

Grundmaterialien für Solarsilizium

Inhaltsverzeichnis:

Seite

	4.0	Aufgabenstellung	6 - 7
Teilvorhaben	4.1	Siliziumdioxid - Aufbereitung	8 - 49
Teilvorhaben	4.2	Quarzreduktion zum Silizium (D-Silizium)	50 - 103
	4.3	= ?	
X Teilvorhaben	4.3 <sup>4</sup>	Großflächen-Silizium S-Web-Technik	104 - 142
Teilvorhaben	4.5	Großflächen-Silizium Sintertechnik	143 - 186
Teilvorhaben	4.6	Großflächen-Silizium Bandspritztechnik	187 - 218
	4.7	Schlußbetrachtung	219 - 220

Bundesministerium für Forschung und Technologie

Forschungsbericht T 85-119

Technologische Forschung und Entwicklung

-Nichtnukleare Energietechnik-

Grundmaterialien für Solarsilizium

von

Hubert Aulich  
Wolfgang Dietze  
Christa Grabmaier

Josef Grabmaier  
Werner Grimm

Siemens Aktiengesellschaft  
Unternehmensbereiche Bauelemente und  
Zentrale Technik  
München

Abteilungsleiter:  
Dr. Karl-Ulrich Stein  
Dr. Guenter Winstel

Projektleiter:  
Dr. Josef Grabmaier  
Dr. Karl Reuschel

November 1985

## Teilvorhaben 4.4

### Großflächensilizium - S-Web-Technik

J. Grabmaier (Projektleiter), H. Föll, L. Bernewitz,  
R. Falckenberg, B. Freienstein, K. Geim, G. Hoyler

#### Inhaltsverzeichnis

- 4.4.0 Zusammenfassung
- 4.4.1 Einleitung
- 4.4.2 Einordnung der S-Web-Technik in die Bandziehverfahren
  - 4.4.2.1 Si-Bandziehverfahren
  - 4.4.2.2 S-Web-Technik
- 4.4.3 Herstellung von Si-Platten durch Tauchversuche und ihre Charakterisierung
  - 4.4.3.1 Tauchversuche
  - 4.4.3.2 Metallographische und elektrische Charakterisierung
- 4.4.4 Das Carbonfasernetz
- 4.4.5 Herstellung von Si-Bändern und -Platten
- 4.4.6 Charakterisierung der S-Web-Bänder und -Platten
  - 4.4.6.1 Untersuchungsmethoden
  - 4.4.6.2 Metallographische Untersuchungen
  - 4.4.6.3 Elektrische Untersuchungen
  - 4.4.6.4 Solarzellen
- 4.4.7 Das Konzept der Ziehdüse bei der S-Web-Technik
- 4.4.8 S-Web-EIM-Technik
- 4.4.9 Schlußbetrachtung

#### 4.4.0 Zusammenfassung

Ziel der Supported Web-Technik ist die Beschichtung eines netzartigen Trägerkörpers vorzugsweise aus Carbonfasern mit Silizium bei einem hohen Durchsatz ( $\approx 1 \text{ m}^2/\text{min}$ ). Die dabei erhaltenen Siliziumbänder sollen sich direkt zu Solarzellen mit Wirkungsgraden oberhalb 10 % weiterverarbeiten lassen.

Nach Darstellung der S-Web-Technik und ihrer Einordnung in die bestehenden Bandziehtechniken werden Vorversuche mit Graphitgitter als Trägerkörper beschrieben. Anschließend werden Bandziehversuche mit Carbonfasernetz als Trägerkörper behandelt. Das erhaltene Si-Material wird metallographisch und elektrisch auf die die Solarqualität beeinflussenden Materialparameter untersucht. Der Beschichtungsvorgang bei unterschiedlichen Ziehgeschwindigkeiten wird eingehend studiert, woraus sich Hinweise für das weitere Vorgehen bei der Realisierung hoher Flächengeschwindigkeiten ableiten lassen.

Beim derzeitigen Entwicklungsstand können bei Ziehgeschwindigkeiten um 5 cm/min über 1 m lange und ca. 60 mm breite Si-Bänder kontinuierlich und reproduzierbar gezogen werden; die Dicke beträgt ca. 0.3 mm.  $n^+p$ -Solarzellen aus "as grown"-Bandmaterial liefern Wirkungsgrade um 7 %. Bei deutlich höheren Ziehgeschwindigkeiten ( $\approx 1 \text{ m}/\text{min}$ ) sind die Kristallqualität und die Oberflächenmorphologie der Si-Bänder noch unbefriedigend.

Um die S-Web-Technik mit den aufgeführten Methoden besser vergleichen zu können, wird im folgenden auf die geschwindigkeitsbestimmenden Faktoren beim Si-Bänderziehen eingegangen.

