehende Darstellung

### II.1 Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse

#### II.1.1 Zusammenfassung

Im hier berichteten Teilvorhaben des PaSodoble-Projekts wurden **neuartige selektive Kontakte** untersucht. Hierzu wurden in umfangreichen experimentellen Studien zwei gänzlich neue Ansätze mit geringem TRL evaluiert sowie ein dritter weitergeführt, welcher bereits ermutigende Ergebnisse in Vorexperimenten gezeigt hatte. In AP2.1a wurden verschiedene organische Dipolmaterialien (funktionalisierte Alkene) verwendet, um kristalline Silizium-Oberflächen zu passivieren. Dabei wurden Lebensdauern im niedrigen Mikrosekundenbereich beobachtet, welche noch nicht ausreichend für die Anwendung in hocheffizienten Si-Solarzellen sind. AP2.1b verfolgte einen metall-organischen Ansatz mit nachfolgender Säure-Base-Funktionalisierung, wobei Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten die Siliziumoberflächen passivieren sollen. Auch hier wurden trotz aufwendiger Versuchsreihen nur sehr niedrige Lebensdauern erzielt, so dass eine sinnvolle Anwendung in Si-Solarzellen noch nicht angezeigt ist. In AP2.1c wurden ähnliche Aktivitäten wie in AP2.1a verfolgt, bei dem verschiedene Dipolmaterialien (L-Histidin, ...) jedoch mittels spin-coating aufgebracht wurden. Mit diesem Ansatz konnten auf Teststrukturen sowohl eine deutlich bessere Passivierungswirkung als auch niedrigere Kontaktwiderstände als mit den Ansätzen in AP2.1 a und b erzielt werden. Die Solarzellenergebnisse zeigen demgegenüber noch nicht das volle Potenzial dieses Ansatzes. Es lässt sich festhalten, dass während zu denen aus AP2.1 a,b,c verwandte Ansätze für Perowskit-basierte Solarzellen bereits exzellente Kontakteigenschaften aufzeigen können, dies für die Si-basierte Kontaktsystem im aktuellen Entwicklungsstand noch nicht der Fall ist. Die Eignung und das Potential solch neuartiger Kontaktsysteme zum Erreichen und Übertreffen der sehr hohen Wirkungsgrade von Siliziumsolarzellen konnte daher nicht gezeigt werden, auch wenn der Ansatz mit Dipolmaterialien (AP2.1 c) das Potenzial hat, auch auf Si-Solarzellen eingesetzt zu werden.

Des Weiteren wurde im Rahmen dieses Teilvorhabens vorhandene **Charakterisierungsmethoden erweitert und Solarzellensimulationen** begleitend zur experimentellen Solarzellenherstellung durchgeführt. So wurde z. B. in AP3.1b die Bias-QSSPC-Methode aufgebaut und weiterentwickelt, mit welcher sich die Grenzflächeneigenschaften der in AP4 entwickelten Multilagen-Passivierschichten bewerten lassen. Die Solarzellensimulationen in AP3.2 sind auf einen systematischen Vergleich von Solarzellen mit pn-Übergang auf der Vorder- bzw. auf der Rückseite fokussiert und den Einfluss eines lokalen Passivierenden Vorderseitenkontaktes, um somit ein ideales Zelldesign zu identifizieren, wobei auch spezifische Eigenschaften von unterschiedlichen Herstellungsansätzen berücksichtigt bzw. bewertet wurden. Die Arbeiten im **Teilvorhaben zu Charakterisierungsmethoden und Solarzellensimulationen** waren eine **essenzielle Voraussetzung** zum Erreichen eines **Wirkungsgrades von 26.0%**, welcher einen **Weltrekord** darstellte und im renommierten **Journal Nature Energy** veröffentlicht wurde.

Die Ergebnisse sind im Folgenden näher beschrieben.

## AP 2: Neuartige passivierende selektive Kontakte

### AP 2.1 Neuartige Kontakte basierend auf einem hohem (permanentem) Dipolmoment.

#### AP2.1a: Anbringung organischer Dipoleinheiten auf Si-Oberflächen durch kovalente Funktionalisierung

Ein Teilziel des Projekts war es eine Passivierungsschicht für Solarzellen, basierend auf organischen Verbindungen zu entwickeln. Für die Entwicklung dieser Schichten wurden Siliziumwafern (n-Typ, Dicke von 0.02 cm, Widerstand von 1.0  $\Omega\cdot\text{cm}$ , Größe von 79  $\text{cm}^2$ ) mit ausgewählten organischen Verbindungen auf beiden Seiten beschichtet. Zunächst wurde die native Oxidschicht des Siliziums angeätzt, um anschließend, ausgehend von dieser wasserstoffterminierten Siliziumoberfläche, funktionalisierte Alkene anzubringen. Die Reaktionsbedingungen (Optimierung der Ätzprozedur und Einfluss der Alkenkonzentration bei der Funktionalisierung) wurden optimiert, um eine möglichst hohe Lebensdauer der Ladungsträger im Siliziumwafer zu erreichen. Anschließend wurde eine Dipol-Gruppe an das Ende der Alkylketten gebunden und ihr Einfluss auf die Lebensdauer untersucht (Abbildung 1). Die Qualität der Beschichtung kann über die Lebensdauer der Minoritätsladungsträger bestimmt werden, welche mit Hilfe eines QSSPC-Sinton Messgeräts gemessen wurde.

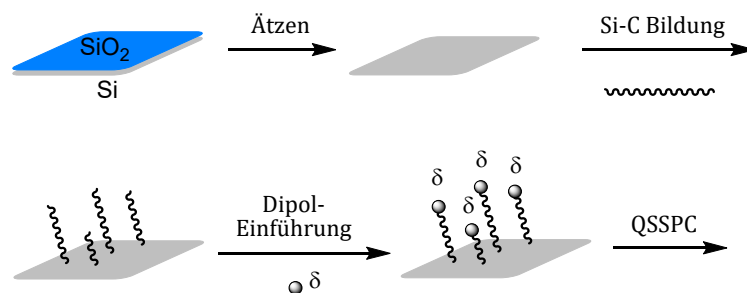


Abbildung 1 Beschichtung eines Silizium-Wafers mit organischen Gruppen.

#### QSSPC-Sinton Messgerät:

Um die Lebensdauer der Minoritätsladungsträger und somit die Qualität einer Beschichtung zu bestimmen, müssen letztere erzeugt und der Wafer vermessen werden. Dies ist mit einem handelsüblichen *Quasi-Steady-State Photoconductance* (QSSPC) Messgerät (Sinton Instruments) durchgeführt werden (Abbildung 2).

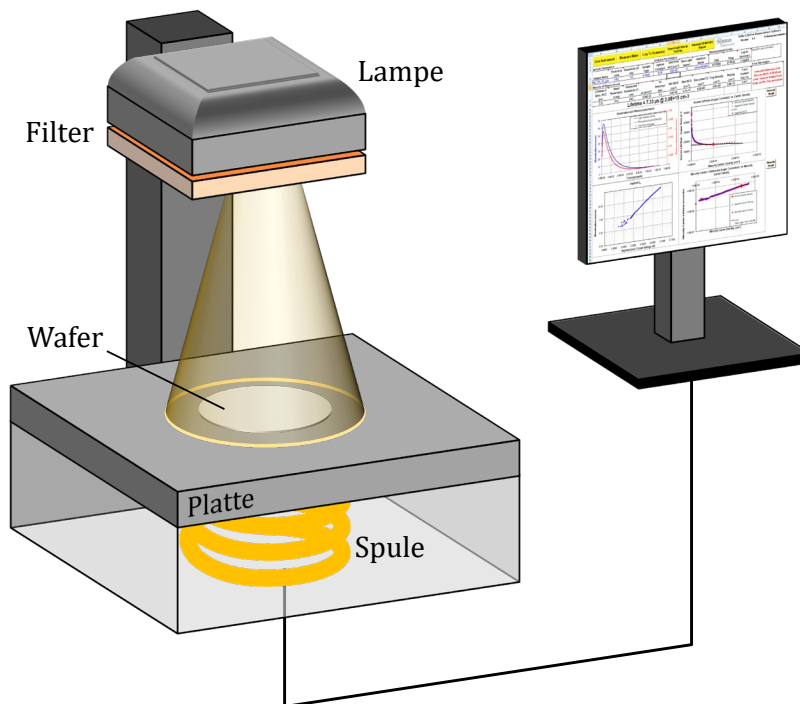


Abbildung 2: Schematische Darstellung eines QSSPC-Messgerätes

Um die Beschichtung nicht zu beschädigen, sind kontaktlose Messungen vorzuziehen. Auch dies ist ein Vorteil des abgebildeten Messgerätes. Die Wafer werden auf einer Platte (Induktor) platziert, und die Ladungsträger mithilfe einer Lampe erzeugt, welche einen kurzen Lichtpuls aussendet. In Analogie zu Solarzellen werden durch diesen Blitz Elektronen in höhere Energiezustände angeregt, bis der sogenannte Steady-State-Zustand erreicht wird. In diesem Zustand ist die Besetzung von Valenz- und Leitungsbänder ausgeglichen und die Rekombination der Ladungsträger kann untersucht werden. Die Leitfähigkeit der Probe, welche mit der Lebensdauer korreliert, wird anschließend ermittelt. Aufgrund der Struktur des Wafers (dünne Scheibe) spielen die Rekombinationen an der Oberfläche eine wichtige Rolle. Die gemessene effektive Lebensdauer wird dementsprechend aus einer Kombination dieser Rekombinationen mit den *Bulk*-Rekombinationen (Auger, Band-zu-Band und Shockley-Read-Hall) stammen. Anschließend erhält man eine Lebensdauer in Abhängigkeit von der Ladungsträgerdichte. Bei bestimmten Ladungsträgerdichten (typischerweise  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ) ist der Anteil des intrinsischen Effekts (der nur vom Silizium abhängt) verringert, deshalb bei der Untersuchung der Erfolg einer Beschichtung bei diesem Wert gemessen wird.<sup>[1,2]</sup>

### **Die Siliziumoxidschicht und das Herstellen von organischen self-assembled-monolayer (SAM):**

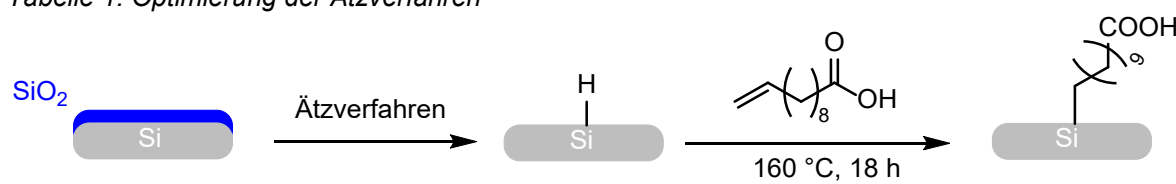
Sobald reines Silizium mit Luft in Kontakt kommt, bildet sich an der Oberfläche eine dünne, native Oxidschicht, welches eine Funktionalisierung und Passivierung erschwert. Prinzipiell könnte eine Funktionalisierung an den vorhandenen Sauerstoffatomen stattfinden, allerdings verhindern die instabilen Siloxanbindung Si-O-Si, sowie die hohe Anzahl an Defekten in dieser unkontrolliert gewachsenen Oxidschicht eine gute Kontrolle der Beschichtung.<sup>[3,4]</sup> Daher wird diese  $\text{SiO}_x$ -Schicht in der Regel zuvor mithilfe von fluoridhaltigen Reagenzien chemisch entfernt, um eine einheitliche Wasserstoffterminierte (Si-H) Oberfläche zu hinterlassen. Anschließend kann eine neue funktionalisierte Schicht angebracht werden.

Ausgehend von diesen Si-H Bindungen wurden hauptsächlich die Knüpfung von Si-O- und Si-C- Bindungen in der Literatur beschrieben.<sup>[5,6]</sup> Erstere sind allerdings gegenüber Hydrolyse empfindlich und dementsprechend nicht lange haltbar und für die gewünschte Anwendungen nicht geeignet.<sup>[7]</sup> Die Si-C-Bindung ist sehr stark, stabil unter sauren und basischen Bedingungen<sup>[8]</sup> und bietet sich dementsprechend für die Herstellung von SAM (self-

assembled-monolayer) an. Diese Bindung kann über beispielsweise eine Hydrosilylierungsreaktion erhalten werden<sup>[9]</sup>. Im Anschluss kann der Rest mit neuen funktionellen Gruppen weiter modifiziert werden. Hier können beispielsweise Verbindungen angebracht werden, welche einen Dipol enthalten, um die Eigenschaften der SAMs anzupassen und eine Selektivität der Oberfläche gegenüber spezifischem Ladungsträger zu erzeugen.

Um eine dichtgepackte und haltbare Funktionalisierung von organischen Verbindungen zu ermöglichen, sollten möglichst viele freie wasserstoffterminierte Stellen auf der Siliziumoberfläche zu Verfügung stehen. Da dieser wasserstoffterminierte Zustand an Luft jedoch nicht lange haltbar ist, sollte als Vergleich die Oberfläche mit einer stabileren Schicht funktionalisiert werden<sup>4</sup>. Die Oxidschicht des Siliziums wurde aus diesem Grund durch verschiedene Verfahren angeätzt (Tabelle 1) und nach der anschließenden Hydrosilylierung mit Undecylensäure die Passivierqualität anhand der Lebensdauer der Minoritätsladungsträger im Wafer untersucht.

Tabelle 1: Optimierung der Ätzverfahren



Prozedur	Vorspülung	HF Dip Zeit [min]	Spülung	mittlere, gemessene Lebensdauer [ $\mu$ s] <sup>a)</sup>
<b>1</b>	-	1	Dest. H <sub>2</sub> O	2,94
<b>2</b>	-	1	MilliQ H <sub>2</sub> O	4,69
		5		10,35
<b>3</b>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (3/1) <sup>b)</sup>	15	MilliQ H <sub>2</sub> O	11,69

a) @  $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ;

b) 30 min.

Zunächst wurde die Prozedur **1** durchgeführt, bei welcher die Wafer zunächst 1 min in eine wässrige HF(1%, v/v)-Lösung getaucht und anschließend 5 min in destilliertem H<sub>2</sub>O gespült werden.<sup>[10]</sup>

Die frisch geätzten Wafer wurden dann mithilfe eines Argonstroms getrocknet und für die folgende Reaktion im Reaktionsgefäß unter Argon gelagert. Die Hydrosilylierung erfolgte dann nach der Zugabe von Undecylensäure, welche zuvor 30 min mit Argon gesättigt worden war. Dieser Schritt wurde bei 160°C für 18 h durchgeführt. Die Wafer wurden anschließend mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Ethanol mehrmals gewaschen, um überschüssiges Edukt zu entfernen. Daraufhin wurden beide Seiten der Wafer mit dem QSSPC-Messgerät gemessen. Dabei konnte eine sehr geringe Lebensdauer von 3  $\mu$ s @  $5.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  ermittelt werden.

Die Prozedur wurde geändert (Prozedur **2**), in dem die Eintauchzeit in der HF-Lösung variiert wurde. Außerdem wurde destilliertes H<sub>2</sub>O durch milliQH<sub>2</sub>O für das Eintauchen und die Spülung ersetzt. Weiterhin wurde die Undecylensäure durch wiederholte Freeze-Pump-Thaw-Zyklen von Sauerstoff befreit, um eine erneute Oxidation des geätzten Wafers während der Reaktion zu verhindern. Eine Lebensdauer von 6  $\mu$ s konnte beim ersten Versuch (1 min in HF

<sup>4</sup> Die QSSPC Messung konnte nur an Luft, d.h. nicht unter inerten Bedingungen, durchgeführt werden. Wir gehen daher davon aus, dass sich wieder eine Oxid Schicht bildet. Deshalb wurde die organische Funktionalisierung für alle Proben durchgeführt.



eingetaucht, 5  $\mu\text{s}$ ) und eine Verbesserung bis auf 10  $\mu\text{s}$  (5 min in HF eingetaucht, 8  $\mu\text{s}$ ) erhalten werden. Hierdurch scheinen längere Eintauchzeiten, möglicherweise aufgrund einer größeren Anzahl an freien Wasserstoffatomen, günstig für die Funktionalisierung zu sein. Schließlich wurde die Prozedur **3** untersucht. Siliziumwafer die mit  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  (3/1), 1% HF und MilliQH<sub>2</sub>O angeätzt und mit, Undecylensäure funktionalisiert wurden, zeigten eine Lebensdauer der Ladungsträger von bis zum 12  $\mu\text{s}$  bei einer Ladungsträgerdichte von  $5.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ . Die Optimierungsreihe wurde an dieser Stelle abgeschlossen und die Prozedur **3** als Standard für zukünftige Experiment gesetzt.

### **Einfluss der Konzentration bei der Hydrosilylierung auf die Lebensdauer der Minoritätsladungsträger**

Die bisherigen Hydrosilylierungs-Reaktionen wurden mit 150 ml purer Undecylensäure durchgeführt. An der Reaktion war jedoch vermutlich nur ein geringer Anteil beteiligt. Der Einfluss der Konzentration des Alkens auf die Hydrosilylierung und die gemessene Lebensdauer wurde danach auf diesem Grund untersucht.

Schon 1999 führten Sieval *et al.* Hydrosilylierungsreaktionen von 1-Hexadecen mit Si(100) in verschiedenen Lösungsmitteln durch, unter anderem mit Mesitylen sowie unterschiedlichen Konzentrationen des Alkens. Erfolgreiche Funktionalisierungen wurden beim Einsatz von Mesitylen als Lösungsmittel beobachtet, in welchem sehr geringe Anteile an Alken (bis zu 2,5% v/v) verwendet werden konnten.<sup>[11]</sup> In Analogie wurden Hydrosilylierungen nach der Ätzprozedur **3** mit Undecensäure bei verschiedenen Konzentrationen in Mesitylen durchgeführt (100, 10 und 2,5%, v/v). Jedes Experiment wurde mit zwei Wafern (W1 und W2) durchgeführt, welche auf beiden Seiten (-1 und -2 dargestellt in Abbildung 3, rechts) gemessen wurden. Der Mittelwert wurde dann berechnet und ist in Abbildung 3, rechts dargestellt.

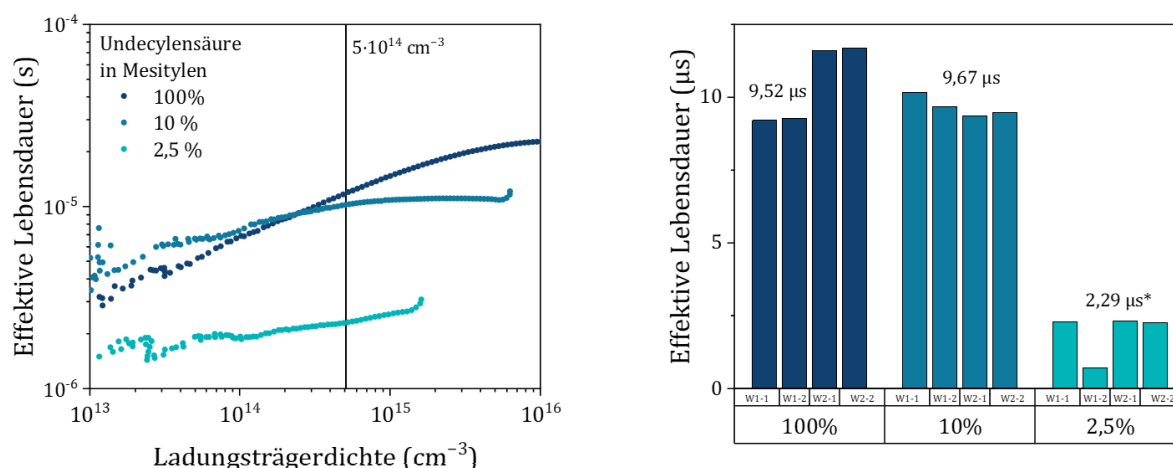


Abbildung 3: Auftragung der effektiven Ladungsträgerlebensdauer gegen die Minoritätsladungsträgerdichte an Beispiel eines Wafers pro Versuch (links) und die entsprechende Darstellung aller Werte bei  $5.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  (rechts) (Bei der höchstverdünnten Reaktion wurde aufgrund der hohen Abweichung von Messung W1-2 diese in der Berechnung des Mittelwerts nicht berücksichtigt).

Bei der Referenzreaktion mit purer Undecylensäure wurde eine Lebensdauer von 9,52  $\mu\text{s}$  gemessen. Bei der Reaktion mit 10% Undecylensäure in Mesitylen hingegen wurde eine Lebensdauer von 9,67  $\mu\text{s}$  gemessen, was eine Verbesserung um 1,5% gegenüber dem vorherigen Wert entsprach. Diese höhere Lebensdauer könnte möglicherweise aus einem Messfehler oder ungenügendem Waschen im Anschluss an die Hydrosilylierung entstanden sein, denn die Funktionalisierung mit purer Undecylensäure sollte die höchste Lebensdauer ergeben. Bei der Verwendung einer Lösung mit lediglich 2,5 Vol.% Alken lieferte die Messung eine Lebensdauer von 2,29  $\mu\text{s}$ , was einer deutlichen Verringerung um 76% gegenüber der vorher durchgeführten Hydrosilylierung mit reinem Alken entsprach.

Anhand dieser Studie schien eine Funktionalisierung von zwei Wafern, die nach dem Schnitt eine Oberfläche von ca. 79 cm<sup>2</sup> besitzen, mit 10 Vol% Undecylensäure ausreichend.

### Einfluss des Dipols auf die Lebensdauer des Wafers

Um die Lebensdauer der hergestellten SAM zu maximieren, sollte die Terminierung an der Undecylensäure variiert werden. Dafür bieten sich dipolhaltige Moleküle (wie Aminosäuren) an, die außerdem auch Ladungsselektivität gewährleisten. In einer Studie von Reichel *et al.* wurde bereits die Lebensdauer von Aminosäure-funktionalisierten Wafern verglichen. Die Studie, bekräftigt durch QSSPC-Messungen, zeigte sehr gute Ergebnisse für Histidin-beschichtete Si(100)-Wafer, die eine Lebensdauer von über 100  $\mu\text{s}$  erreichten.<sup>[12]</sup>

Der mit Undecylensäure funktionalisierte Siliziumwafer wurde anschließend mit Histidin funktionalisiert, um den Einfluss eines permanenten Dipols auf der Lebensdauer des Wafers zu untersuchen. Hierfür wurden zwei Strategien verfolgt. Zum einen wurde eine sogenannte *Multistep-Synthese* durchgeführt, in welcher die Funktionalisierung des wasserstoff-terminierten Wafers über vier Stufen erfolgt. Zum anderen wurde eine *Single-Step-Methode* verwendet, in welcher die Histidinmethylester-funktionalisierte Undecylensäure zunächst im Labor hergestellt und anschließend über Hydrosilylierung an den Si-Wafer angebracht wird.

Die Multistep-Synthese für die Einführung der Aminosäure Histidin wurde ausprobiert, wie in Abbildung 4 dargestellt.

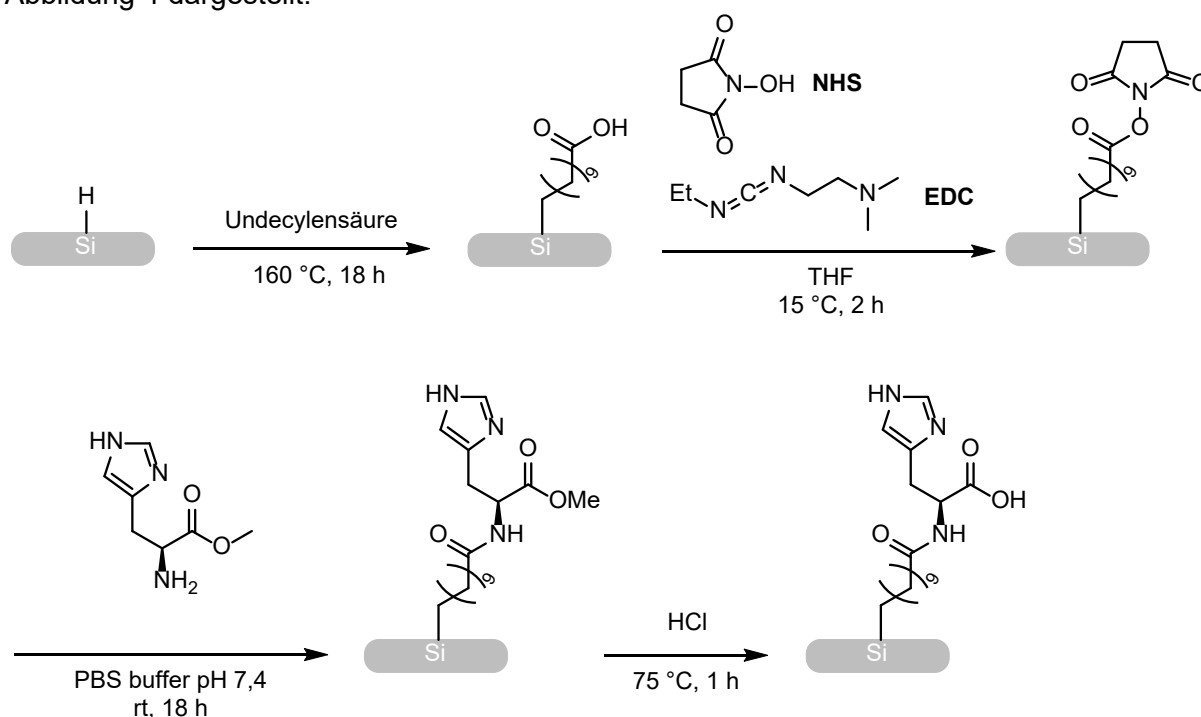


Abbildung 4: Multistep-Einführung der Histidin-Dipol an der terminierten Carbonsäure der Undecylensäure auf Silizium gehaftet.

Es sollte zunächst die Carbonsäurefunktion der angebrachten Undecylensäure aktiviert werden. Dafür wurde der Wafer in eine Lösung aus *N*-Hydroxysuccinimid (NHS) und 1-Ethyl-3-(3-dimethylamino)carbodiimid (EDC) in THF bei ca. 15 °C für 2 h eingetaucht. Die nun aktivierte Carbonsäure wurde mit Histidinmethylester in einem PBS-Puffer bei pH 7,4 bei Raumtemperatur für 18 h umgesetzt. Anschließend wurde der Ester durch Reaktion mit HCl (6 M) bei 75 °C für 1 h zur freien Aminosäure hydrolysiert und die Wafer erst nach diesem Schritt mit der QSSPC-Methode vermessen (in Abbildung 5 dargestellt).

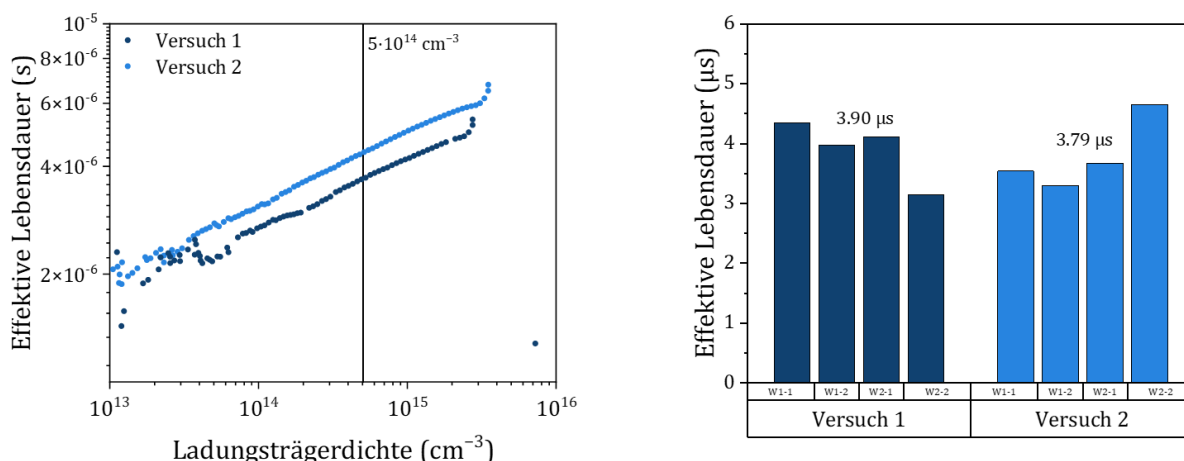


Abbildung 5: Auftragung der effektiven Ladungsträger-Lebensdauer gegen die Minoritätsladungsträgerdichte an Beispiel eines Wafers pro Versuch (links) und die Lebensdauern bei einer Ladungsträgerdichte von  $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  (sowie der Durchschnittswert) für alle gemessenen Wafer (rechts).

Das Experiment wurde zweimal durchgeführt und eine maximale Lebensdauer von bis zu  $4,65 \mu\text{s}$  wurde erreicht. Im Durchschnitt wurde für die Wafer beim ersten Versuch eine Lebensdauer von  $3,90 \mu\text{s}$  (dunkelblaue Kurve in Abbildung 5) und beim zweiten  $3,79 \mu\text{s}$  (hellblaue Kurve, Abbildung 5) erzielt. Die kleine Schwankung der gemessenen Werte spricht für die Reproduzierbarkeit des Experiments. Die eingeführten Dipole zeigten allerdings keine bessere Lebensdauer als die Wafer, die nur mit Undecylensäure funktionalisiert wurden. Trotz vorsichtiger Handhabung bei den Versuchen könnte eine mögliche Rückoxidation des Wafers aufgrund der großen Anzahl an den Reaktionen diesen niedrigen Wert erklären. Außerdem konnte anhand der QSSPC Messung nicht sichergestellt werden, dass die Histidine Funktionalität aufgebracht wurde, weshalb eine Single Step Funktionalisierung sich an dieser Stelle eignete.

Für eine Single Step-Funktionalisierung muss zunächst das entsprechende Aminosäureamid mit der Alkenfunktion hergestellt werden. Dies stellt sicher, dass weniger Reaktionen mit dem funktionalisierten Si-Wafer durchgeführt werden müssen und so eventuelle Nebenreaktionen wie während der Multi-Step-Synthese ausgeschlossen werden können. Hierfür wurde die Histidin-substituierte Undecylensäure hergestellt und auf Silizium mittels Hydrosilylierung aufgebracht werden.

Die Synthese des Amids wurde über das entsprechende Undecylensäurechlorid durchgeführt, in Abbildung 6 dargestellt. <sup>[13]</sup>

Undecylensäure wurde mittels  $\text{SOCl}_2$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit einer katalytischen Menge an DMF bei Raumtemperatur für 2 h gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck, konnte das Säurechlorid in quantitativer Ausbeute erhalten werden. Anschließend wurde mit Histidinmethylester,  $\text{NEt}_3$  in THF und  $\text{H}_2\text{O}$  (5/1), die gewünschte Verbindung in 38% Ausbeute synthetisiert.

Der letzte Schritt, die Hydrolyse der Methylesters am Histidin wurde unter verschiedenen Bedingungen ausprobiert. Für den letzten Schritt, der Hydrolyse des Methylesters an Histidin wurden verschiedenen Bedingungen getestet. Nichtsdestotrotz wurde nach 13 Versuchen entweder kein Umsatz oder die Entfernung des Histidin-Rests beobachtet, weshalb dieser Schritt nach der Hydrosilylierung verschoben wurde.

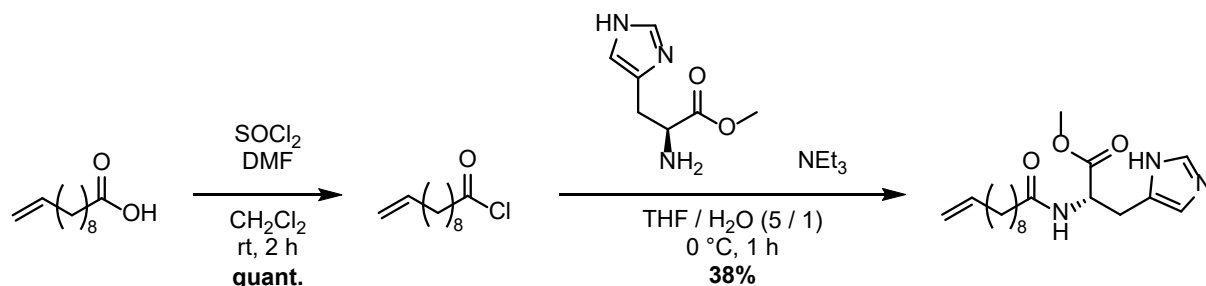


Abbildung 6: Aktivierung der Undecylensäure über Acylchlorid und anschließende Substitution mit geschütztem L-Histidin.

Für die Hydrosilylierung wurde aufgrund seiner festen Form eine Mischung des hergestellten Methylesters in wasserfreiem Mesitylen (0,1 M) hergestellt und mittels wiederholten *Freeze-Pump-Thaw* Zyklen entgast. Die Beschichtung des Wafers erfolgte danach bei  $160^\circ\text{C}$  für 18 h analog zu den vorherigen Versuchen. Anschließend wurde die Hydrolyse gemäß den Bedingungen von SAM durchgeführt (aq. HCl (6 M) bei  $75^\circ\text{C}$  für 1 h). Die Syntheseroute ist in Abbildung 7 dargestellt.

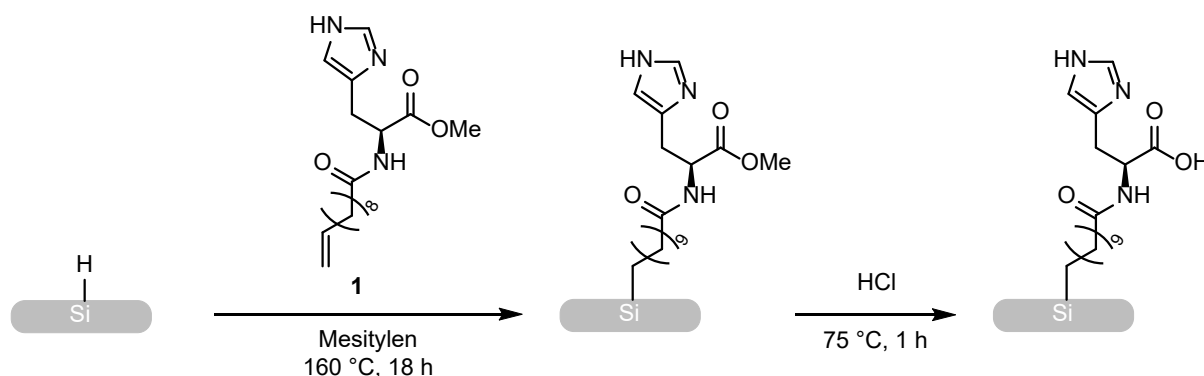
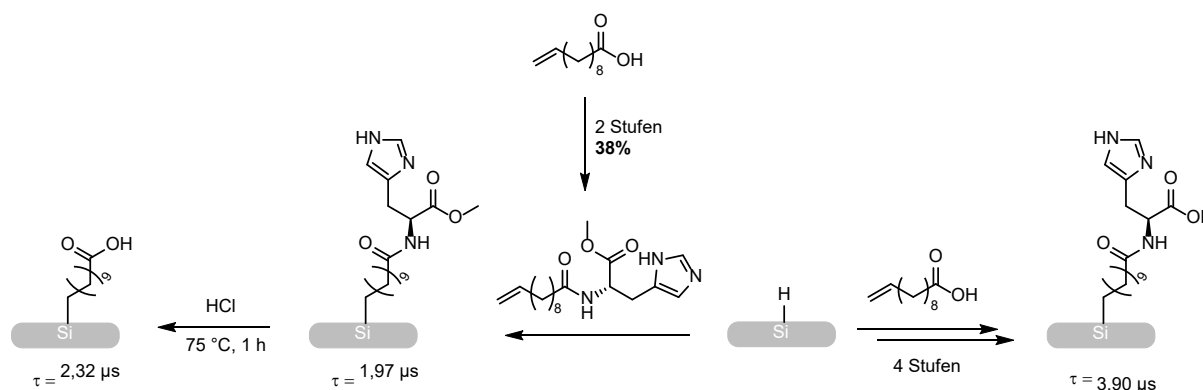
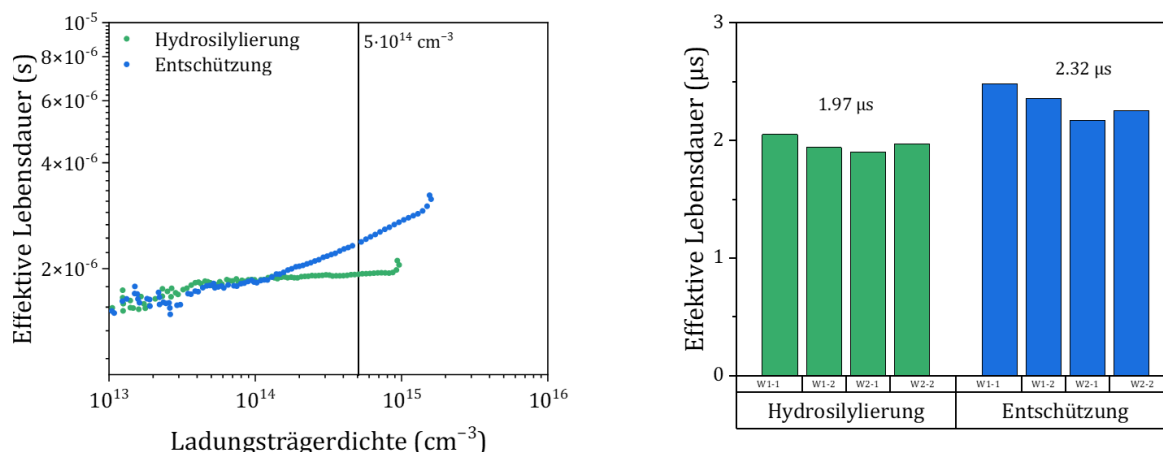


Abbildung 7: Funktionalisierung der Siliziumwafer mit der Verbindung 1 gefolgt mit der Hydrolyse mit HCl.

Um den Erfolg der Hydrolyse untersuchen zu können, wurden die Wafer vor und nach dem letzten Schritt gemessen. Die Ergebnisse sind in **Error! Reference source not found.** dargestellt.

Nach der Hydrosilylierungsreaktion wurde im Durchschnitt eine Lebensdauer von  $1,97\ \mu\text{s}$  gemessen. Aufgrund der vorhandenen geschützten Aminosäure sollte, unter der Annahme, dass die hergestellte Verbindung unter den Hydrosilylierungsbedingungen stabil blieb, die Funktionalisierung des Si-Wafers mit den Alkenen stattgefunden haben. Die geringe Lebensdauer gegenüber den über Multistep funktionalisierten Wafern (Abbildung 5, Durchschnitt  $3,90\ \mu\text{s}$ ) könnte möglicherweise auf die vorhandene Methylester-Gruppe zurückgeführt werden. Nach der Entschützungsreaktion lieferte der Wafer allerdings eine durchschnittliche Lebensdauer von  $2,32\ \mu\text{s}$ .

Die Verbesserung der Lebensdauer könnte den Erfolg der Reaktion nachweisen. Allerdings wurde der exakt gleiche Wert bei der Funktionalisierung von Undecylensäure (2,5% in Mesitylen) auf Silizium erhalten. Möglicherweise fand statt einer Hydrolyse des Methylesters eine Spaltung der Amidbindung des Histidins und der aufgetragenen Undecylenesäure statt. Mit dieser Methode wurde maximal eine Lebensdauer von  $2,48\ \mu\text{s}$  erreicht, was dementsprechend keine Verbesserung gegenüber der Multi-Step Methode oder der Funktionalisierung mit unsubstituiertem Undecylensäure ( $11,69\ \mu\text{s}$ ) darstellt.



## Zusammenfassung

Zusammenfassend wurde die Oxidschicht des Siliziums angeätzt und nach der anschließenden Hydrosilylierung mit Undecylensäure der Erfolg anhand der Lebensdauer den Ladungsträger des Wafers mit der QSSPC-Methode untersucht. Undecylensäure-funktionalisierte Siliziumwafer zeigten nach dem Anätzen mit  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  (3/1), 1% HF für 15 min und MilliQ  $\text{H}_2\text{O}$  eine Lebensdauer den Ladungsträger von bis zum 11,69  $\mu\text{s}$ . Der Einsatz von MilliQ  $\text{H}_2\text{O}$  mit Peroxomonoschwefelsäure und eine Erhöhung der Eintauchzeit (verglichen zur Prozedur 2) schien günstig für die anschließende Funktionalisierung denn eine mäßige Erhöhung der Lebensdauer erhalten wurde

Es wurden Hydrosilylierungen mit Undecylensäure bei verschiedenen Konzentrationen in Mesitylen durchgeführt (100, 10 und 2,5 %, v/v). Dabei wurde nur ein geringer Lebensdauerunterschied zwischen 100 und 10 Vol.% (9,52  $\mu$ s bzw. 9,67  $\mu$ s) festgellt. Die Verwendung einer Konzentration von 2,5% (v/v) ergab eine deutlich kürzere Lebensdauer von 2,29  $\mu$ s. Möglicherweise könnte die Homogenisierung der Reaktionsmischung bei diesen geringen Konzentrationen eine wichtigere Rolle spielen, was allerdings mit dem verwendeten Reaktor nicht möglich war. Von der Verwendung eines Magnetührers wurde hier abgesehen, da dieser die Oberfläche der Wafer beschädigt hätte. Dieser Optimierungsversuch zeigt, dass lediglich eine Konzentration von 10 Vol.% (dies entspricht bei dem verwendeten Setup einer

Menge von 50 mmol Undecylensäure) an Alken nötig ist, um einen Si-Wafer der verwendeten Größe von 79 cm<sup>2</sup> vollständig zu beschichten.

Der mit Undecylensäure funktionalisierte Siliziumwafer sollte anschließend mit Histidin funktionalisiert werden, um den Einfluss eines Dipols auf der Lebensdauer des Wafers zu untersuchen. Hierfür wurden zwei Strategien verfolgt: Zum einen wurde eine sogenannte Multistep-Synthese durchgeführt, in welcher der Siliziumwafer über vier Stufen funktionalisiert wurde, und zum anderen eine Single-Step-Methode in welcher die Histidinmethylester-funktionalisierte Undecylensäure hergestellt und anschließend über Hydrosilylierung an den Si-Wafer angebracht wurde (Abbildung 9).

Bei der Multistep-Methode (rechts dargestellt in Abbildung 9) zeigten die QSSPC Messungen eine Lebensdauer von 3.90  $\mu$ s. Eine mögliche Erklärung für diesen Wert ist eine Oxidation des Wafers durch die sukzessiven Reaktionen, welche mit den geplanten Reaktionen konkurriert hätte. Trotz vorsichtiger Handhabung könnte ein Sauerstoffeintrag stattgefunden haben, eventuell durch nicht genügend langes Entgasen der Lösungsmittel. Alternativ könnte während der Reaktionsroute eine Nebenreaktion stattgefunden haben, wodurch schlussendlich möglicherweise die gewünschte Verbindung nicht hergestellt wurde. Um den Vergleich mit dieser Funktionalisierungsart zu ermöglichen, musste zunächst die Histidin-funktionalisierte Undecylensäure hergestellt werden. Verschiedene Syntheserouten wurden getestet. Nach mehreren erfolglosen Versuchen einer Aktivierung der Carbonsäure mittels Succinimid, zeigte sich der Weg über das entsprechende Acylchlorid, gefolgt von der Umsetzung mit L-Histidinmethylester, als gute Methode. Dies ermöglichte es uns die gewünschte Verbindung in großen Maßstab herzustellen. Der letzte Schritt der Synthese, die Hydrolyse des Methylesters zu freier Aminosäure, war jedoch unter den getesteten Bedingungen nicht erfolgreich. Es wurde deshalb entschieden, diesen Schritt im Anschluss zur Beschichtung durchzuführen in Analogie zu Sam *et al.*<sup>[14]</sup>

Die Histidinmethylester-funktionalisierte Undecylensäure wurde in einer Single-Step Synthese (links dargestellt in Abbildung 9) per Hydrosilylierung auf das Silizium angebracht. Daraufhin zeigte der Si-Wafer eine Lebensdauer von 1.93  $\mu$ s. Aufgrund der sperrigen angesetzten Verbindung, könnte vermutlich die Bildung eine dichte Packung auf dem Siliziumwafer erschwert werden. Aus diesem Grund entstehen mehr wasserstoffterminierte, oxidationsempfindliche Stellen auf der Siliziumoberfläche als bei einer Multi-Step Funktionalisierung, was die gemessenen geringen Lebensdauern erklären könnte. Die anschließende Hydrolyse des Methylesters wurde analog zur vorherigen Multi-step-Methode durchgeführt (HCl (6 M) bei 75°C für 1 h). Die unterschiedliche Lebensdauer von 2.32  $\mu$ s gegenüber Multi-step-Methode (3.90  $\mu$ s) deutete auf einen Umsatz der Reaktion hin. Allerdings stimmte dieser Wert mit dem überein aus der alleinigen Beschichtung mit Undecylensäure (2,5% in Mesitylen, v/v) und deutete auf eine Entfernung der Histidinreste und damit Spaltung der Amidbindung statt der Esterbindung hin.