Bei jedem Kristallziehverfahren wird die erzielbare Flächengeschwindigkeit durch die Abfuhr der freiwerdenden Kristallisationswärme begrenzt. Die Wärme entsteht an der Kristallisationsfläche; sie ist der Ziehgeschwindigkeit proportional und muß durch Strahlung und Wärmeleitung abgeführt werden. Die Effektivität der Wärmeabfuhr ist entscheidend für die maximale Ziehgeschwindigkeit; sie steigt mit wachsendem Temperaturgradienten an der Kristallisationsfront und mit dem Verhältnis der Kristallisationsfläche zur Querschnittsfläche des Bandes. Bei allen aufgeführten konventionellen Bandziehverfahren ist die Flächennormale der Kristallisationsfläche praktisch in Ziehrichtung orientiert; die Abfuhr der entstehenden Kristallisationswärme erfolgt also durch die kleine Querschnittsfläche des Bandes. Die maximalen Ziehgeschwindigkeiten dieser Verfahren liegen bei ca. 5-10 cm/min. Höhere Ziehgeschwindigkeiten können nur über höhere Temperaturgradienten erreicht werden, was jedoch zu einer Verminderung der Kristallperfektion führt.

Bei den neuen Bandziehtechniken bilden die Flächennormalen von Kristallisationsfläche und Bandoberfläche einen kleinen Winkel  $\theta$  ( $\leq 5^\circ$ ), d.h. die Kristallisationsfläche ist um mehr als einen Faktor  $1/\sin\theta$  ( $\approx 10$ ) größer als die Querschnittsfläche des Bandes. Durch die damit ermöglichte verbesserte Wärmeabfuhr sind etwa zehnmal höhere Ziehgeschwindigkeiten möglich.

#### 4.4.2.2 S-Web-Technik

Die S-Web-Technik, deren Prinzip in Abb. 1 dargestellt ist, erreicht eine hohe Flächengeschwindigkeit durch die Entkopplung von Zieh- und Kristallisationsprozeß. Beim Durch-

#### 4.4.1 Einleitung

Für eine breite Anwendung terrestrischer Silizium-Solarzellen ist ein Verfahren notwendig, mit dem es gelingt, Silizium in flächenhafter Form und ausreichender Kristallqualität zu erzeugen. Bei diesem Verfahren muß die Flächengeschwindigkeit (= Durchsatz) hoch ( $>0,1 \text{ m}^2/\text{min}$ ) und der Siliziumverbrauch gering sein (Si-Dicke: ca.  $200 \text{ } \mu\text{m}$ ). Dieses Flächensilizium muß einfach weiterverarbeitet werden können und eine Qualität besitzen, welche die Herstellung von Solarzellen mit Wirkungsgraden  $>10 \%$  erlaubt. Dieses Ziel soll mit der supported web (S-Web) Technik erreicht werden. Bei dieser Technik wird ein Netz, z.B. aus Carbonfasern, durch eine Si-Schmelze gezogen. Dabei füllen sich die Maschen des Netzes mit flüssigem Si, das wegen der hohen Oberflächenspannung von Si auch noch nach Verlassen der Schmelze stabil in den Maschen bleibt. Die Kristallisation erfolgt für jede Masche einzeln zu einem durch die Temperaturführung vorgegebenen Zeitpunkt.

Im vorliegenden Abschlußbericht werden die wichtigsten durchgeführten Arbeiten und die dabei erzielten Ergebnisse zusammengefaßt. Eine ausführliche Darstellung dieser Arbeiten und der Ergebnisse findet man in den Veröffentlichungen /1-4/. Dieser Abschlußbericht gliedert sich wie folgt: Nach einer Darstellung des Prinzips der S-Web-Technik und ihrer Einordnung in die Bandziehtechniken werden die Vorversuche (Tauchversuche mit Graphitgittern) beschrieben. Anschließend werden Bandziehversuche mit einem Carbonfasernetz und die Untersuchungen an den so erhaltenen Si-Proben behandelt. Danach werden die bisher erarbeiteten theoretischen Vorstellungen zur S-Web-Technik vorgestellt und die Folgerungen für das weitere Vorgehen gezogen.

#### 4.4.2 Einordnung der S-Web-Technik in die Bandziehverfahren

##### 4.4.2.1 Silizium-Bandziehverfahren

Aus Gründen einer Kostenreduzierung wird seit ca. 10 Jahren angestrebt, kristallines Silizium in Band- oder Plattenform herzustellen und ohne weitere formgebende Prozesse direkt zu Solarzellen zu verarbeiten /5/. Von den seit längerem bekannten konventionellen Methoden sind insbesondere das "edge defined film fed growth" (EFG) /6/, das "dendritic web growth" (DWG) /7/ und das "ribbon to ribbon" (RTR) /8/ zu nennen, die alle Si-Bänder von einigen Metern Länge und bis zu 10 cm Breite bei einer Dicke von  $\approx 100 \mu\text{m}$  bis zu  $\approx 300 \mu\text{m}$  erzeugen können. Weiterhin von Interesse sind das "ribbon against drop"- (RAD) /9/ und das "silicon on ceramics"- (SOC) /10/ Verfahren, bei denen eine Si-Schicht auf ein Graphit- bzw. Keramiksubstrat aufgebracht wird. Alle genannten Methoden liefern polykristalline Si-Bänder, aus denen Solarzellen mit Wirkungsgraden bis zu ca. 14 % hergestellt wurden. Die Flächengeschwindigkeiten dieser Verfahren liegen im Bereich  $\leq 0.005 \text{ m}^2/\text{min}$  und können grundsätzlich nicht nennenswert erhöht werden.