Insgesamt konnte mit Undecylensäure-funktionalisierten Silizium-Wafern eine maximale Lebensdauer von 11.69  $\mu$ s erreicht werden, was noch weiter unter den Anforderungen zur Herstellung von Solarzellen liegt. Die sukzessive Modifikation der angebrachten Verbindungen zeigte zudem nur einen mäßigen Einfluss auf die Lebensdauer. Unter den verwendeten Reaktionsbedingungen schien die Wahl von Undecylensäuren als Schicht auf Silizium für hohe Lebensdauer nicht geeignet, weshalb neue Kandidaten ausprobiert werden sollten.

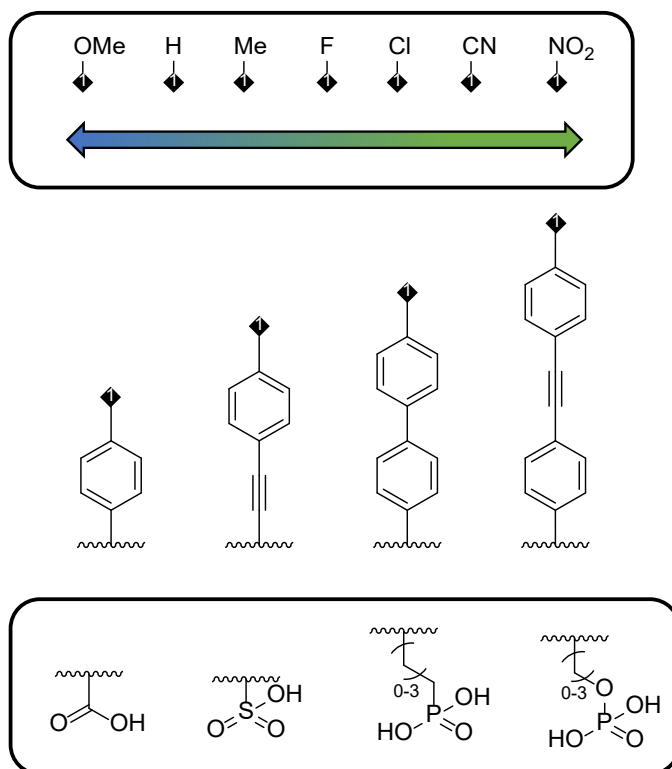


Abbildung 10: Potenzielle neue Moleküle für die Beschichtung von Si-Wafern mit Hilfe von Spin-coating. Der Ankerteil bindet an die Siliziumoberfläche wohingegen der Dipolteil einen elektronischen Effekt induziert.

## Outlook

Trotz der starken Si-C-Bindung und der daraus resultierenden Stabilität der eingeführten Schicht, erlaubt die Hydrosilylierungsreaktion aufgrund der Reaktionsbedingungen kein schnelles Screening von neuen Molekülen. Eine Beschichtung mittels Spin-Coating anstatt Hydrosilylierung könnte sich für dieses Ziel besser eignen. Bei dieser Beschichtungsart werden die zu beschichtenden Verbindungen in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst, auf den rotierenden Siliziumwafer getropft und dementsprechend gleichmäßig verteilt. Für diesen Zweck eignen sich polare Ankergruppen wie  $\text{-CO}_2\text{H}$  oder  $\text{-PO}_4\text{H}_2$ , die am Silizium über ionische Bindungen koordinieren können und dadurch mechanische Haftung induzieren. Diese benzolhaltigen Strukturen (mögliche Kandidaten in Abbildung 10) könnten auf einer Seite die erwähnte Ankergruppe sowie einen, durch an den restlichen Substitutionsstellen, zusätzlichen Dipolteil tragen. Dies könnte eine alternative Strategie sein, um neue potenzielle Verbindungen zu finden.

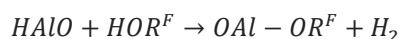
## Quellen

- [1] S. Avasthi, Y. Qi, G. K. Vertelov, J. Schwartz, A. Kahn, J. C. Sturm, *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *96*, 27–30.
- [2] C. R. Engst, M. Rommel, C. Bscheid, I. Eisele, C. Kutter, *J. Appl. Phys.* **2017**, *122*, 215704.
- [3] S. R. Puniredd, S. Jayaraman, S. H. Yeong, C. Troadec, M. P. Srinivasan, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 1397–1403.
- [4] S. P. Pujari, L. Scheres, A. T. M. Marcelis, H. Zuilhof, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2014**, *53*, 6322–6356.
- [5] R. L. Cicero, M. R. Linford, C. E. D. Chidsey, *Langmuir* **2000**, *16*, 5688–5695.
- [6] M. R. Linford, P. Fenter, P. M. Eisenberger, C. E. D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3145–3155.
- [7] M. Calistri-Yeh, E. J. Kramer, R. Sharma, W. Zhao, M. H. Rafailovich, J. Sokolov, J. D. Brock, *Langmuir* **1996**, *12*, 2747–2755.
- [8] N. S. Bhairamadgi, S. P. Pujari, F. G. Trovela, A. Debrassi, A. A. Khamis, J. M. Alonso, A. A. Al Zahrani, T. Wennekes, H. A. Al-Turaif, C. Van Rijn, Y. A. Alhamed, H. Zuilhof, *Langmuir* **2014**, *30*, 5829–5839.
- [9] J. Terry, M. R. Linford, C. Wigren, R. Cao, P. Pianetta, C. E. D. Chidsey, *J. Appl. Phys.* **1999**, *85*, 213–221.
- [10] G. S. Higashi, Y. J. Chabal, G. W. Trucks, K. Raghavachari, *Appl. Phys. Lett.* **1990**, *56*, 656–658.
- [11] A. B. Sieval, V. Vleeming, H. Zuilhof, E. J. R. Sudhölter, *Langmuir* **1999**, *15*, 8288–8291.
- [12] C. Reichel, U. Würfel, K. Winkler, H.-F. Schleiermacher, M. Kohlstädt, M. Unmüssig, C. A. Messmer, M. Hermle, S. W. Glunz, *J. Appl. Phys.* **2018**, *123*, 024505.
- [13] J. E. Bello, P. Stamm, H. P. Leinaas, S. Schulz, *European J. Org. Chem.* **2019**, *2019*, 2158–2162.
- [14] S. Sam, J. N. Chazalviel, A. C. Gouget-Laemmel, F. Ozanam, P. Allongue, C. Henry De Villeneuve, N. Gabouze, S. Djebbar, *Surf. Interface Anal.* **2010**, *42*, 515–518.



## Beschichtungen mit Aluminiumverbindungen HAIO und Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> via chemischer Gasphasenabscheidung

In diesem Teil wurden Siliziumwafer mit verschiedenen Aluminiumverbindungen beschichtet, die noch reaktive Wasserstoffatome enthalten. Ziel war es auch hier eine Passivierung zu erreichen. Im Falle einer erfolgreichen Passivierung war geplant eine anschließende Behandlung der Wafer mit fluorierten Alkoholen durchzuführen, um dadurch eine Polarisierung der Oberfläche zu erreichen. Die Idee war, dass die Alkohole an den Wasserstoffstellen mit den Beschichtungen reagieren können, um unter Abspaltung von elementarem Wasserstoff auf der Oberfläche über Sauerstoffatome an das Aluminium zu binden:



### Eingesetzte Vorläufermoleküle

Die Chemische Gasphasenabscheidung eignet sich gut, um glatte Oberflächen zu beschichten und wird in der Halbleitertechnik deshalb auch häufig eingesetzt<sup>5,6</sup>. Um eine solche Beschichtung durchzuführen, braucht es Vorläufermoleküle, die sich leicht in die Gasphase überführen lassen. Bei Temperaturen, die das Substrat nicht zerstören, gehen diese Moleküle eine Zersetzungsreaktion ein, welche zum gewünschten Feststoff führt.

In diesem Fall wurde das Vorläufermolekül (H<sub>2</sub>AlO<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub> eingesetzt. Das Dimer besteht aus zwei Aluminiumatomen, die über zwei O<sup>t</sup>Bu-Einheiten verbrückt sind und an denen sich jeweils zwei Wasserstoffatome befinden (Abbildung 11).

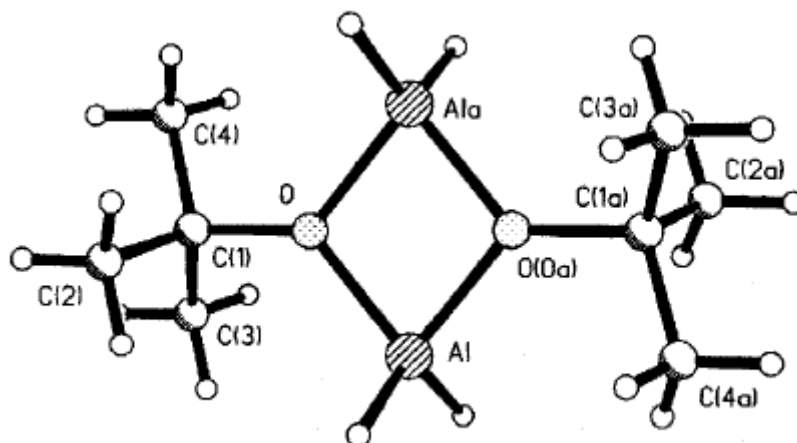


Abbildung 11: Struktur des eingesetzten Vorläufermoleküls<sup>7</sup>.

Dieses Molekül lässt sich schon bei Raumtemperatur unter reduziertem Druck in die Gasphase überführen und bildet bereits bei niedrigen Temperaturen von um die 250°C die oben erwähnte Verbindung HAIO. Weitere Zersetzungswege sind die Bildung von Al@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit einem Al:O Verhältnis von 0.95(9):1.00 in zwei möglichen Ausführungen bei höheren Temperaturen. Auch ein Erhitzen der HAIO Beschichtung auf über 600°C kann zu diesen Al@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> führen<sup>8,9</sup>.

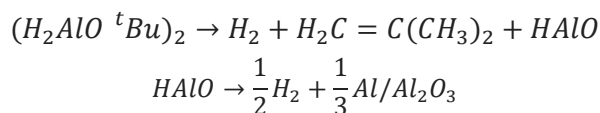
<sup>5</sup> S. M. Sze (Ed.) *Semiconductor Devices: Pioneering Papers*, WORLD SCIENTIFIC, 1991.

<sup>6</sup> M. J. Ludowise, *Journal of Applied Physics* **1985**, 58, R31-R55.

<sup>7</sup> M. Veith, S. Faber, H. Wolfanger, V. Huch, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 381.

<sup>8</sup> Veith, M., Andres, K., Stefan Faber, , Blin, J., Zimmer, M., Wolf, Y., Schnöckel, H., Köppe, R., de Masi, R. and Hüfner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 4387.

<sup>9</sup> M. Veith, J. Lee, M. Martinez Miró, C. K. Akkan, C. Dufloux, O. C. Aktas, *Chemical Society reviews* **2012**, 41, 5117.



Die erhaltenen HalO Beschichtungen sind an Luft nicht stabil, weshalb eine andere Möglichkeit der Weiterverarbeitung eine Reaktion an Luft unter Bildung der entsprechenden Oxide ist.

## Experimentelles

### Durchführung der Chemischen Gasphasenabscheidung

Da die eingesetzten Reagenzien und die erhaltene Beschichtung an Luft nicht stabil sind musste die Beschichtung unter inerten Bedingungen durchgeführt werden. Dazu wurde eine Glasapparatur entworfen, die in Abbildung 12 gezeigt ist.

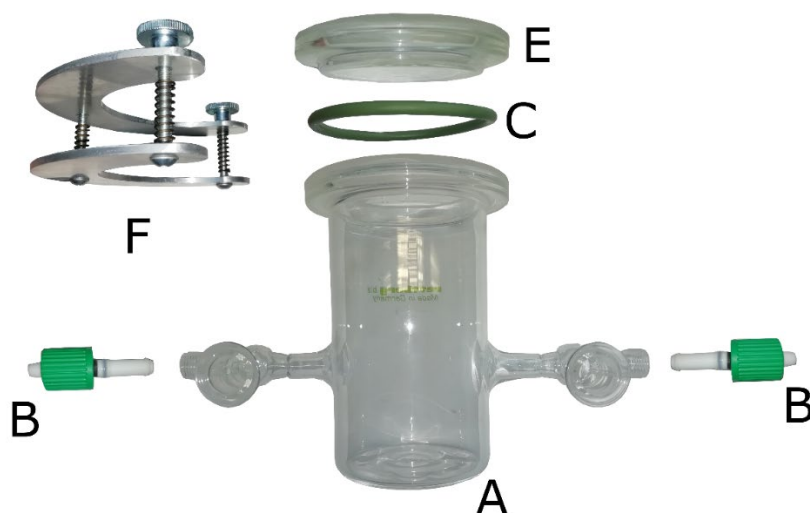


Abbildung 12: Apparatur zur Beschichtung von Siliziumwafern.

Die Anforderungen an diese Apparatur waren: (1) dass sie gegen die eingesetzten Temperaturen stabil ist, (2) dass sie eine Inerte Beschichtung ermöglicht, (3) dass ein Wafer darin gleichmäßig erhitzt werden kann und (4) dass sie, wenn nötig, auch für den Transport der Wafer zur Messstation genutzt werden kann, um den Luftkontakt möglichst gering zu halten. Um die Temperaturstabilität zu gewährleisten, wurde der Dichtungsring (C) in einem Abstand zu der Auflagefläche des Reaktionsgefäßes (A) angebracht. Der Boden des Gefäßes ist flach, sodass die Wafer gut darauf aufliegen und gleichmäßig von unten erhitzt werden können.

Um eine Arbeit unter Inertbedingungen und ohne Verunreinigungen zu gewährleisten, wurden die beiden Glasflansche (B) mit PTFE-Spindeln versehen. So kann auf der einen Seite ein Kolben mit Vorläufermolekül und auf der anderen Seite in Schlauch zur Schlenk-Line angeschlossen werden und schnell und unkompliziert zwischen Vakuum und Schutzgasatmosphäre gewechselt werden. Außerdem lässt sich der Deckel (E), der mit der Dreipunktklemme (F) befestigt ist, schnell abnehmen und der Wafer im Gegenstrom wenden, sodass beide Seiten beschichtet werden. Auch hier kann fettfrei gearbeitet werden, sodass kein Risiko einer Kontamination mit Schliff fett besteht.

Die benötigte Temperatur in der Apparatur wurde mit einer Heizhaube eingestellt.

Wie auch in AP2.1a angesprochen, wurden die Wafer vor der Beschichtung einem HF-Dip unterzogen, um sie vom nativen Oxid an der Oberfläche zu befreien. Dazu wurden die Wafer für eine Minute in 1% HF getaucht und anschließend für 5 min in deionisiertem Wasser belassen, bevor Sie mit einem N<sub>2</sub>-Strom von Wasser befreit und anschließend direkt in der Beschichtungsapparatur ins Vakuum gebracht wurden.

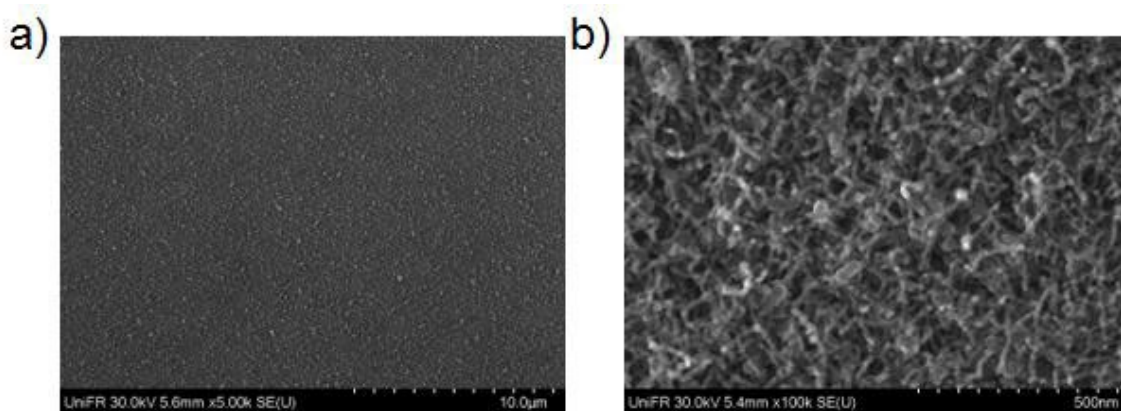
#### Bestimmung der Beschichtungsbedingungen

Eine direkte Kontrolle der Wafertemperatur beim Beschichten war nicht möglich. Deshalb wurde ein Temperaturprogramm entworfen, um zu gewährleisten, dass der jeweilige Wafer auf die gewünschte Temperatur erreicht hat, bevor er dem Vorläufermolekül ausgesetzt wurde. Nach Anschließen der Schlenk-Line auf der einen und dem Kolben mit Vorläufermolekül auf der anderen Seite wurde der Wafer unter Vakuum für 30 min erhitzt. Erst danach wurde das Vakuum zum Kolben mit Vorläufermolekül geöffnet und der Wafer für 30 min beschichtet. Nach einer Abkühlzeit von weiteren 30 min wurde der Wafer im Argongegenstrom gewendet und das gleiche Verfahren auf der anderen Seite durchgeführt.

Um die Temperatur der Wafer bei den jeweiligen Temperatureinstellungen der Heizhaube zu bestimmen, wurde ein Wafer ebenfalls für 30 min im Vakuum bei jeder möglichen Temperatureinstellung der Heizhaube erhitzt und anschließend eine Temperaturmessung mit einem Infrarotthermometer durchgeführt. Diese Messung wurde jeweils drei Mal wiederholt und der Mittelwert als die jeweilige Beschichtungstemperatur angenommen. Der Messfehler auf dem Infrarotthermometer war bei dieser Methode mit circa  $\pm 1^\circ\text{C}$  relativ klein. Jedoch muss erwähnt werden, dass die Emissionskonstante der Siliziumwafer bestimmt wurde, indem eine Temperaturmessung des Wafers bei einer bekannten Temperatur durchgeführt wurde und die Emissionskonstante am Thermometer verändert wurde, bis es den richtigen Wert anzeigte. Es ist also wahrscheinlich, dass hier auch ein Fehler vorliegt, der größer als die oben genannten  $\pm 1^\circ\text{C}$  ist.

#### Beschichtungen bei hohen Temperaturen

Im ersten Schritt wurde überprüft, ob eine Beschichtung mit diesem Setup möglich ist. Dazu wurde ein Überschuss an Vorläufermolekül von 115 mg eingesetzt und der Wafer auf die maximal mögliche Temperatur von  $430^\circ\text{C}$  gebracht. Die so erhaltene Schicht wurde anschließend per Rasterelektronenmikroskopie (SEM) und Energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) untersucht. Daraus resultierte eine in Abbildung 13 dargestellte Schicht aus Fadenstrukturen auf dem gesamten Wafer.



*Abbildung 13: Beschichtung mit 115 mg Precursor bei  $430^\circ\text{C}$ . a) Großer ausschnitt b) kleinerer Ausschnitt.*

Um die Dicke der Schicht zu bestimmen wurde der Wafer mittig gebrochen und der Querschnitt der Schicht im SEM, wie in Abbildung 14 gezeigt, vermessen. Die Dicke der Schicht wurde so

auf ungefähr 75 nm bestimmt. Die Schicht besteht aus sogenannten *Nanowires*, die laut Literatur eigentlich erst ab Temperaturen ab 500°C zu erwarten sind. Und bei den hier eingesetzten Temperaturen wären eher sogenannte *Nanoballs* zu erwarten gewesen. Die Erklärung für das Entstehen dieser Fäden ist, dass sich auf einer glatten Oberfläche die Schmelztemperatur von Aluminium heruntersetzt und sich kleine Tröpfchen bilden, an denen die Fäden dann wachsen<sup>10</sup>. Aufgrund der sehr glatten Oberfläche der eingesetzten Wafer kann es sein, dass hier diese Tröpfchen schon bei geringeren Temperaturen entstehen.

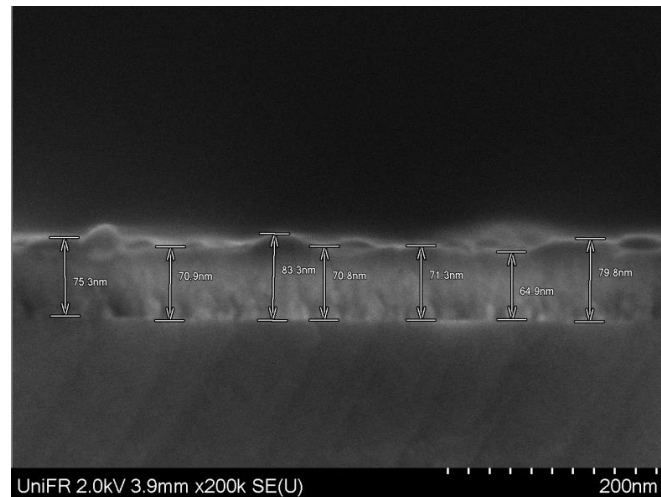


Abbildung 14: Querschnitt der erhaltenen Schicht.

Die Zusammensetzung der Schicht wurde per EDX untersucht und es konnte, wie in Abbildung 15 zu sehen, gezeigt werden, dass sie hauptsächlich aus Aluminium und Sauerstoff besteht, was den bei diesen Temperaturen zu erwartenden Al@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Beschichtungen entspricht. Die Abwesenheit von Wasserstoff kann im EDX nicht überprüft werden, sie wurde jedoch in einem anderen Experiment wie im Abschnitt „Beschichtungen bei geringeren Temperaturen“ gezeigt.

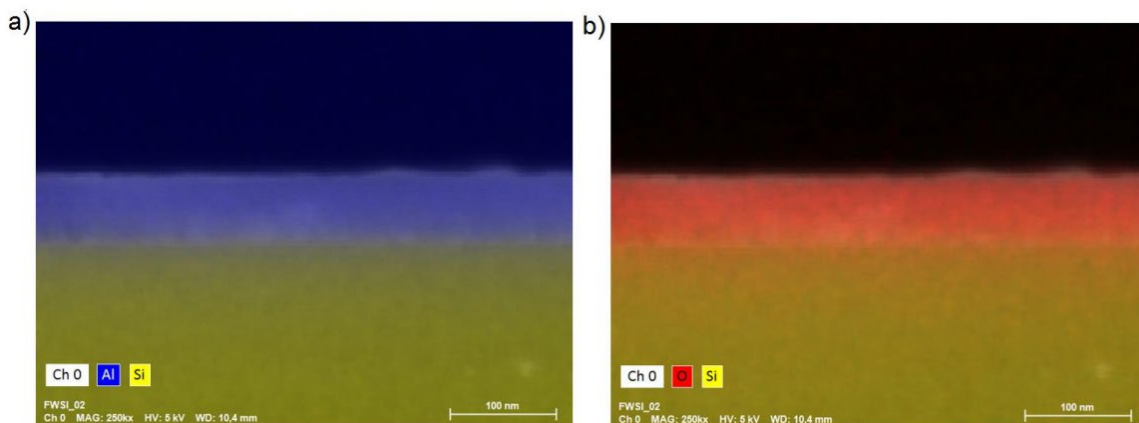


Abbildung 15: Querschnitt des beschichteten Wafers a) EDX-Aufnahme Al und Si b) EDX Aufnahme O und Si.

Anschließend wurde untersucht, ob eine Skalierung der Beschichtung möglich ist. Dazu wurde die Menge des Precursors auf 1,7 mg pro Seite des Wafers reduziert. Die Hoffnung war, dass eine Reduzierung der Precursormenge eine entsprechend dünnere Schicht zur Folge haben würde. Wie in Abbildung 16 zu sehen, bildeten sich stattdessen einzelne Cluster von Fäden. Dies lässt den Schluss zu, dass ein Aufwachsen an der Beschichtung selbst schneller erfolgt

<sup>10</sup> M. Veith, J. Lee, M. Martinez Miró, C. K. Akkan, C. Dufloux, O. C. Aktas, *Chem Soc. Rev.* **2012**, *41*, 5117.

als am Wafer. Es wurden noch weitere Tests mit verschiedenen Mengen an Vorläufermolekülen durchgeführt. Auch diese führten zu ähnlichen Ergebnissen. In Tabelle 2 sind die verschiedenen Beschichtungen und die dazugehörigen Minoritätsträgerlebensdauern aufgelistet.

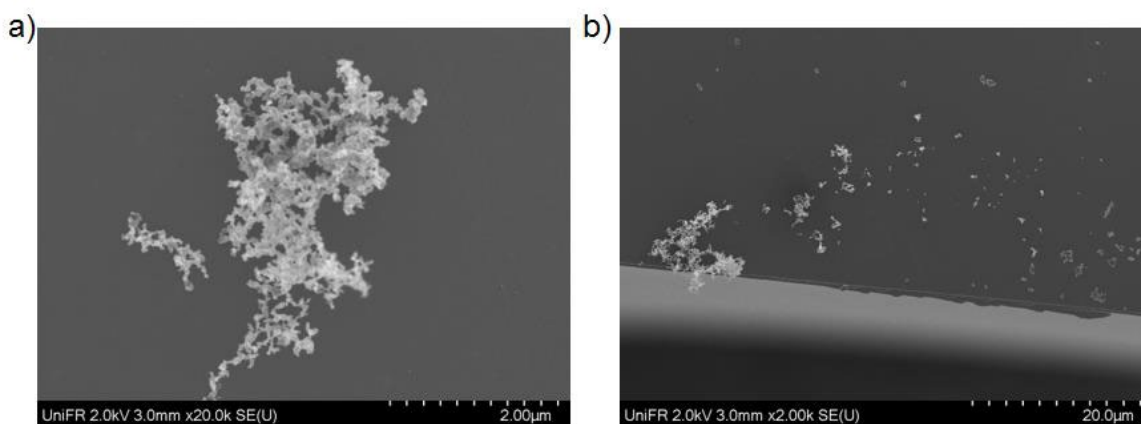


Abbildung 16: Beschichtung mit 1,7 mg Precursor. a) Nahaufnahme b) Größerer Ausschnitt.

Tabelle 2: Durchgeführte Beschichtungen bei 430°C und die zugehörige Messung der Minoritätsträgerlebensdauern.

Probenbezeichnung	Menge $(\text{H}_2\text{AlO}^i\text{Bu})_2$ [mg] pro Seite	Minoritätsträgerlebenszeit [µs]
Unbehandelter Wafer	-	0,96
fw-Si-01	110	1,02
fw-Si-02	110	-
fw-Si-03	1,7	1,07
fw-Si-04	1,8	1,07
fw-Si-05	6,5	2,06

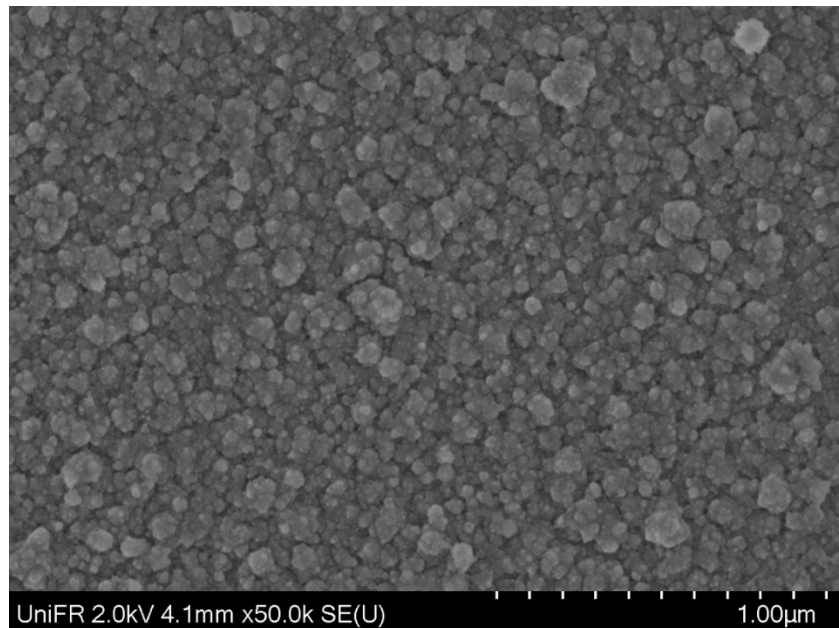
### Beschichtungen bei geringeren Temperaturen

Das eigentliche Ziel der Beschichtung waren HAIO-Schichten, die bei Temperaturen um 270°C erwartet wurden. Nachdem die Beschichtungen bei 430°C nicht das erhoffte Ergebnis erzielten wurden weitere Beschichtungen im Temperaturbereich von 240-330°C durchgeführt und zum Teil im SEM untersucht. In Tabelle 3 sind die durchgeführten Experimente zusammengefasst.

Tabelle 3: Durchgeführte Beschichtungsexperimente zwischen 260 und 330°C

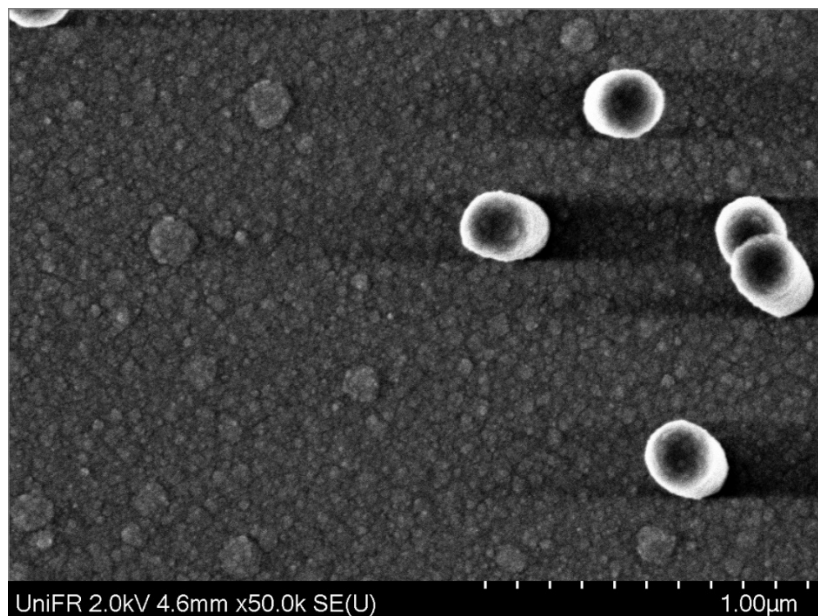
Probenbezeichnung	Menge $(\text{H}_2\text{AlO}^i\text{Bu})_2$ [mg] pro Seite	Temperatur der Beschichtung [°C]	Beobachtete Struktur
fw-Si-06	13	330	-
fw-Si-07	7	260	Nanoballs, instabil
fw-Si-08	7	280	Nanoballs, instabil
fw-Si-09	7	313	Nanoballs, zwei Arten, instabil
fw-Si-10	1	260	-

In Abbildung 17 ist eine SEM-Aufnahme der Beschichtung bei 260°C dargestellt. Es sind hier Nanoballs zu erkennen, es ist aber aufgefallen, dass die Beschichtung unter dem Elektronenstrahl nicht stabil war und darum nicht für lange Zeit an einer Stelle aufgenommen werden konnte, was für eine veränderte Zusammensetzung der Beschichtung, im Vergleich zu denen bei höheren Temperaturen, spricht. Es ist davon auszugehen, dass es sich hier um die angestrebte HAIO-Schicht handelt.



*Abbildung 17: SEM-Aufnahme der Beschichtung auf fw-Si-07.*

In Abbildung 18 ist die Beschichtung bei 313°C dargestellt. Auch hier sind die gleichen Nanoballs wie in Abbildung 17 zu sehen diesmal jedoch auch andere einzeln verteilte Strukturen, die auch im Elektronenstrahl stabil blieben. Es wurde davon ausgegangen, dass bei dieser Temperatur gerade ein Übergang von der Beschichtung mit HAIO zu der mit  $\text{Al@Al}_2\text{O}_3$  beginnt, weshalb für die Experimente zur Bestimmung der Minoritätsträgerlebenszeit eine Temperatur von 240°C und 280°C ausgewählt wurde.



*Abbildung 18: SEM-Aufnahme der Beschichtung auf fw-Si-09.*

In Tabelle 4 sind die durchgeführten Beschichtungen zur Bestimmung der Minoritätsträgerlebensdauer zusammengefasst. Die Wafer wurden je direkt nach der Beschichtung gemessen und anschließend wurde die erhaltene Beschichtung an der Atmosphäre bei 60°C oxidiert und der Wafer anschließend erneut gemessen. Zusätzlich zu den Wafern, die durch einen HF-Dip von Oxiden befreit wurden, wurden auch vorher oxidierten Wafer verwendet. Diese Wurden bei 240, 280 und 430°C beschichtet. Die bei 240 und bei 280°C beschichteten Wafer wurden auch hier bei 60°C an der Luft oxidiert und anschließend noch einmal gemessen. Außerdem wurden zum Schluss noch einige Wafer bei 240°C



beschichtete und anschließend in einem Ofen auf 750°C erhitzt um eine Umwandlung der HAIO-Schicht in eine Al@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht zu erhalten. Diese sollte gleichmäßiger auf dem Wafer verteilt sein als die vorher erhaltenen Schichten bei hohen Temperaturen.

In Tabelle 4 sind die einzelnen Experimente zusammengefasst. Keine der Beschichtungen hat eine signifikante Erhöhung der Minoritätsträgerlebenszeit zur Folge gehabt.

**Tabelle 4: Durchgeführte Beschichtungen, jeweils mit 7mg (H<sub>2</sub>AlO<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub> pro Seite des Wafers.**

Probenbezeichnung	Art des Wafers	Temperatur der Beschichtung [°C]	Minoritätsträgerlebenszeit [μs]
fw-Si-11	Nasschem. Oxid 1,2-1,5nm	240	4,5
fw-Si-11	Nach oxidation	240	4,5
fw-Si-12	Nasschem. Oxid 1,2-1,5nm	280	1,7
fw-Si-12	fw-Si-12		3,7
fw-Si-13	Nasschem. Oxid 1,2-1,5nm	430	2,3
fw-Si-14	Thermisches Oxid 1,4 nm	240	4,3
fw-Si-14	Nach Oxidation		1,0
fw-Si-15	Thermisches Oxid 1,4 nm	280	1,1
fw-Si-15	Nach Oxidation		1,0
fw-Si-16	Thermisches Oxid 1,4 nm	430	2,5
fw-Si-17	Thermisches Oxid 1,7 nm	240	2,5
fw-Si-17	Nach Oxidation		3,0
fw-Si-18	Thermisches Oxid 1,7 nm	280	3,6
fw-Si-18	Nach Oxidation		1,3
fw-Si-19	Thermisches Oxid 1,7 nm	430	1,1
fw-Si-20	HF-Dip	240	6,7
fw-Si-20	Nach Oxidation		3,6
fw-Si-21	Thermisches Oxid 1,4 nm		0,6
fw-Si-22	Kein Oxid, HF-Dip	240/750	1,0
fw-Si-23	Thermisches Oxid 1,7 nm	240/750	0,3
fw-Si-24	Nasschem. Oxid 1,2-1,5nm	240/750	0,4

Um zu überprüfen, ob die Beschichtung bei niedrigen Temperaturen tatsächlich HAIO ergeben hat, wurde ein Wafer bei 240°C mit 200 mg Ausgangsmaterial beschichtet und anschließend im IR untersucht. Hier wurden aufgrund von Literaturdaten charakteristische H-Al-Signale bei 1925 und 1670 cm<sup>-1</sup> erwartet<sup>11</sup>. Wie in Abbildung 19 gezeigt konnten diese Signale jedoch nicht beobachtet werden. Eine mögliche Erklärung dafür ist die Verwendung von normalem ATR-IR in dieser Arbeit während in der Literatur mit Winkelabhängiger Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie gearbeitet, die am verwendeten Gerät nicht durchgeführt werden konnte und die besonders geeignet für IR-Messungen dünner Schichten ist.

<sup>11</sup> Veith, M., Andres, K., Stefan Faber, Blin, J., Zimmer, M., Wolf, Y., Schnöckel, H., Köppe, R., de Masi, R. and Hüfner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 4387.

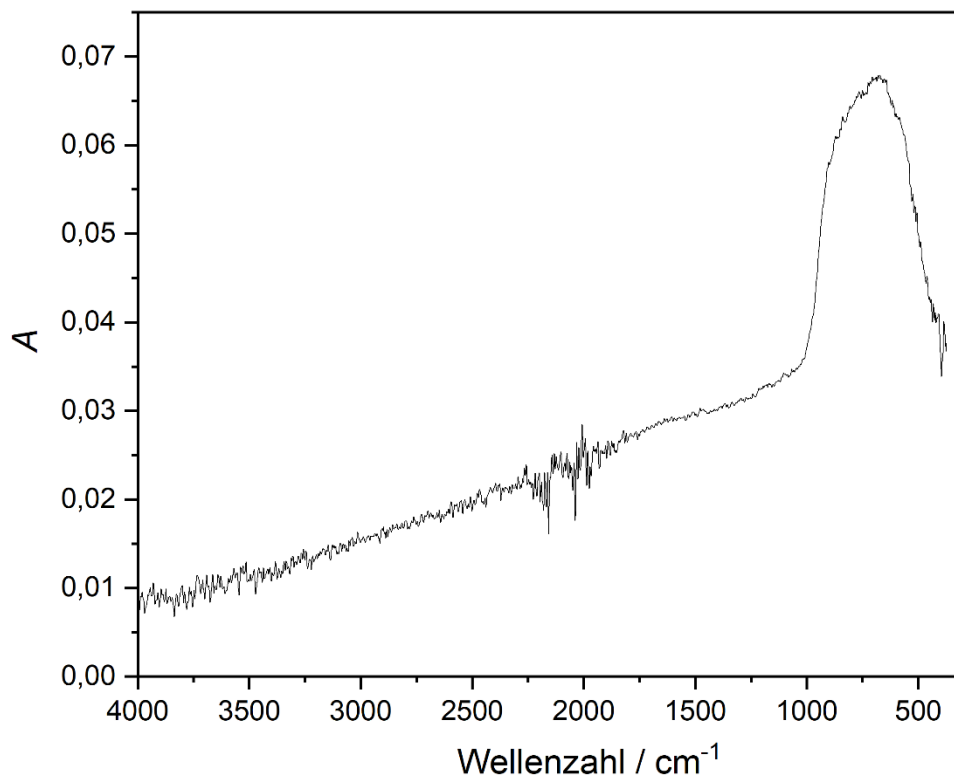


Abbildung 19: IR-Messung eines Wafers, der mit 200 mg Precursor bei 240°C beschichtet wurde.

Um dennoch zu überprüfen, ob HAIO bei der Beschichtung entstanden ist, wurde der so beschichtete Wafer, sowie ein mit 200 mg bei 450°C beschichteter Wafer in Wasser getaucht. Bei dem Wafer, der bei niedriger Temperatur beschichtet wurde, konnte dabei eine Gasentwicklung beobachtet werden, was für das Vorhandensein von HAIO spricht, während bei dem bei hoher Temperatur beschichteten Wafer keine Gasentwicklung beobachtet werden konnte.

## Zusammenfassung

Siliziumwafer mit verschiedenen Oberflächen wurden mit einem  $(\text{H}_2\text{AlO}^i\text{Bu})_2$  Precursor via Chemischer Gasphasenabscheidung bei verschiedenen Temperaturen beschichtet. Somit wurden HAIO und  $\text{Al}@\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichten erhalten, die anschließend mit SEM, EDX und IR untersucht wurden. An den so beschichteten Wafers wurden Minoritätsträger-lebensdauernmessungen durchgeführt, um zu untersuchen, ob die Beschichtungen eine Passivierung der Wafer zur Folge hatten. Es konnte jedoch bei keinem der Wafer eine Erhöhung der Minoritätsträgerlebenszeit beobachtet werden. Darum muss man zu dem Schluss kommen, dass das eingesetzte Vorläufermolekül in dem hier eingesetzten Aufbau wahrscheinlich keine passivierende Beschichtung bildet, welche eine Erhöhung der Minoritätsträgerlebensdauer induziert.

Vor allem bei den Beschichtungen mit  $\text{Al}@\text{Al}_2\text{O}_3$  war das überraschend, da eine Beschichtung mit reinem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  positive Auswirkungen haben kann. Mögliche Gründe für die Unwirksamkeit der hier eingesetzten Beschichtungen können das zusätzlich enthaltene Elementare Aluminium und die Struktur der Beschichtung sein. Es ist möglich, dass die zuvor erwähnten Nanowires und Nanoballs nicht den gesamten Wafer bedecken und darum keine Passivierung



zur Folge haben. In dem Fall könnte eine Beschichtung per Atomlagenabscheidung vielleicht bessere Ergebnisse erzielen, da sich dort solche Strukturen weniger stark ausbilden.

Falls der Grund in der Chemischen Zusammensetzung der erhaltenen Schichten liegt, würde auch eine Änderung der Beschichtungsmethode keine Verbesserung zur Folge haben. In diesem Fall müssen andere Beschichtungen verwendet werden.

Die ursprünglich geplante Funktionalisierung mit fluorierten Alkoholen wurde nicht durchgeführt, da sie nur bei einer bereits vorhandenen Passivierung sinnvoll gewesen wäre.

Falls eine Beschichtung per Atomlagenabscheidung doch zu einer Passivierung führt, sollte die Funktionalisierung ausprobiert werden.

#### AP2.1c: Organische, selbstorganisierende Monoschichten

In der Literatur konnte bereits gezeigt werden, dass organische Materialien, neben anorganischen Materialien, eine effektive Möglichkeit bieten, einen ladungsträgerselektiven Kontakt für Siliziumsolarzellen zu realisieren. Unter der Vielzahl von organischen Materialien weisen organische Moleküle mit einem permanenten Dipolmoment besondere Merkmale auf, die es erlauben einen löcher- oder elektronenselektiven Kontakt auszubilden.

Dipolmaterialien basierend auf Aminosäuren

- L-Histidin, L-Tryptophan, L-Phenylalanin, Glycin und Sarcosin aber auch den Nukleinbasen
- Adenin, Guanin, Cytosin und Thymin

wurden hinsichtlich der Kontakteigenschaften wie der effektiven Minoritätsladungsträgerlebensdauer  $\tau_{\text{eff}}$ , der indirekten und direkten Offenklemmspannung (i)  $V_{\text{oc}}$  und des spezifischen Kontaktwiderstand  $\rho_c$  untersucht.

Mit der Aminosäure L-Histidin konnten bereits vielversprechend Ergebnisse gezeigt werden.

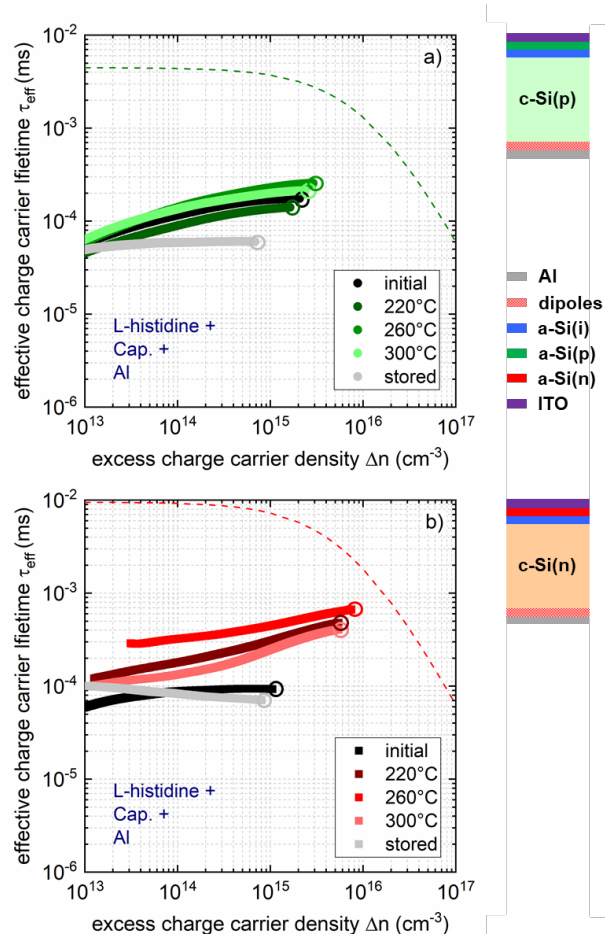


Abbildung 20: Effektive Minoritätsladungsträgerlebensdauer  $\tau_{\text{eff}}$  in Abhängigkeit der Überschussladungsträgerdichte für n- (a) und p-typ (b) Solarzellen-Präkursoren mit einem einseitigen elektronenselektiven Kontakt basierend auf dem Dipolmaterial L-Histidin gemischt mit dem Fluortenside Capstone und dem Metall Aluminium als Elektrode. Die Solarzellen-Präkursoren wurden sequenziell bei den gezeigten Annealtemperaturen erhitzt und anschließend bei Raumtemperatur mittels modulierter Photolumineszenz gemessen. Ebenfalls gezeigt ist das Limit der effektive Minoritätsladungsträgerlebensdauer welches durch die Auger-Rekombination gegeben ist. Die Vorderseite der Solarzellen-Präkursoren ist durch einen Schichtstapel basierend auf ITO/a-Si(n)/a-Si(i) oder ITO/a-Si(p)/a-Si(i) gekennzeichnet.

In *Abbildung 20* sind die Lebensdauern von Solarzellen-Präkursoren mit einem einseitigen elektronenselektiven Kontakt basierend auf dem Dipolmaterial L-Histidin gemischt mit dem Fluortenside Capstone und dem Metall Aluminium als Elektrode dargestellt. Direkt nach dem Aufschleudern der Dipolschicht und dem Aufdampfen der Elektrode bei den p-typ Solarzellen-Präkursoren, ermöglicht der elektronenselektive Kontakt eine  $\tau_{\text{eff}}$  von etwa 175  $\mu\text{s}$  bei Beleuchtung mit einer Sonne (siehe *Abbildung 20*). Nach einem Anneal bei 260°C wurde eine maximale  $\tau_{\text{eff}}$  von 256  $\mu\text{s}$  erreicht. Dies entspricht einem Anstieg im  $iV_{\text{oc}}$  von 675 mV to 683 mV bei Beleuchtung mit einer Sonne. Für n-typ Solarzellen-Präkursoren beträgt  $\tau_{\text{eff}}$  lediglich 94  $\mu\text{s}$ , welche sich jedoch nach einem Anneal von 260°C signifikant auf 664  $\mu\text{s}$  erhöht. Dies entspricht einem Anstieg im  $iV_{\text{oc}}$  von 647 mV to 703 mV bei Beleuchtung mit einer Sonne. Bei höheren Annealtemperaturen ist jedoch eine Abnahme in  $\tau_{\text{eff}}$  zu erkennen. Auffällig ist auch, dass nach Lagerung für einige Monate an Luft ein drastischer Einbruch in  $\tau_{\text{eff}}$  erfolgte und lediglich 72  $\mu\text{s}$  und 60  $\mu\text{s}$  für n- bzw. p-typ Solarzellen-Präkursoren gemessen wurden.

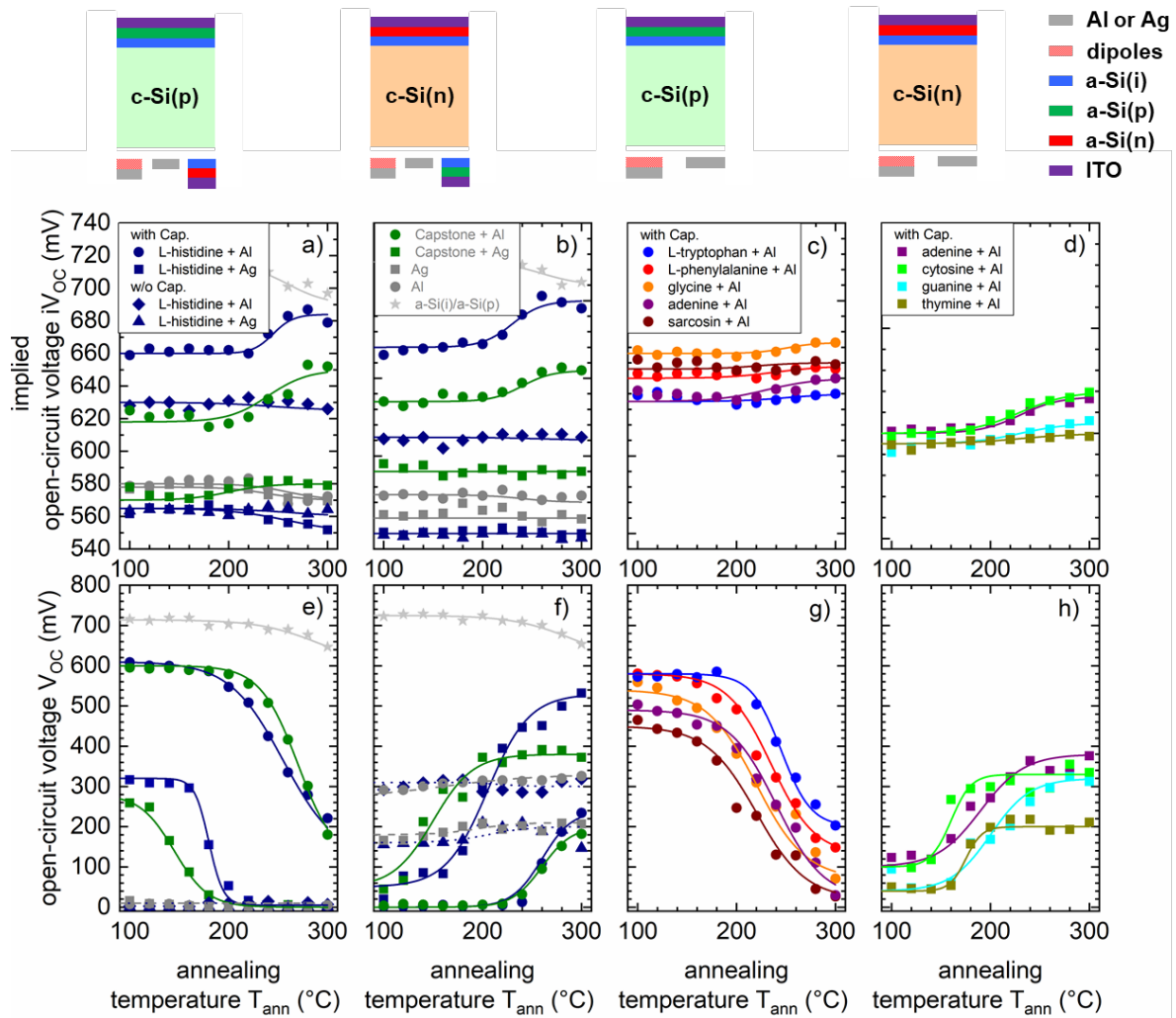


Abbildung 21: Indirekte und direkte Offenkremspannung ( $iV_{oc}$  in Abhängigkeit der Annealtemperatur für p- (a,c und e,g) und n-typ (b,d und f,h) Solarzellen-Präkursoren mit einem einseitigen elektronenselektiven Kontakt basierend auf den folgenden Dipolen (a,b und e,f) L-Histidine mit (Kreise und Quadrate) und ohne (Rauten und Dreiecke) dem Fluortenside Capstone und dem Metall Aluminium (Al) oder Silber (Ag) als Elektrode und (c,d und g,h) L-Tryptophan, L-Phenylalanin, Glycin und Sarcosin und Adenin, Guanin, Cytosin und Thymin und dem Metall Aluminium (Al) als Elektrode. Die Vorderseite der Solarzellen-Präkursoren ist durch einen Schichtstapel basierend auf ITO/a-Si(n)/a-Si(i) or ITO/a-Si(p)/a-Si(i) gekennzeichnet.

Neben der effektiven Minoritätsladungsträgerlebensdauer  $\tau_{eff}$  ist auch ein Vergleich der indirekten und direkten Offenkremspannung ( $iV_{oc}$  der Solarzellen-Präkursoren sehr informativ und hilfreich, um die neuartigen elektronenselektiven Kontakte basierend auf verschiedenen Dipolmaterialien zu qualifizieren. In einem weiteren Schritt wurden deshalb die zuvor bereits gezeigten Solarzellen-Präkursoren mit verschiedenen Dipolmaterialien auf der Rückseite in Abhängigkeit der Ausheiltemperatur miteinander verglichen. Als Referenzstrukturen dienen hierbei Solarzellen-Präkursoren, bei denen das Metall Aluminium als Elektrode direkt auf Silizium aufgebracht wurde und bei denen die Schichtstapel basierend auf ITO/a-Si(n)/a-Si(i) oder ITO/a-Si(p)/a-Si(i) einen exzellenten elektronen- bzw. löcherselektiven Kontakt bereitstellt.

Die Verbesserung im  $iV_{oc}$  mit steigender Annealtemperatur für p- und n-typ Solarzellen-Präkursoren ist besonders stark ausgeprägt für L-Histidin gemischt mit dem Fluortensid Capstone. Das Fluortensid Capstone allein zeigt jedoch auch einen deutlichen Anstieg im  $iV_{oc}$  mit steigender Annealtemperatur. Da bei steigenden Annealtemperaturen sich der  $iV_{oc}$  durch L-Histidin allein nicht verbessert, kann davon ausgegangen werden, dass für den Anstieg hauptsächlich das Fluortensid Capstone verantwortlich ist. Der Einfluss des Metalls Silber (Ag) ist sehr gravierend auf den  $iV_{oc}$ , wenn L-Histidin mit und ohne dem Fluortensid Capstone verwendet wird. Hier werden so gut wie keine elektronenselektive Kontakte ermöglicht.

Ein unterschiedliches Verhalten zeigt hingegen der  $V_{oc}$  für p-typ Solarzellen-Präkursoren mit steigender Annealtemperatur. Hier ist zu erkennen, dass der  $V_{oc}$  von etwa 615 mV im initialen Zustand sehr stark abnimmt bei Annealtemperaturen von mehr als 200°C. Die Abnahme im  $V_{oc}$  kann hauptsächlich auf das Dipolmaterial zurückgeführt werden, da der Schichtstapel auf der Vorderseite basierend auf ITO/a-Si(p)/a-Si(i) nur sehr minimal mit steigender Annealtemperatur abnimmt. Interessanterweise liegt im Bereich von 200°C bis 250°C die Zersetzungstemperatur der Materialien L-Histidin und dem Fluortensid Capstone. Das L-Histidin gemischt mit dem Fluortensid Capstone verliert demnach einen Teil seines permanenten Dipolmoments, was dazu führt, dass die Bandverbiegung im Silizium abnimmt und so keine ausreichende Selektivität mehr gegeben ist. Im Fall von n-typ Solarzellen-Präkursoren zeigt sich ein umgekehrter Trend. Hier steigt der  $V_{oc}$  mit der Annealtemperatur, was ebenfalls für den Verlust des permanenten Dipolmoments spricht. In diesem Fall führt die Abnahme der Bandverbiegung im Silizium zu einer erhöhten Selektivität im Vergleich zu den p-typ Solarzellen-Präkursoren. Die Erhöhung der Selektivität kommt beim Metall Silber (Ag) stärker zu tragen als beim Metall Aluminium (Al). Mit Ag als Elektrode kann bei der höchsten Annealtemperatur ein  $V_{oc}$  von immerhin 535 mV erreicht werden.

Für die n- und p-typ Solarzellen-Präkursoren mit den Dipolmaterialien L-Tryptophan, L-Phenylalanin, Glycin und Sarcosin und Adenin, Guanin, Cytosin und Thymin und dem Metall Aluminium (Al) als Elektrode ist ein ähnliches Verhalten zu beobachten, jedoch auf einem niedrigeren  $iV_{oc}$  und  $V_{oc}$  Niveau.

Für die Kontakteigenschaften wie der effektiven Minoritätsladungsträgerlebensdauer  $\tau_{eff}$ , der indirekten und direkten Offenklemspannung  $(i)V_{oc}$  ist auch der spezifischen Kontaktwiderstand  $\rho_c$  von entscheidender Bedeutung.

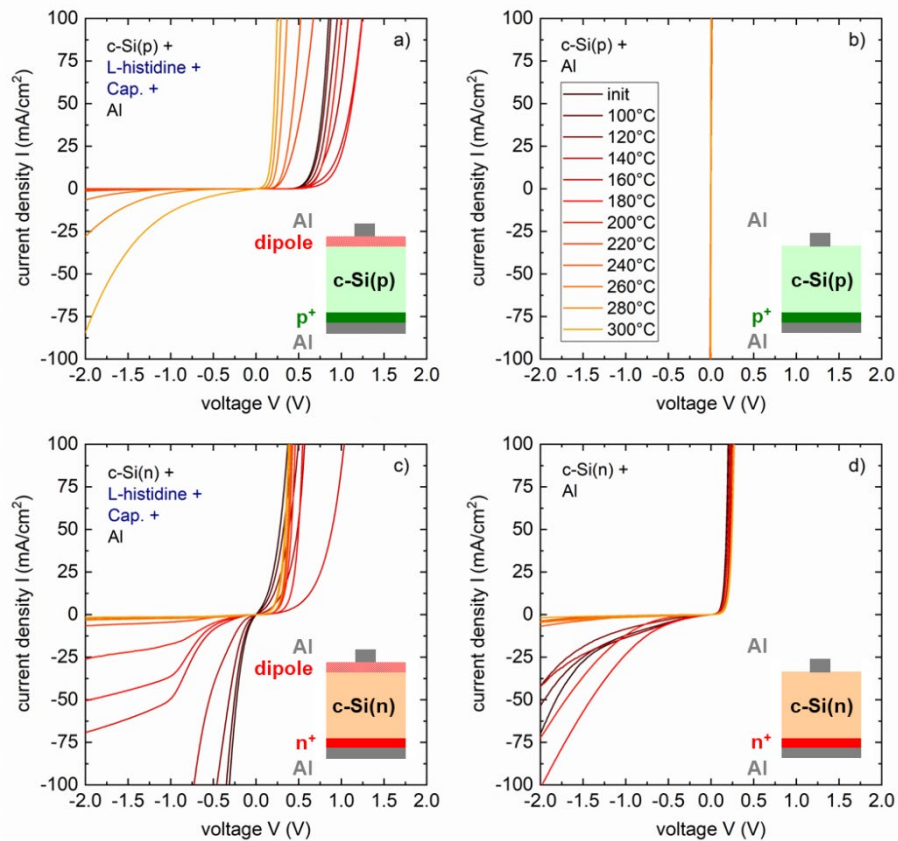


Abbildung 22: Strom in Abhängigkeit der Spannung für p- (a,b) und n-typ (c,d) Solarzellen-Präkursoren mit einem einseitigen elektronenselektiven Kontakt basierend auf dem Dipolmaterial L-Histidin gemischt mit dem Fluortenside Capstone und dem Metall Aluminium als Elektrode. Die Solarzellen-Präkursoren wurden sequentiell bei den gezeigten Annealtemperaturen erhitzt und anschließend bei Raumtemperatur gemessen. Die Rückseite der Solarzellen-Präkursoren ist durch einen hoch-dotierte n<sup>+</sup> Schicht und dem Metall Aluminium (Al) als Elektrode gekennzeichnet.

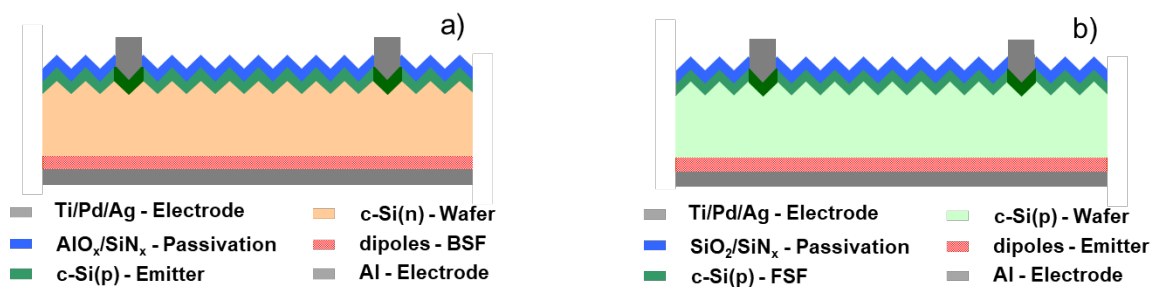
Für die p-typ Solarzellen-Präkursoren mit einem einseitigen elektronenselektiven Kontakt basierend auf dem Dipolmaterial L-Histidin gemischt mit dem Fluortenside Capstone und dem Metall Aluminium als Elektrode zeigt die Strom-Spannungs-Kurve einen nicht-ohmschen Verlauf mit einer großen Schottky-Barriere. Bis zu einer Annealtemperatur von 200°C deutet der Verlauf auf ein besseres diodisches Verhalten hin, jedoch scheint sich das diodische Verhalten ab 200°C deutlich zu verschlechtern. Al direkt aufgebracht auf p-typ Solarzellen-Präkursoren zeigt hingegen einen ohmschen Verlauf der Strom-Spannungs-Kennlinie. Im Vergleich dazu ist für die n-typ Solarzellen-Präkursoren mit Al als direkten Kontakt die Strom-Spannungs-Kurve nicht ohmsch mit einer großen Schottky-Barriere. Die große Schottky-Barriere wird etwas verringert, indem das Dipolmaterial L-Histidin gemischt mit dem Fluortenside Capstone bei n-typ Solarzellen-Präkursoren mit Al verwendet wird. Der elektronenselektive Kontakt basierend auf dem Dipolmaterial L-Histidin gemischt mit dem Fluortenside Capstone zeigt jedoch kein ohmsches Verhalten, so dass ein  $p_c$  von 8.4  $\Omega\text{cm}^2$  bei einer Spannung und Strom von 0 V bzw. 0 mA/cm<sup>2</sup> ermittelt wird. Unter realen Bedingungen, also bei 35 mA/cm<sup>2</sup> was dem Punkt maximal Leistung der Solarzelle entspricht, ergibt sich ein  $p_c$  von 1.3  $\Omega\text{cm}^2$ , der sich bei zunehmender Annealtemperatur leicht erhöht.

Das Fraunhofer ISE hat in AP4 Solarzellen-Präkursoren hergestellt, mit Hilfe derer unterschiedliche Solarzellen mit Dipolschichten hergestellt werden konnten. Der Wirkungsgrad der n-typ Silizium-Organik-Heterosolarzellen mit einem einseitigen elektronenselektiven Kontakt basierend auf dem Dipolmaterial L-Histidin gemischt mit dem Fluortenside Capstone

und dem Metall Aluminium als Elektrode beträgt 17.4% mit einem  $V_{oc}$  von 624 mV, einem Füllfaktor FF von 76.1% und einer Kurzschlussstromdichte  $J_{sc}$  von 36.6 mA/cm<sup>2</sup>. Der ermittelte Serienwiderstand von 1.4  $\Omega$ cm<sup>2</sup> entspricht hierbei in etwa dem ermittelten  $\rho_c$  der zuvor genannten Solarzellen-Präkursoren. Durch einen Anneal der Solarzellen bei 160°C erhöhte sich der Wirkungsgrad leicht auf 17.9%, wobei sich alle Parameter der Strom-Spannung-Kennlinien leicht verbesserten. Für die p-typ Silizium-Organik-Heterosolarzellen konnte ein Wirkungsgrad von lediglich 12.5% mit einem  $V_{oc}$  von 607 mV, einem  $J_{sc}$  von 30.4 mA/cm<sup>2</sup> und einem FF von 67.5% nach einem Anneal bei 160°C erreicht werden, wobei insbesondere der sehr geringe  $J_{sc}$  auffällt.

*Table 1: Parameter der Strom-Spannung-Kennlinien der p- (a,b) und n-typ (c,d) Solarzellen-Präkursoren mit einem einseitigen elektronenselektiven Kontakt basierend auf dem Dipolmaterial L-Histidin gemischt mit dem Fluortenside Capstone und dem Metall Aluminium als Elektrode, gemessen unter Standardtestbedingungen (AM1.5G, 100 mW/cm<sup>2</sup>, 25 °C) für eine „designated area“ von 4.0 cm<sup>2</sup> im initialen und annealten Zustand und nach Lagerung an Luft.*

	$V_{oc}$ (mV)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	pFF (%)	$R_{sh}$ (k $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	$R_{series}$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	$\eta$ (%)
<b>a) n-type c-Si (Back Surface Field)</b>							
initial	624	36.6	76.1	83.1	200	1.4	17.4
annealed	629	37.2	76.6	83.2	187	1.3	17.9
stored	612	22.7	22.4				3.1
<b>b) p-type c-Si (Emitter)</b>							
initial	564	28.7	57.1	81.4	8	4.9	9.2
annealed	607	30.4	67.5	81.7	11	2.8	12.5
stored	550	15.7	31.4				2.7



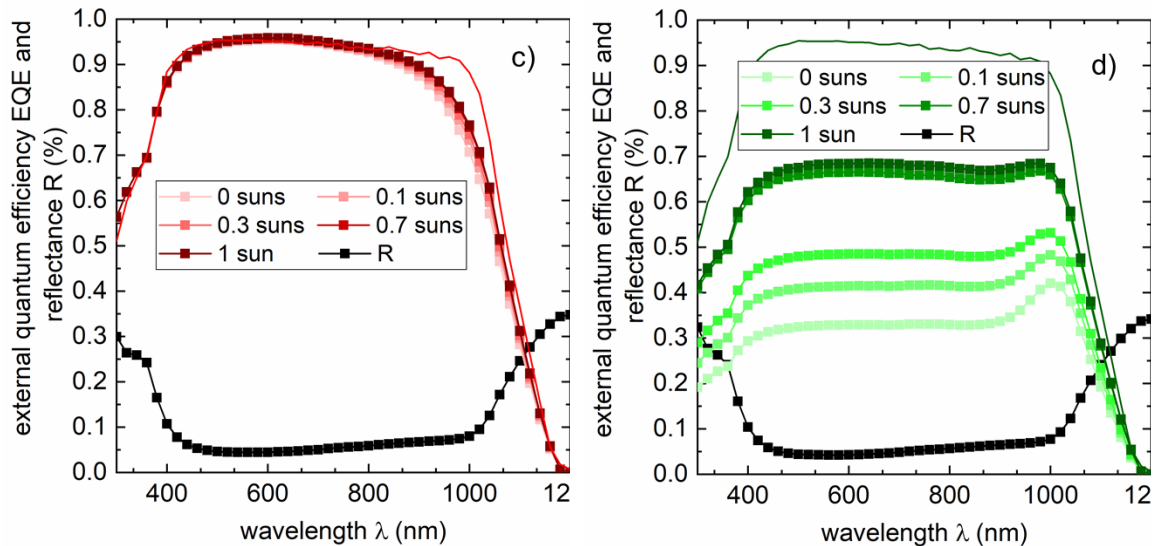


Abbildung 23: Schematische Darstellung der n- (a) und p-typ (b) Silizium-Organik-Heterosolarzellen mit einem einseitigen elektronenselektiven Kontakt basierend auf dem Dipolmaterial L-Histidin gemischt mit dem Fluortenside Capstone und dem Metall Aluminium als Elektrode. Die externe Quanteneffizienz und die Reflexion in Abhängigkeit der Wellenlänge für n- (c) und p-typ (d) Silizium-Organik-Heterosolarzellen bei verschiedenen Bias-Beleuchtungen. Ebenfalls gezeigt ist die mittels Strahlungsverfolgung modellierte externe Quanteneffizienz (Linien).

Bei der Gegenüberstellung der EQE beider Silizium-Organik-Heterosolarzellen wird sehr deutlich, dass für die p-typ Silizium-Organik-Heterosolarzellen mit einem einseitigen elektronenselektiven Kontakt basierend auf dem Dipolmaterial L-Histidin gemischt mit dem Fluortenside Capstone ein Verlust in  $J_{sc}$  von fast  $11.2 \text{ mA/cm}^2$  im Vergleich zu den p-typ Silizium-Organik-Heterosolarzellen über dem gesamten Wellenlängenbereich auftritt.



## **AP 3: Simulation und Charakterisierung**

### **AP 3.1 Charakterisierung**

#### AP 3.1a Charakterisierung der Si basierenden Kontakte aus AP1

Im Rahmen dieses Arbeitspaketes wurden die entwickelten Schichten meist mit Standard-Messmethoden charakterisiert. Dazu gehört beispielsweise die spektroskopische Ellipsometrie zur Bestimmung der Schichtdicke von Grenzflächenoxiden und von dotierten a-Si Schichten, des Brechungsindex und des Anteils an Kristallinität von poly-Si Schichten. Letztere Messdaten sind für die Einschätzung der optischen Eigenschaften der Schichten von großem Interesse, insbesondere in Verbindung mit Rückätzprozessen, die im ISE-Schlussbericht beschrieben sind. Des Weiteren wurde die Funktionalität der entwickelten poly-Si basierten Kontakte mittels Photoleitfähigkeit-(QSSPC) und Photolumineszenz-(PLI) Messungen bestimmt. Die Messdaten sind u.a. in den Ergebniskapiteln gezeigt. Die Passivierungsqualität der TOPCon-Strukturen wird maßgeblich durch die elektrisch aktive Dotierstoffkonzentration in der poly-Si Schicht selbst, sowie der Dotierstoff-Diffusion durch das Grenzflächenoxid in den Siliziumwafer beeinflusst. Deswegen wurden ECV-Messungen (*electrochemical capacity voltage*) durchgeführt. Die Ergebnisse ermöglichten somit eine gezieltere Optimierung der Abscheidebedingungen.

Um die chemische Zusammensetzung der in situ Bor-dotierten a-Si/poly-Si Schichten genauer zu bestimmen wurden darüber hinaus Sekundärionen-Massenspektrometrie-Messungen (ToF-SIMS) in Auftrag gegeben. Hier sollte beispielsweise der Einfluss des Einbaus von Fluor oder Sauerstoff in die Schichten untersucht werden. Die Verläufe der gemessenen Elementenprofile konnten allerdings nicht mit dem Aufbau der p-Typ TOPCon Proben korreliert werden, trotz eines intensiven Austauschs mit dem externen Messanbieter. Vermutlich wäre für zuverlässigere Messdaten eine exakte, aber sehr aufwändige Kalibrierung des externen Messgeräts auf unsere Schichten notwendig.

#### AP 3.1b Charakterisierung der neuartigen Kontaktsystem aus AP2

Sowohl die experimentellen Solarzellenergebnisse aus AP4 als auch die Simulationsergebnisse aus AP3.2 unten zeigen, dass ein sehr vielversprechendes Zelldesign mit passivierten Vorderseitenkontakten der Ansatz mit lokalem p-TOPCon unter den Metallkontakten darstellt (vgl. Abbildung 30). Für diesen Ansatz wird eine sehr effiziente Passivierung der Siliziumoberfläche zwischen den Metallkontakten benötigt. In AP4 wurde deshalb untersucht, ob mittels Multilagen-Schichten bestehend aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  diese Oberflächenpassivierung noch verbessert werden kann. Die Oberflächenpassivierung wird durch zwei Komponenten bestimmt: der chemischen Passivierungsqualität, welche durch die Menge an Defektzuständen an der Grenzfläche zwischen Passivierschicht und Silizium beschrieben wird, und einer Feldeffektpassivierung, welche bei dielektrischen Passivierschichten in der Regel durch ortsfeste Ladungen an dieser Grenzfläche verursacht wird. Die Kenntnis dieser Grenzflächeneigenschaften, insbesondere von der Polarität der ortsfesten Ladungen, ist essenziell, um entscheiden zu können, ob eine Passivierschicht für ein bestimmtes Solarzellendesign geeignet ist.



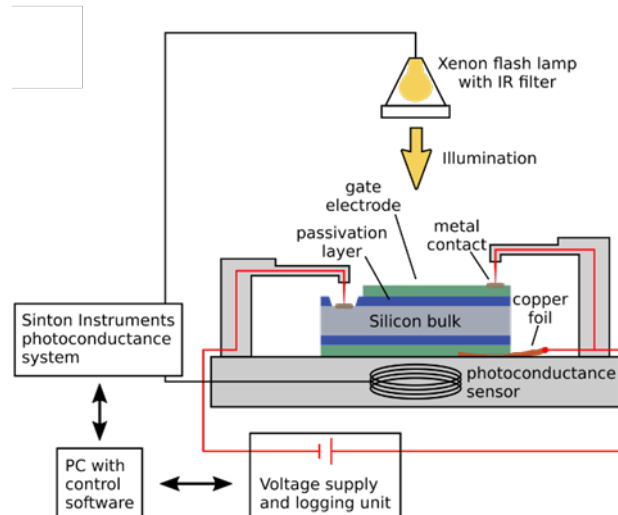


Abbildung 24: Schematischer Überblick über den Bias-QSSPC-Messaufbau. Die Probe wird mit einer dielektrischen Passivierungsschicht und halbtransparenten PEDOT:PSS-Elektroden vorbereitet. Während der QSSPC-Messung wird mit Kontaktspitzen eine Spannung an die Elektroden auf Vorder- und Rückseite angelegt.

Eine einfache Methode, diese Grenzflächeneigenschaften, insbesondere der ortsfesten Ladungen, experimentell abschätzen zu können ist die sogenannte Bias-QSSPC Messung, welche kürzlich in der Literatur vorgestellt wurde.<sup>12</sup> Im Rahmen dieses Projektes wurde diese Bias-QSSPC-Methode aufgebaut, etabliert und weiterentwickelt. Der Messaufbau ist schematisch in Abbildung 24 dargestellt. Die entsprechend vorbereitete Probe liegt auf dem Probenstisch eines Sinton WCT 120 Lebensdauertesters, der den für die Photoleitfähigkeitsmessungen verwendeten Sensor enthält (QSSPC, siehe auch Abbildung 2). Die Bias-Spannungsquelle ist über gefederte Kontaktspitzen zu einer Kupferfolie mit den Elektroden- und Silizium-Waferkontakten der Probe verbunden. Auf diese Weise wird eine Spannung zwischen den passivierten Oberflächen der Probe und dem Silizium-Bulk angelegt. Kernstück der entwickelten Hardware ist ein Arduino Nano Mikrocontroller, der als USB-Verbindung zum PC dient und über den die Kommunikation zum Digital-Analog-Wandler (DAC) und Analog-Digital-Wandler (ADC) hergestellt wird. Der DAC ist so konfiguriert, dass er ein Signal zwischen 0 und 5 V ausgibt, das als Sollwert für die gewünschte Spannung von bis zu  $\pm 14$  V an der Passivierschicht dient. Eine Kombination aus mehreren Operationsverstärkern vergleicht dieses Signal mit dem gemessenen Potenzial und steuert den Ausgang, bis das gemessene Potenzial den gewünschten Wert erreicht. Die Hardware und der dazugehörige Schaltplan sind in Abbildung 25 dargestellt. Die zugehörige Bias-PCD-Software wurde so konzipiert, dass sie parallel zur Sinton Instruments Photoconductance Software läuft. Photoleitfähigkeitsmessungen bei einer bestimmten Vorspannung können durch Eingabe des entsprechenden Spannungswerts mit der Software durchgeführt werden, die dann von der Hardware konstant gehalten wird, gefolgt von der Auslösung einer Messung mit der Sinton Instruments Software.

<sup>12</sup> R. S. Bonilla, Solar RRL 2 (2018). (DOI: 10.1002/solr.201800172)

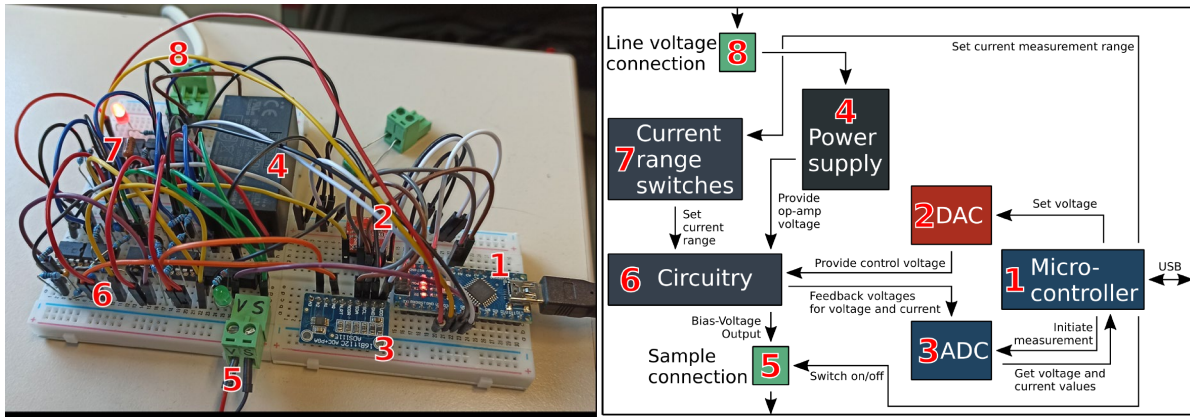


Abbildung 25: Das linke Bild zeigt den elektronischen Aufbau und das rechte Bild gibt einen schematischen Überblick über die Komponenten und ihre Verschaltung. Zu den sichtbaren Komponenten gehören: 1 – Mikrocontroller mit USB-Anschluss (Arduino Nano), 2 - Digital-Analog-Wandler (DAC), 3 - Analog-Digital-Wandler (ADC), 4 - 15V-Schaltnetzteil, 5 – Probenanschluss, 6 – Hauptelektronik, 7 – Strombereichsschalter, 8 – Netzanschluss für die Stromversorgung.

Abbildung 26 zeigt exemplarisch Bias-QSSPC Messungen an einer n-Typ Si Lebensdauerstprobe, die symmetrisch mit 20 nm  $\text{Al}_2\text{O}_3$  passiviert wurde. Dabei wurden nacheinander vier Bias-Spannungsdurchläufe von 0 V bis zu einer Maximalspannung  $V_{\text{max}}$  und zurück zu 0 V durchgeführt, wobei in den ersten drei Durchläufen  $V_{\text{max}}$  von 4 V auf 8 V erhöht wurde und im letzten Durchlauf wieder auf 7 V reduziert wurde. Alle Spannungsdurchläufe zeigen ein Minium in der mittels QSSPC gemessenen effektiven Ladungsträgerlebensdauer zwischen 2 und 4 V, welcher charakteristisch für die ortsfesten, negativen Ladungen in der  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Schicht ist. Während die ersten beiden Durchläufe mit  $V_{\text{max}}$  von 4 und 5 V sowohl für die Messung bei zunehmender und abnehmender Spannung zu denselben Ergebnissen führt, zeigen die zwei Messdurchläufe mit  $V_{\text{max}}$  von 8 V und 7 V zum einen unterschiedliche Kurvenverläufe für die Messung bei zunehmender und abnehmender Spannung, d.h. eine Hysterese, und zum anderen, dass das Minimum in der Lebensdauerkurve zu niedrigeren Spannungen verschoben werden. Diese beiden Aspekte machen deutlich, dass bei diesen höheren Spannungen Umladungseffekte an der Silizium-Grenzfläche auftreten, welche effektiv zu einer Verringerung der negativen Ladung führen. Dies bedeutet auch, dass für eine Charakterisierung dieser 20 nm dicken  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Schicht eine Spannung  $< 7$  V gewählt werden sollte, um das Messergebnis während der Messung nicht zu beeinflussen. Somit lassen sich mit einer solchen Analyse nicht nur Eigenschaften der Grenzfläche untersuchen, sondern direkt auch die Qualität der Messung bewerten.

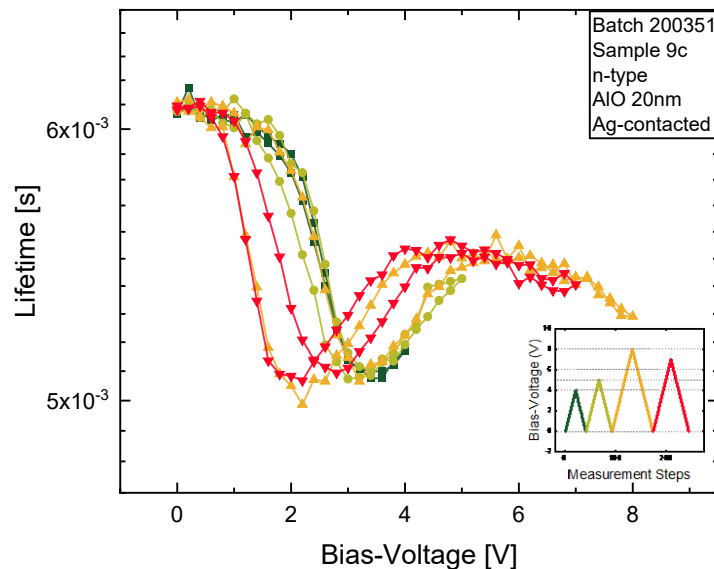


Abbildung 26: Exemplarische Bias-QSSPC-Messung an einer n-Typ Si Lebensdauertestprobe, die symmetrische mit 20 nm  $\text{Al}_2\text{O}_3$  passivierten wurde nacheinander mit vier Spannungsdurchläufen gemessen haben, die unterschiedliche Maximalspannungen aufweisen.

Diese Messmethode wurde verwendet, um die in AP4 entwickelten und untersuchten Multilagenschichten bestehend aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  zu untersuchen. Die entsprechenden Ergebnisse dieser Messungen werden im Fraunhofer ISE Bericht in AP4 diskutiert.

### AP 3.2 Simulation

Ziel des Projektes ist u. a. eine Solarzelle mit einem Wirkungsgrad von  $>26\%$  zu realisieren, welche selektive passivierende Kontakte auf beiden Seiten der Solarzelle aufweist. Die dafür nötigen Anforderungen an die elektrischen Eigenschaften des passivierenden selektiven Kontaktes auf der Solarzellenvorderseite in Bezug auf die Passivierqualität und die laterale Leitfähigkeit wurden hierfür mittels Solarzellensimulationen theoretisch untersucht. Hierbei wurden zunächst zwei unterschiedliche Solarzellenstrukturen betrachtet (siehe *Abbildung 27*):

- (A) eine n-Typ Silizium-Solarzelle, bei der der pn-Übergang auf der Vorderseite angeordnet ist und bei der die Rückseite einen vollflächig passivierten selektiven Kontakt basierend auf n-TOPCon aufweist und
- (B) eine p-Typ Silizium-Solarzelle mit identischem Aufbau, bei der nun der n-TOPCon Schichtstapel auf der Rückseite als vollflächig kontaktierter passivierter *pn-Übergang* fungiert.

Die Simulationen wurden mit der Solarzellen-Simulationssoftware Quokka v3 durchgeführt, wobei eine 3-dimensionale Einheitszelle simuliert wurde. Die wesentlichen, konstanten Parameter für die Simulation sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Die Werte basieren auf den Eigenschaften von am Fraunhofer ISE im Projekt „26plus“ (Förderkennzeichen: 0325827B) hergestellten n-Typ Solarzellen, die einen Wirkungsgrad von  $25.8\%$  erreicht haben (Fläche  $4 \text{ cm}^2$ ).<sup>13</sup> Für die Simulationsstudie wurde eine sehr hohe Qualität des Silizium-Materials angenommen, das weitestgehend durch intrinsische Rekombination limitiert ist. Um die Anforderungen an die Passivierqualität und den lateralen Transport des passivierenden selektiven Vorderseitenkontaktes unabhängig von den Kontakt- und den optischen

<sup>13</sup> A. Richter, J. Benick, F. Feldmann et al., im Konferenzband der EU PVSEC 2019 (DOI: 10.4229/EUPVSEC20192019-2BP.1.3)

Eigenschaften zu untersuchen, wurde in diesen initialen Simulationen die Kontakteigenschaften eines selektiven  $p^{++}$  Bor-Emitters (geringer Kontaktwiderstand, erhöhte Rekombination unter Kontakt) sowie nahezu keine Absorption in der Vorderseitenbeschichtung angenommen. Dies entspricht der Konfiguration des in AP4 untersuchten Referenz-Solarzellendesigns.

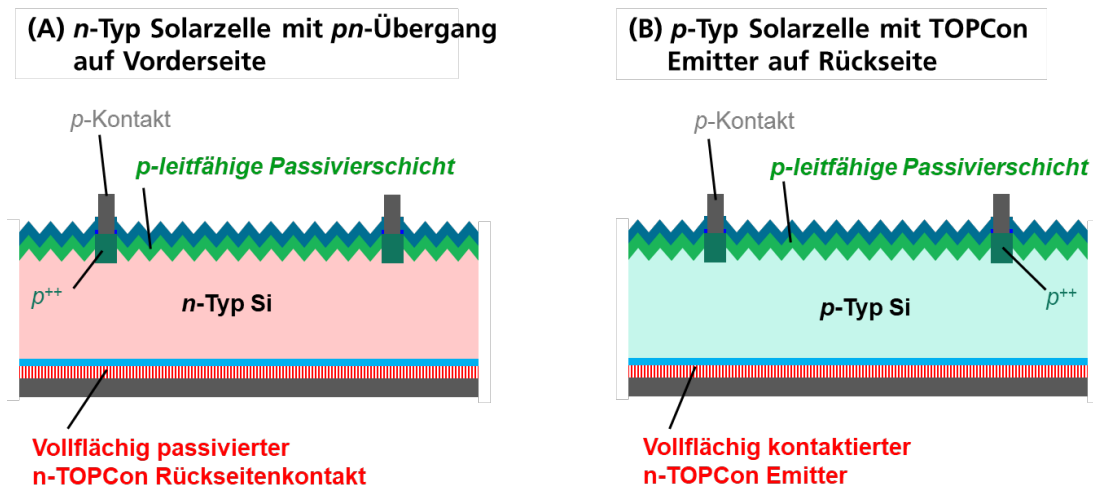


Abbildung 27: Schematische Darstellung der zwei simulierten Solarzellenstrukturen basieren auf n-Typ-Silizium (pn-Übergang auf der Vorderseite) in (A) und p-Typ Silizium (pn-Übergang auf der Rückseite) in (B).

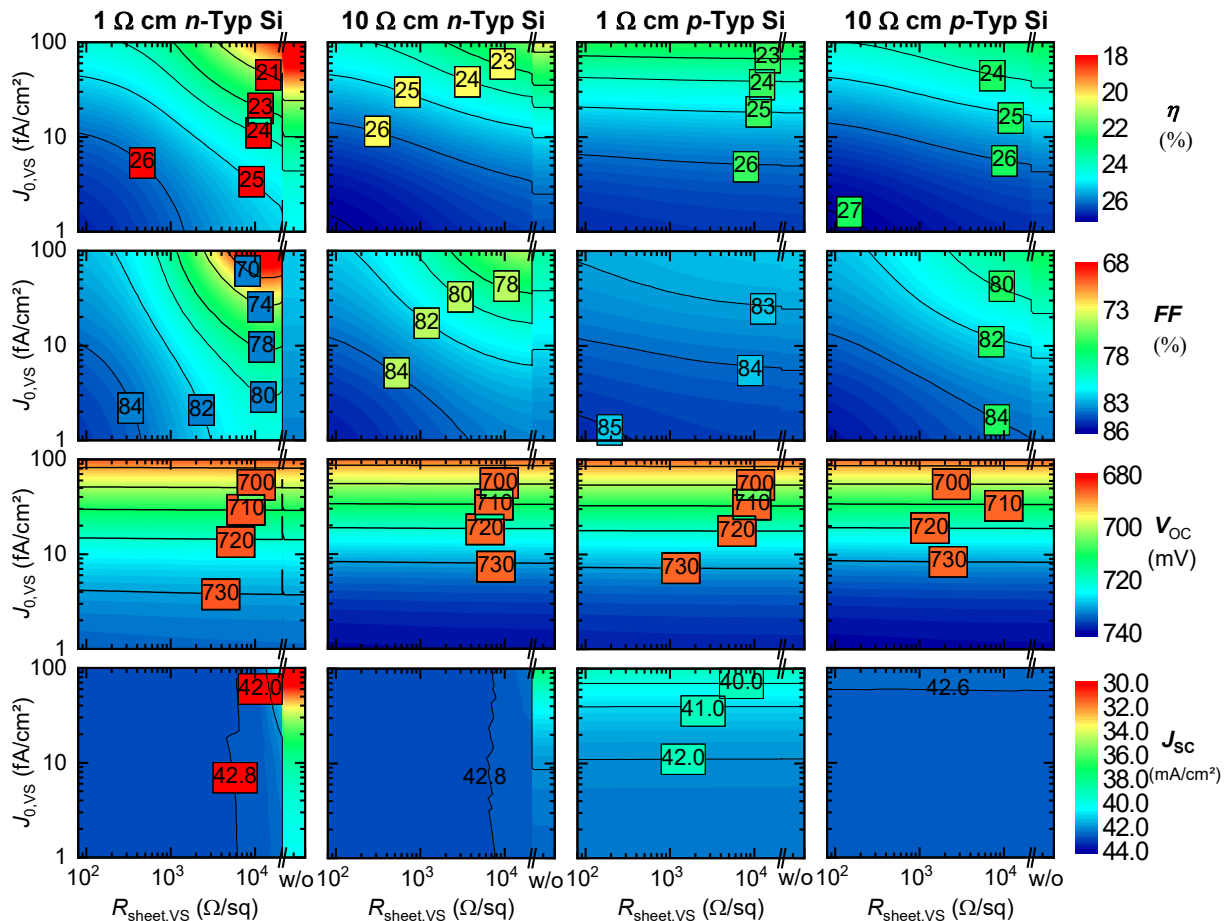
Parameter	Wert
Dicke der Solarzelle	245 $\mu\text{m}$
Rekombination am Vorderseitenkontakt ( $J_{0,\text{Con,VS}}$ )	190 $\text{fA/cm}^2$
Kontaktwiderstand für Metallfinger auf Vorderseite ( $\rho_{\text{C,VS}}$ )	0,25 $\text{m}\Omega \text{ cm}^2$
Abstand der Kontaktfinger auf Vorderseite	1000 $\mu\text{m}$
Breite der Kontaktfinger auf Vorderseite	11 $\mu\text{m}$
Effektive Abschattung der Kontaktfinger auf Vorderseite	70%
Serienwiderstandsbeitrag von Vorderseitengrid	0,1 $\Omega \text{ cm}^2$
Rekombination an n-TOPCon auf Rückseite ( $J_{0,\text{TOPCon}}$ )	1 $\text{fA/cm}^2$
Kontaktwiderstand an n-TOPCon auf Rückseite ( $\rho_{\text{C,TOPCon}}$ )	50 $\text{m}\Omega \text{ cm}^2$

Tabelle 5: Übersicht über die wichtigsten, konstanten Parameter der Simulationsstudie

Abbildung 28 zeigt die IV Ergebnisse der Simulationsstudie als Funktion der Passivierqualität in Form des Rekombinationsparameters  $J_{0,\text{VS}}$  und der lateralen Leitfähigkeit in Form des Schichtwiderstands  $R_{\text{sheet,VS}}$  für die n-Typ Solarzellen auf der linken Seite und für die p-Typ Solarzellen auf der rechten Seite, wobei sowohl für n-Typ als auch für p-Typ zwei unterschiedliche Dotierkonzentration der Siliziumsubstrates angenommen wurden (1  $\Omega \text{ cm}$  und 10  $\Omega \text{ cm}$ ).

In Bezug auf die Passivierqualität zeigt sich, dass  $J_{0,\text{VS}}$  Werte im Bereich  $< 10 \text{ fA/cm}^2$  nötig sind, um einen Wirkungsgrad von 26% zu erreichen. Für eine geringe laterale Leitfähigkeit auf der Vorderseite, d.h. einen hohen  $R_{\text{sheet,VS}}$ , sind sogar noch deutlich niedrigere  $J_{0,\text{VS}}$  Werte nötig. Dieser Effekt ist bei den n-Typ Solarzellen, d.h. bei den Solarzellen mit *pn-Übergang auf der Vorderseite*, stärker ausgeprägt. Hierbei sind die n-Typ Solarzellen mit dem niedrigen Substratwiderstand von 1  $\Omega \text{ cm}$  deutlich stärker von dem Effekt betroffen als die mit dem höheren Substratwiderstand von 10  $\Omega \text{ cm}$ . So ist für die 1  $\Omega \text{ cm}$  n-Typ Solarzelle bei einem  $R_{\text{sheet,VS}} > \sim 1300 \Omega/\text{sq}$  praktisch keine 26% Solarzelle mehr möglich. Der Einfluss des  $R_{\text{sheet,VS}}$  ist bei den p-Typ Solarzellen, d.h. bei den Solarzellen mit *pn-Übergang auf der Rückseite*,

geringer. Insbesondere ist bei der p-Typ-Solarzelle mit einem Substratwiderstand von  $1 \Omega \text{ cm}$  nahezu kein Einfluss von  $R_{\text{sheet,VS}}$  vorhanden und selbst bei extrem kleinen ( $R_{\text{sheet,VS}} > 10 \text{ k}\Omega/\text{sq}$ ) bzw. keiner Querleitfähigkeit (ganz rechts in allen Graphen, „w/o“) noch Wirkungsgrade  $> 26\%$  möglich. Hierzu sind  $J_{0,\text{VS}}$ -Werte im Bereich  $5 \text{ fA}/\text{cm}^2$  nötig. Somit zeigen diese Simulationsergebnisse deutlich, dass selbst passivierende, selektive Kontakte in Betracht gezogen werden können, die keine Querleitfähigkeit besitzen bzw. benötigen (z.B. mittels eines transparenten, Leitfähigen Oxides, TCOs), insbesondere für Solarzellenkonzepte, bei denen der pn-Übergang auf der Rückseite der Solarzelle angeordnet ist.

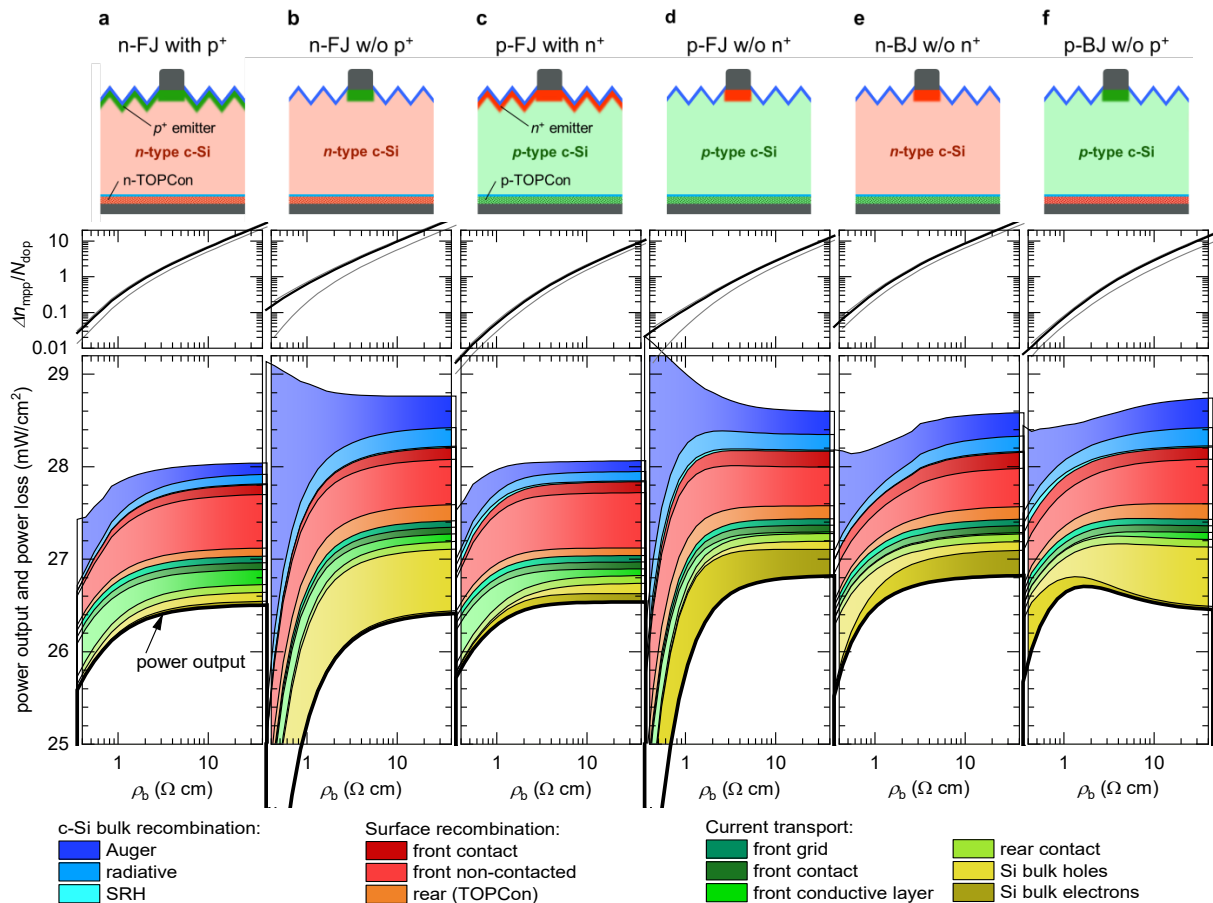


**Abbildung 28:** Simulierte IV Parameter als Funktion des Schichtwiderstandes einer leitfähigen Schicht auf der Vorderseite  $R_{\text{sheet,VS}}$  und der Oberflächenrekombination an der Vorderseite in Form eines Rekombinationsfaktors  $J_{0,\text{VS}}$ . Simulationen sind gezeigt für n-Typ Solarzellen mit einem pn-Übergang auf der Vorderseite (linke zwei Spalten) und für p-Typ Solarzellen mit einem pn-Übergang auf der Rückseite (rechte zwei Spalten), siehe auch Abbildung 27. Sowohl für die n-Typ als auch die p-Typ Solarzellen wurden jeweils zwei unterschiedliche Basis-Widerstände angenommen:  $1 \Omega \text{ cm}$  und  $10 \Omega \text{ cm}$ . Die Ergebnisse auf der rechten Seite der Graphen („w/o“) sind Simulationen, für die keine leitfähige Schicht auf der Vorderseite angenommen wurde.

In den obigen Simulationen deutet sich ein prinzipieller Vorteil von Solarzellen mit pn-Übergang auf der Rückseite an. Um dies systematisch zu untersuchen und ein optimales Design für die in AP 4 herzustellenden Solarzellen zu identifizieren, wurden in dezidierten Simulationen Solarzellen mit pn-Übergang auf der Vorderseite (Front Junction) und Rückseite (Back Junction) systematisch verglichen. Dabei wurde neben Einfluss des Basiswiderstands auch die Rolle der Polarität des Substratwafers untersucht. Um diese Frage zu beantworten, haben wir äquivalente 3D-Solarzellen-Simulationen für Front Junction (FJ) und



Back Junction (BJ) Solarzellendesigns für beide Waferpolaritäten mit ( $R_{\text{sheet,FS}} = 300 \, \Omega/\text{sq}$ ) und ohne ( $R_{\text{sheet,FS}} = 16,5 \, \text{k}\Omega/\text{sq}$ ) eine leitfähige Schicht auf der Vorderseite durchgeführt. Die unterschiedlichen Solarzellenstrukturen sind schematisch im oberen Teil der *Abbildung 29* dargestellt. Bis auf die Waferpolarität und die Solarzellenstruktur (FJ oder BJ mit und ohne leitfähige Vorderseitenschicht) wurden ansonsten identischen Bauelementeigenschaften z.B. für Oberflächenrekombination angenommen, um prinzipielle Designunterschiede besser verstehen zu können. So wurde z.B. für das p-TOPCon auf Zellerückseite von den Zellstrukturen c-e in *Abbildung 29* dieselbe Oberflächenrekombination angenommen wie für die n-TOPCon-Rückseite der Zellstrukturen a, b und f. Die Simulationsergebnisse sind in *Abbildung 29* als Funktion des Waferwiderstandes  $\rho_b$  dargestellt. Gezeigt ist der simulierte Wirkungsgrad (dicke schwarze Linie unterhalb der gestapelten, eingefärbten Flächen). Die auf die Wirkungsgradkurve aufgesetzten Kurve stellen Leistungsverluste durch unterschiedliche Effekte bzw. an unterschiedlichen Stellen der simulierten Solarzellen dar. Dabei zeigen die bläulichen Kurven Ladungsträgerrekombinationsverluste in Siliziumwafer auf, die rötlichen Kurven Ladungsträgerrekombinationsverluste an den Oberflächen und die gelblich bzw. grünlichen Kurven Stromtransportverluste. Man beachte, dass die stark ansteigenden Leistungsverluste der Auger-Rekombination mit abnehmendem  $\rho_b$  der FJ-Zellen ohne leitende Frontfläche (d. h. n-FJ ohne  $p^+$  und p-FJ ohne  $n^+$ ) aus einem stark variierenden  $\Delta n_{\text{mpp}}$  über die Zellfläche resultiert, wie durch den Min- und Max-Bereich von  $\Delta n_{\text{mpp}}/N_{\text{dop}}$  angezeigt.



*Abbildung 29: Simulierte elektrische Verlustleistungsanalyse zusammen mit der Leistungsabgabe verschiedener Frontjunction (FJ) - und Backjunction (BJ)-Zellen als Funktion des c-Si-Basiswiderstandes  $\rho_b$ . Die oberen Diagramme zeigen die durchschnittliche Ladungsträgerinjektion am Punkt maximaler Leistung  $\Delta n_{\text{mpp}}$  normalisiert auf  $N_{\text{dop}}$  zusammen mit dem jeweiligen Minimal- und Maximalbereich über die gesamte Zelle. Die FJ-Zellen wurden a, c mit ( $p^+$  oder  $n^+$ ) und b, d ohne diffundierten Frontübergang simuliert, während die BJ-Zellen (e, f) nur für eine nicht-diffundierte Frontfläche simuliert wurden. Für die  $p^+$  diffundierte Oberfläche wurden die Eigenschaften des  $300 \, \Omega/\text{sq}$ -Emitters der hergestellten Solarzellen angenommen. Für die Simulationen ohne diffundierte*

*Oberfläche wurde der sehr hohe Frontflächenschichtwiderstand von  $R_{sheet,FS} = 16,5 \text{ k}\Omega/\text{sq}$  für die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -induzierte Akkumulationsschicht angenommen. Aus Gründen der Vergleichbarkeit wurden die Eigenschaften (Oberflächenrekombination, Leitfähigkeit) von  $n^+$ - und  $p$ -Typ TOPCon (für  $p$ -FJ und  $n$ -BJ) als gleich angenommen.*

Erwartungsgemäß wird ein geringerer Stromtransportverlust im Siliziumwafer beobachtet, wenn dieser aufgrund der höheren Mobilität von Elektronen in kristallinem Silizium durch einen Elektronenstromtransport dominiert wird. So werden bei den FJ-Zellen ohne leitende Frontfläche die Stromtransportverluste durch den Minoritätsladungsträgertransport in Richtung der lokalen Frontkontakte dominiert, was bei den  $p$ -FJ ohne  $n^+$  zu einer deutlich geringeren Verlustleistung führt, da hier die Minoritätsladungsträger Elektronen sind. Ein ähnlicher Trend ist auch für die BJ-Zellen mit hohem  $\rho_b$  zu beobachten, allerdings bei entgegengesetzter  $c$ -Si-Waferpolarität, da hier die Stromtransportverluste durch den Majoritätsladungsträgertransport in Richtung der lokalen Frontkontakte dominiert werden. Bei den FJ-Zellen mit leitfähiger Frontfläche (d.h.  $n$ -FJ mit  $p^+$  und  $p$ -FJ mit  $n^+$ ) ist dieser Effekt fast nicht sichtbar, da der Minoritätsladungsträgertransport zu den lokalen Frontkontakten durch die leitfähige Frontfläche stark unterstützt wird. Insgesamt zeigen die  $p$ -FJ-Zelle ohne  $n^+$  und die  $n$ -BJ-Zelle aufgrund der höheren Elektronenbeweglichkeit zwar die höchste Leistung, allerdings nur für einen hochohmigen Siliziumwafer. Allerdings können Solarzellen aus solch hochohmigem Siliziumwafer deutlich anfälliger für Einschränkungen der Ladungsträgerlebensdauer sein, welche z.B. durch Verunreinigungen im Wafer verursacht wird. Dies wurde in dem vorangegangenen Projekt „ForTeS“ (Förderkennzeichen: 0325292) festgestellt.<sup>14</sup> Für praktische Dotierungsniveaus von  $\rho_b \sim 2 \text{ }\Omega \text{ cm}$  sind es die  $p$ -BJ-Zellen, die leicht die höchste Leistung zeigen, hauptsächlich aufgrund stark reduzierter Lochtransportverluste. Dies zeigt, dass die höhere Mobilität der Elektronen nicht unbedingt ein grundsätzlicher Vorteil ist, sondern vom spezifischen Zelldesign abhängt.

Bei den bisherig durchgeführten Simulationen stand hauptsächlich ein prinzipielles Verständnis von TOPCon-Solarzellen im Vordergrund, bei welchen entweder der  $pn$ -Übergang auf der Vorder- oder auf der Rückseite angeordnet ist. Dabei zeigte sich, dass eine Solarzelle aus  $p$ -Typ Silizium mit rückseitigem  $pn$ -Übergang erzeugt durch eine  $n$ -TOPCon-Schicht ein sehr vielversprechendes Design ist, mit welchem auch experimentell die höchsten Wirkungsgrade erzielt werden konnten (vergleiche Referenzsolarzellen in AP4). Auf der Vorderseite weist dieses Design ein lokales Front Surface Field (FSF) unter dem Metallkontakt auf, welches die Ladungsträgerrekombination am Metallkontakt reduziert. In den bisherigen Simulationen wurde hier ein Bor-diffundiertes FSF zusammen mit aufgedampftem Metallkontakten angenommen, so wie sie mittels Photolithographie und Lift-Off-Technik für die aktuellen Laborsolarzellen erzeugt wurden (siehe Abbildung 30a). Im Vergleich zu diesem Referenzsystem, lag der Fokus bei den im Folgenden durchgeführten Simulationen auf einer industrie-näheren Umsetzung eines lokalen FSF mittels lokalem  $p$ -TOPCon und galvanisch erzeugten Metallkontakten auf der Vorderseite. Dabei wurden mittels Simulation zwei unterschiedliche Ansätze verglichen, die sich im Wesentlichen in der Art und Weise unterscheiden, wie das zunächst vollflächig auf die Vorderseite abgeschiedene  $p$ -TOPCon strukturiert wird:

(i) Selbst-alignierter Ansatz (siehe Abbildung 30b):

Bei diesem Ansatz wird zunächst das Metallgrid auf dem vollflächig auf der Vorderseite abgeschiedenen  $p$ -TOPCon erzeugt. Dieses wird im Anschluss als Ätzmaske für das Rückätzen der  $p$ -TOPCon-Schicht im Gridzwischenbereich (Bereich zwischen den Metallkontakten) genutzt. Die so freigelegte Siliziumoberfläche wird im Anschluss, wie in AP1 experimentell untersucht, mittels  $\text{Al}_2\text{O}_3$  repassiviert. Somit erzeugt dieser Ansatz einen selbstalignierten Prozess für die Realisierung des lokalen  $p$ -TOPCon FSFs und der Metallfinger, bei welchem das  $p$ -TOPCon FSF genauso breit ist wie das Metallgrid.

<sup>14</sup> A. Richter, et al., Solar Energy Materials and Solar Cells 173 (2017) 96–105 (DOI: 10.1016/j.solmat.2017.05.042)

(ii) Nicht selbstalignierter Ansatz (siehe Abbildung 30c):

Bei diesem Ansatz sind für die Strukturierung der p-TOPCon-Schicht sowie für die Strukturierung des Metallgrids zwei separate Strukturierungsprozesse angedacht, welche aufeinander aligniert werden müssen. Auf Grund prozessbedingter Aligniertoleranzen wird bei diesem Ansatz die Breite des p-TOPCon FSF immer breiter gewählt werden müssen als die Breite des Metallfingers.

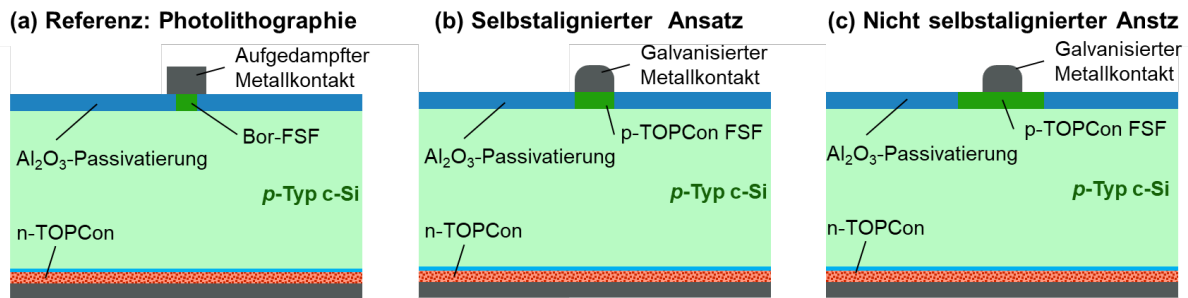


Abbildung 30: Schematische Querschnitte der Solarzellenstruktur mit rückseitigem n-TOPCon-Emitter und mit den drei unterschiedlichen, im Text beschriebenen Ansätzen, um das lokale Front Surface Field (FSF) unter den Metallkontakt zu erzeugen.

Somit unterscheiden sich die beiden Ansätze im Wesentlichen in der Breite des p-TOPCon FSFs, dessen Einfluss auf die Zellperformance mittels Simulation untersucht wurde. Diese Simulationen wurden, wie auch die obigen Simulationen, mit der Solarzellen-Simulationssoftware Quokka v3 durchgeführt, wobei eine 3-dimensionale Einheitszelle einer großflächigen Solarzelle mit Multiwire-Griddesign simuliert wurde (siehe Abbildung 31). Die wesentlichen, konstanten Parameter für diese Simulation sind in *Tabelle 5* zusammengefasst. Die Werte basieren größtenteils auf den Eigenschaften von den im Rahmen dieses Projektes am Fraunhofer ISE hergestellten p-Typ Solarzellen, die einen Wirkungsgrad von 26.0% erreicht haben.<sup>15</sup> Für die Simulationsstudie wurden die Eigenschaften von 150  $\mu\text{m}$  dickem, industriellem Czochralski (Cz) Silizium angenommen mit einem spezifischen Widerstand von  $1 \Omega \text{ cm}$  und den für p-Typ Cz-Silizium üblichen Defektrekombinationseigenschaften<sup>16</sup>. Die Passivierungsqualität und Kontakteigenschaften der p-TOPCon-Schicht auf der mit Zufallspyramiden texturierten Vorderseite wurden anhand der experimentellen Ergebnisse zu p-TOPCon auf planarer Oberfläche in AP1 konservativ abgeschätzt (Oberflächenrekombination:  $J_{0,p\text{TOPCon}} = 30 \text{ fA/cm}^2$ , Kontaktwiderstand am p-TOPCon Kontakt  $\rho_{c,VS} = \rho_{c,p\text{TOPCon}} + \rho_{c,\text{metall}} = 1.9 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ). Beim nicht selbst-alignierten Ansatz ist die p-TOPCon-Schicht deutlich breiter als der Metallfinger. Die parasitären Absorptionsverluste, die dadurch im p-TOPCon entstehen, sowie die Absorption durch freien Ladungsträger in der p-TOPCon-Schicht generell wurden in den Simulationen berücksichtigt. Die Breite der p-TOPCon-Schicht für diesen Ansatz hängt hierbei von der Aligniergenauigkeit des Strukturierungsprozesses für die lokale p-TOPCon-Schicht auf den Laser-basierten Kontaktöffnungsprozess für die galvanisierten Metallfinger ab. Für die Strukturierung der p-TOPCon-Schicht wurde ein Laser-basierter Prozess angenommen und somit die p-TOPCon-Breite anhand von experimentellen Toleranzen für die Laser-auf-Laser-Prozessalignierung zu  $2 \times 20 \mu\text{m}$  breiter als die Kontaktöffnungsbreite abgeschätzt.<sup>17</sup> Für die Vorderseitenmetallkontakte beider Simulationen wurden die Eigenschaften von 12  $\mu\text{m}$  breiten, galvanisierten Metallfinger angenommen.<sup>18</sup> Dabei wurde eine potentielle Schädigung der p-TOPCon-Schicht beim Lasern der Kontaktöffnungen nicht berücksichtigt. Die folgende Simulationsergebnisse sind für ein optimiertes Finger- und Drahtgriddesign gezeigt, wobei sich

<sup>15</sup> A. Richter, et al., Nature Energy 2021 (DOI: 10.1038/s41560-021-00805-w)

<sup>16</sup> D. Walter et al., Prog Photovolt Res Appl. 2016 (DOI: 10.1002/pip.2731)

<sup>17</sup> J. Weber, et al., IEEE JPV 10, 2020 (DOI: 10.1109/JPHOTOV.2020.2966833)

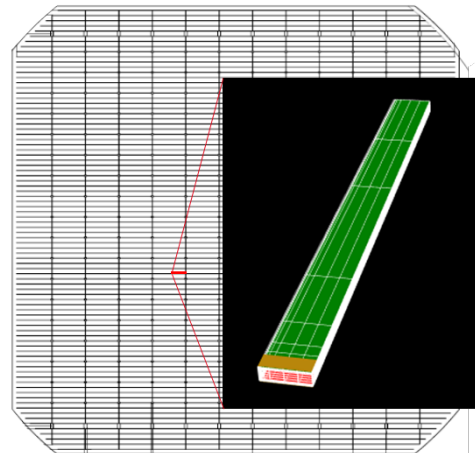
<sup>18</sup> B. Grübel, et al., Prog Photovolt Res Appl. 2021 (DOI: 10.1002/pip.3528)



für beide Ansätze (Abbildung 30 b und c) ein Abstand der galvanisierten Finger von 800  $\mu\text{m}$  und ein Drahtabstand von 17.3 mm als optimal erwies.

Parameter	Wert
Dicke der Solarzelle	150 $\mu\text{m}$
Rekombination am $\text{Al}_2\text{O}_3$ -passivierten Bereich auf der Vorderseiten ( $J_{0,\text{Al}_2\text{O}_3,\text{VS}}$ )	2.8 $\text{fA}/\text{cm}^2$
Abgeschätzte Rekombination am p-TOPCon FSF Vorderseitenkontakt ( $J_{0,\text{pTOPCon}}$ )	30 $\text{fA}/\text{cm}^2$
Abgeschätzter Kontaktwiderstand für Vorderseitenkontakt ( $\rho_{\text{C,VS}} = \rho_{\text{C,pTOPCon}} + \rho_{\text{C,metall}}$ )	1.9 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$
Dicke der p-TOPCon-Schicht	45 nm
Abstand der Kontaktfinger auf Vorderseite	800 $\mu\text{m}$
Breite der galvanisierten Kontaktfinger auf Vorderseite	12 $\mu\text{m}$
Rekombination an n-TOPCon auf Rückseite ( $J_{0,\text{nTOPCon}}$ )	1 $\text{fA}/\text{cm}^2$
Kontaktwiderstand an n-TOPCon auf Rückseite ( $\rho_{\text{C,nTOPCon}}$ )	50 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$

*Tabelle 6: Übersicht über die wichtigsten, konstanten Parameter der Simulationsstudie, falls im Text nicht anders erwähnt.*



*Abbildung 31: Skizze der simulierten Einheitszelle einer großflächigen Solarzelle mit Multiwire-Vorderseitenmetallgrid.*

Der selbstalignierte und der nicht selbstalignierte Ansatz unterscheiden sich bzgl. der Solarzellengeometrie im Wesentlichen in der Breite des lokalen p-TOPCon FSFs, welches im nicht-selbstalignierten Fall deutlich breiter ist (Abbildung 30). Dies führt einerseits zu parasitären Absorptionsverlusten im p-TOPCon, andererseits aber auch zu einer vergrößerten p-TOPCon/Si Kontaktfläche. Um den Einfluss dieser unterschiedlich großen Kontaktfläche der beiden Ansätze zu untersuchen, wurde der Solarzellenwirkungsgrad für beide Ansätze als Funktion der elektronischen Eigenschaften des lokalen p-TOPCon-Kontaktes (*Rekombination in Form von  $J_{0,\text{pTOPCon}}$  und spezifischer Kontaktwiderstand  $\rho_{\text{C,pTOPCon}}$* ) simuliert. Das Ergebnis ist in Abbildung 32 dargestellt, wobei hier die p-TOPCon-Breite für den selbstalignierten Ansatz 12  $\mu\text{m}$  (Fingerbreite) beträgt und für den nicht-selbstalignierten Ansatz 45  $\mu\text{m}$ . Es zeigt sich, dass der selbstalignierte Ansatz auf Grund der kleineren Kontaktbreite etwas weniger auf die die Kontaktrekombination sensibel ist. Dafür ist er aber deutlich sensibler auf den Kontaktwiderstand, d.h. bei einem erhöhten Kontaktwiderstand zeigt der nicht-selbstalignierte Ansatz eine deutlich höhere Performance. Somit hat der selbstalignierte Ansatz eine deutlich höhere Anforderung an den Kontaktwiderstand: Während für einen Wirkungsgrad von 25.4% ein  $\rho_{\text{C,pTOPCon}} < 4 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$  für den nicht-selbstalignierten Ansatz ausreicht, wird für den selbstalignierten Ansatz ein  $\rho_{\text{C,pTOPCon}} < 1.5 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$  benötigt.

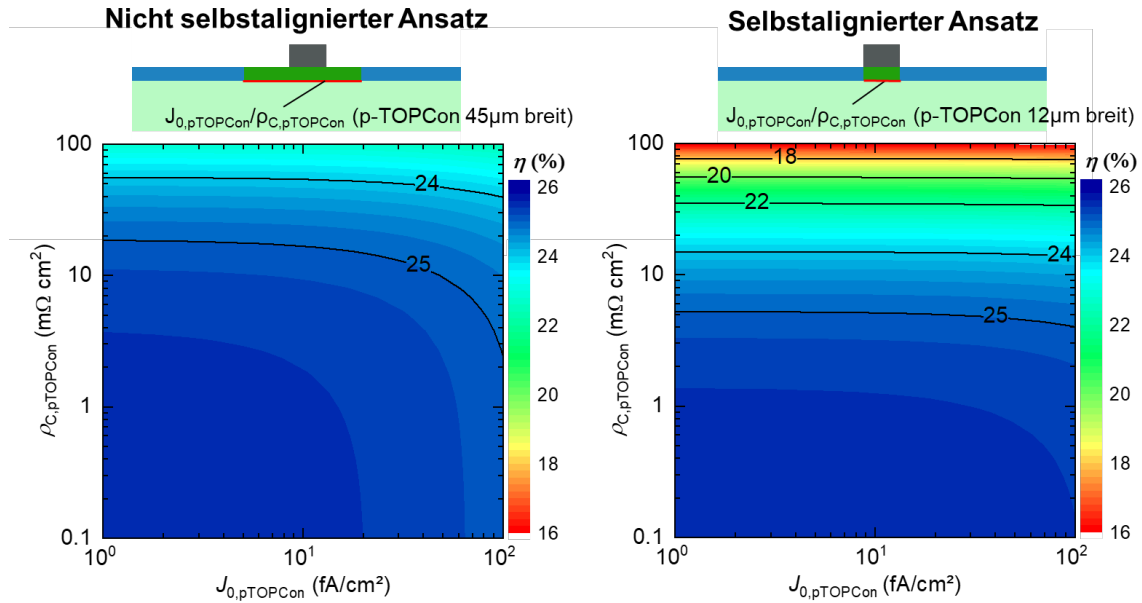


Abbildung 32: Abhängigkeit des simulierten Solarzellenwirkungsgrades von den elektrischen Eigenschaften (Rekombination in Form von  $J_{0,pTOPCon}$  und spezifischer Kontaktwiderstand  $\rho_{C,pTOPCon}$ ) des lokalen p-TOPCon Front Surface Fields (FSFs) unter den vorderseitigen Metallkontakten: (links) für den nicht selbstalignierten Ansatz mit deutlich breiterer p-TOPCon-Schicht und (rechts) für den selbstalignierten Ansatz. Für die Simulationen wurde eine p-TOPCon-Schichtdicke von 45 nm angenommen.

Für die obigen Simulationen war eine p-TOPCon-Schichtdicke von 45 nm und eine p-TOPCon-Breite für den nicht-selbstalignierten Ansatz von 45  $\mu\text{m}$  angenommen. Um den Einfluss beider Parameter genauer zu untersuchen, wurde die I-V-Parameter als Funktion beider Parameter simuliert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 33 gezeigt. Die Leerlaufspannung ( $V_{OC}$ ) nimmt mit zunehmender p-TOPCon-Breite deutlich ab, unabhängig von der p-TOPCon-Schichtdicke. Dies liegt an der um ca. 10-mal höheren Oberflächenrekombination des p-TOPCon-passivierten Bereichs verglichen mit dem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -passivierten Bereich zwischen den Metallfingern (vgl. Tabelle 5). Die Kurzschlussstromdichte ( $J_{SC}$ ) nimmt ebenfalls mit der p-TOPCon-Breite deutlich ab, wobei hier die Abnahme am stärksten für die dickste p-TOPCon-Schicht ausgeprägt ist. Dieser Trend wird hauptsächlich durch die parasitären Absorptionsverluste in der p-TOPCon-Schicht verursacht. Der Füllfaktor (FF) hingegen zeigt zunächst einen umgekehrten Trend: Mit zunehmender p-TOPCon-Breite erhöht sich der FF bis zu einer p-TOPCon-Breite um die 100  $\mu\text{m}$ , wobei dieser Effekt am stärksten für die dickste p-TOPCon-Schicht ausgeprägt ist. Dies liegt an der zunehmenden p-TOPCon/Si Kontaktfläche, welche sich positiv auf die Kontaktwiderstandsverluste auswirkt. Dies ist am deutlichsten für die dickste p-TOPCon-Schicht ausgeprägt, da diese die höchste laterale Leitfähigkeit aufweist und somit den Strom aus den p-TOPCon-Bereichen neben dem Metallfinger am effektivsten zum Metallfinger transportieren kann. Somit zeigt sich beim Wirkungsgrad eine optimale p-TOPCon-Breite im Bereich bis 50  $\mu\text{m}$  für den hier angenommen spezifischen p-TOPCon-Kontaktwiderstand von  $\rho_{c,VS} = 1.9 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ . Wie bereits oben erwähnt, wurde für diese Simulation kein schädigender Einfluss des Laser-Prozesses für die Kontaktöffnung auf die Passivierungsqualität der p-TOPCon-Schicht angenommen, da es aktuell dazu noch keine experimentellen Ergebnisse gibt. Es ist jedoch möglich, dass, wie in der Literatur für n-TOPCon-Schichten berichtet, dünnere p-TOPCon-Schichten deutlich stärker durch den Laser-Prozess geschädigt werden als die dickeren Schichten,<sup>19</sup> wodurch die Ergebnisse dieser Simulationen sich zu Gunsten der dickeren p-TOPCon-Schichten verändern könnten.

<sup>19</sup> F. Haase et al., Solar Energy Materials and Solar Cells 186 (2018) 184–193 (DOI: 10.1016/j.solmat.2018.06.020)

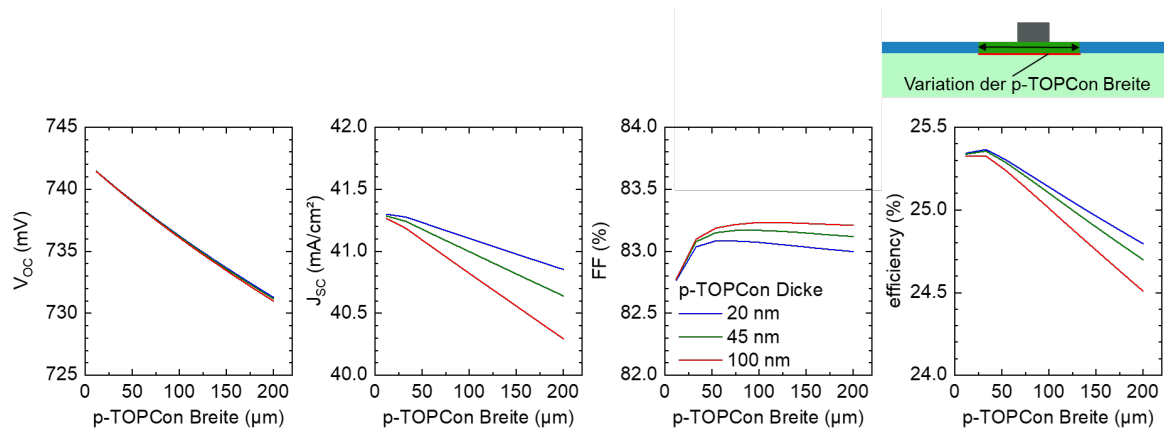
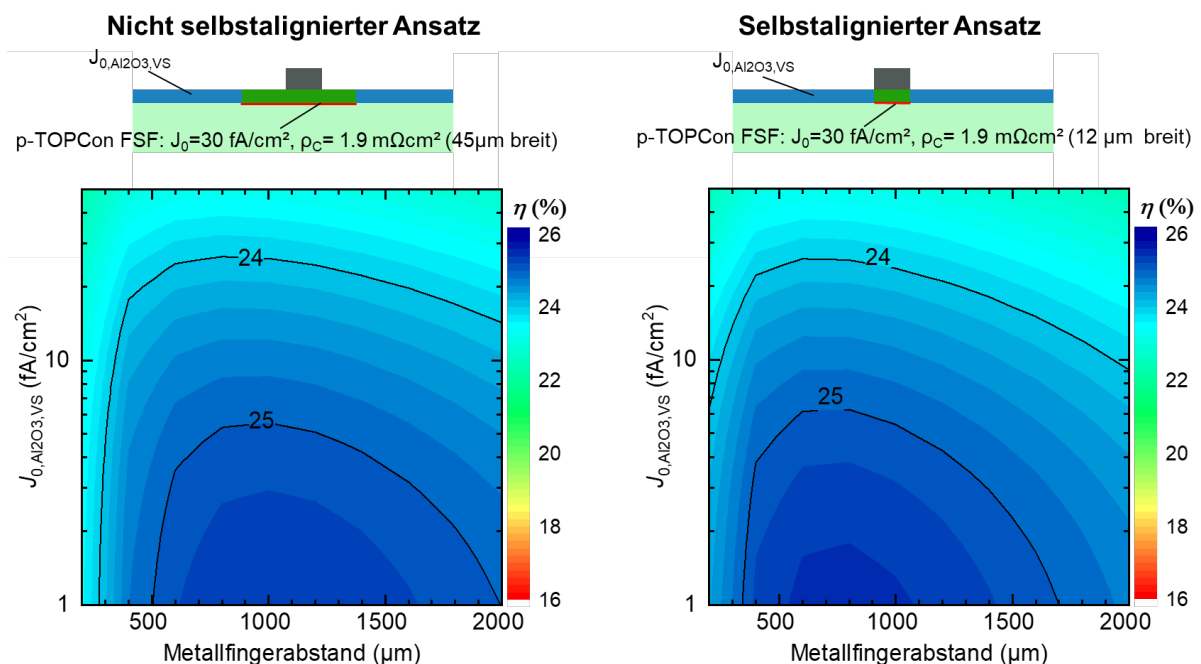


Abbildung 33: Simulierte IV-Parameter für den nicht-selbstaligierten Ansatz als Funktion der p-TOPCon-Schichtdicke und der p-TOPCon-Breite.

Bei dem selbstaligierten Ansatz ist die Ätzmaske für das Rückätzen der p-TOPCon-Schicht im Metallfingerzwischenbereich der galvanisch hergestellte Metallfinger selbst. Eine zentrale Herausforderung für diesen Ansatz ist deshalb eine effektiv hochwertig repassivierten Fingerzwischenbereich zu erzeugen, wenn bereits die Metallfinger auf der Solarzelle vorhanden sind, denn dieses, bereits auf der Oberfläche vorhandene Metall verhindert möglicherweise eine effektive Reinigung der nach dem p-TOPCon-Rückätzen freiliegende Siliziumoberfläche. Um den Einfluss der Passivierqualität in diesem Metallfingerzwischenbereich auf die Solarzellenperformance besser zu verstehen, wurden in weiteren Simulationen die Passivierqualität in diesem Bereich ( $J_{0,Al_2O_3,VS}$ ) zusammen mit dem Abstand der Metallfinger auf der Vorderseite systematisch variiert. Das Ergebnis ist in *Abbildung 34* für beide Ansätze dargestellt. Die Ergebnisse sind für beide Ansätze sehr ähnlich, zeigen aber deutlich, wie sensitiv der Zellwirkungsgrad generell auf die Passivierqualität in diesem Metallfingerzwischenbereich ist: Bereits ein Anstieg von  $J_{0,Al_2O_3,VS}$  von ca. 3 fA/cm<sup>2</sup> (Erwartungswert für den nicht-selbstaligierten Ansatz mit idealer Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Passivierung) auf ca. 10 fA/cm<sup>2</sup> reduziert den Wirkungsgrad um 0.6%-absolut. Um einen Wirkungsgrad von 25% erreichen zu können, ist für den selbstaligierten Ansatz somit eine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Passivierqualität von mindestens 6 fA/cm<sup>2</sup> nötig.



*Abbildung 34: Abhängigkeit des simulierten Solarzellenwirkungsgrades von der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Passivierungsqualität ( $J_{0,\text{Al}_2\text{O}_3,\text{VS}}$ ) im Metallfingerzwischenbereich und des Abstandes zwischen den Metallfinger: (links) für den nicht selbstaligierten Ansatz und (rechts) für den selbst-aligierten Ansatz.*

Im Verlauf des Projektes zeigte sich, dass ein vielversprechender Ansatz für hocheffiziente Solarzellen der oben diskutierte Ansatz mit lokalen p-TOPCon-Schichten unter den vorderseitigen Metallkontakten darstellt. Deshalb wurde die optische Bewertung in Meilenstein ALU-FR MS-3.1 (Optische Parameter der in AP1 entwickelten Mischphasen-Schichten bestimmt und mittels Simulation die parasitäre Absorption bestimmt) auf diese Zellkonfiguration fokussiert, welche mit den obigen Simulationen insbesondere in Abbildung 33 bzgl. der p-TOPCon-Schichtdicke und der p-TOPCon-Breite (d.h. der Prozessaligniergenauigkeit) bewertet wurde. Somit betrachten wir den Meilenstein ALU-FR MS-3.1 als erfüllt.

Basierend auf den in diesem Arbeitspaket entwickelten Simulationskonfigurationen für die Solarzellensimulationssoftware Quokka v3 wurde auch die in AP 4 des Fraunhofer ISE Berichtsteils beschriebene, simulationsbasierte Leistungsverlustanalyse von in diesem Projekt hergestellten Solarzellen durchgeführt, weshalb wir den Meilenstein ALU-FR MS-3.2 (Verlustanalyse der hergestellten Solarzellen mit Simulationsmodell erstellt) als erfüllt betrachten.

## **II.2 Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises**

Die Zuwendung wurde für Personalausgaben und Betriebsmittel verwendet. Es wurden keine großen Anschaffungen getätigt. Der zahlenmäßige Nachweis erfolgt separat über die zentrale Verwaltung der Fraunhofer-Gesellschaft.

## **II.3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit**

Die hier präsentierten Arbeiten waren herausfordernd und führten nicht immer zu den angestrebten Resultaten. Das unterstreicht vor allem die Nähe der Themen zur Grundlagenforschung. Die Durchführung des Projekts und der hier geschilderten Untersuchungen spielen eine wichtige Rolle bei der weiteren Entwicklung von Materialien für Solarzellen und war daher sowohl notwendig als auch angemessen.

## **II.4 Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse**

Die im vorliegenden Bericht des Teilvorhabens untersuchten Ansätze mit neuartigen Materialien haben zum besseren Verständnis beigetragen und aufgezeigt, dass noch weitere Untersuchungen nötig sind, um das Verständnis noch weiter zu vertiefen.

## **II.5 Bekannt gewordener Fortschritt bei anderen Stellen**

Hier sind die kürzliche veröffentlichten Ergebnisse von LONGi im Bereich der SHJ Solarzellen zu erwähnen. Diese sind auch für die TOPCon Entwicklung relevant, da sie in direkter Konkurrenz stehen. Aktuell liegt der Rekord von LONGi bei 26.8% für rückseitig kontaktierte SHJ Solarzellen. Diese Art von Zellen besticht dadurch, dass keine Abschattungsverluste von metallischen Kontakten auf der Vorderseite entstehen. Aber auch mit beidseitig kontaktierten Zellen liegt LONGi bei großformatigen Zellen vorne. Im Januar 2023 wurde ein Rekord für beidseitig kontaktierte SHJ Zellen von LONGi publiziert, Wirkungsgrad 26.74% ( $V_{oc}$  751.1 mV,  $J_{sc}$  41.2 mA/cm<sup>2</sup>,  $FF$  86.48% auf M6 Wafern). Abgesehen vom geringeren Strom im Vergleich zum aktuellen Rekord für beidseitig kontaktierte TOPCon Zellen von 26.0% (A. Richter et al. Nature Energy 2021, siehe Publikationen), zeichnet sich die SHJ Zelle von LONGi sowohl durch ihre exzellente Passivierung als auch den höchst effizienten Ladungstransport aus. Es zeigt sich also durchaus noch Optimierungsbedarf dieser beiden Parameter für die TOPCon Technologie.

## II.6 Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen

### Wissenschaftliche Artikel

**Richter, Armin;** Müller, Ralph; Benick, Jan; Feldmann, Frank; Steinhauser, Bernd; Reichel, Christian et al. (2021): *Design rules for high-efficiency both-sides-contacted silicon solar cells with balanced charge carrier transport and recombination losses*. In: Nat. Energy 6 (4), S. 429–438. DOI: 10.1038/s41560-021-00805-w.

**Masuch, Paul;** Reichel, Christian; Bonilla, Ruy S.; Richter, Armin; Benick, Jan (eingereicht 2023, noch nicht publiziert): *Bias-voltage photoconductance and photoluminescence for the determination of silicon-dielectric interface properties in SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stacks*. In: *Applied Surface Science*.

**Christian Reichel,** Uli Würfel, James H. Hack, Kristina Winkler, Christoph A. Messmer, Hans-Frieder Schleiermacher, Markus Kohlstädt, Martin Hermle, Stefan W. Glunz: *Effect of Thermal Annealing on the Charge Carrier Selectivity of Ultra-Thin Organic Interface Dipoles in Silicon Organic Heterojunction Solar Cells*; 2021;

Doktorarbeiten (z.T.) im Rahmen von PaSodoble angefertigt.

- Gauthier Desmaizieres
- Fritz Wortelkamp

Masterarbeiten (z.T.) im Rahmen von PaSodoble angefertigt.

- Paul Masuch, 2021, "Characterization of passivation layers by bias-voltage photoconductance using semitransparent electrodes"