Die Forderung nach höheren Flächengeschwindigkeiten führte zur Entwicklung neuer Bandziehtechniken. Zu nennen sind hier die Verfahren "horizontal ribbon growth" (HRG) /11/, "low angle silicon sheet growth" (LASS) /12/, "interface controlled crystallisation" (ICC) /13/ und "ramp assisted foil casting" (RAFC) /13/. Die Flächengeschwindigkeiten dieser Verfahren liegen zum Teil um über eine Größenordnung höher als die der zuerst genannten Verfahren. Aus Silizium, das nach diesen Verfahren gezogen wurde, konnten schon Solarzellen mit Wirkungsgraden  $> 10 \%$  hergestellt werden. Die entscheidenden Nachteile dieser Verfahren sind erhebliche Schwierigkeiten bei der Konstanthaltung der Si-Banddimensionen, insbesondere bei Dicken von  $\approx 200 \mu\text{m}$  sowie die Kristallqualität der Bänder.

ziehen eines Trägernetzes durch die Schmelze füllen sich die Maschen des Netzes mit einem Film aus flüssigem Si. Die Abkühlung und damit die Kristallisation des Si in den Maschen erfolgt von den Stegen her: In den Maschen kristallisieren Si-"webs" von außen nach innen unabhängig voneinander (Maschenkristallisation). Zu jedem Zeitpunkt sind also viele Kristallisationsflächen vorhanden und ihre Gesamtfläche ist sehr viel größer als die Querschnittsfläche des Bandes. Die Formgebung des Bandes und seine Kristallisation sind also im wesentlichen entkoppelt und die Abfuhr der Kristallisationswärme ist daher nicht mehr geschwindigkeitsbestimmend. Bei einer Änderung der Ziehgeschwindigkeit ändert sich nur die Anzahl der Netzmaschen, in denen eine Kristallisation stattfindet, d.h. die Gesamtfläche der Kristallisationsfronten. Das Netz als Trägerkörper hält die Bandstärke und die Bandbreite konstant und vereinfacht die kontinuierliche Herstellung von Si-Bändern definierter Abmessungen, wodurch eine problemlose gute Weiterverarbeitung möglich ist. Durch eine geeignete Temperaturführung bei der Kristallisation sollte auch bei hohen Flächengeschwindigkeiten eine Kristallqualität der Bänder erreicht werden, die die Herstellung von Solarzellen mit Wirkungsgraden  $>10\%$  erlaubt.

#### 4.4.3 Herstellung von Si-Platten durch Tauchversuche und ihre Charakterisierung

##### 4.4.3.1 Tauchversuche

Zur Prüfung der S-Web-Idee auf ihre Realisierbarkeit wurden zu Beginn des Projektes Tauchversuche mit Graphitgittern durchgeführt. In Abb. 2 ist dazu das Prinzip dieser Versuche zu sehen. Graphit wurde als Substrat gewählt, da es die an das Netzmaterial zu stellenden Eigenschaften einer guten Benetzbarkeit und Beständigkeit gegenüber flüssigem

Die Tauchversuche wurden mit Platten (Größe  $0,5 \times 40 \times 80 \text{ mm}^3$ ) aus hochreinem und hochdichten Graphit (Marke EK 98 der Fa. Ringsdorff) durchgeführt. Die Gitterstrukturen wurden mit Hilfe eines rechnergesteuerten Lasers aus den Platten herausgeschnitten. Die meist verwendeten Gitter hatten Maschengrößen von  $2 \times 2 \text{ mm}^2$  und Stegbreiten von  $0,5 \text{ mm}$ .

Die Apparatur zur Durchführung der Tauchversuche (S-Web-Anlage I) ist eine kleine, vielseitige Laboranlage, die in einer Vielzahl von Verbesserungen auf den in Abb. 3 gezeigten Stand ausgebaut wurde. Die Anlage besteht im wesentlichen aus einem wassergekühlten Vakuumkessel mit einem Ziehturm; die Anordnung ist in einem Gestell drehbar gelagert. Ein Pumpstand erlaubt eine rasche Evakuierung des Kessels; eine Ar-Gaszuführung ermöglicht die Erzeugung einer Ar-Atmosphäre ( $10\text{-}1000 \text{ mbar}$ ). Die Heizung des Schmelztiegels (max. Tiegelgröße ca.  $60 \text{ mm } \emptyset$ ) erfolgt durch HF-Induktion.

Die Graphitplatten wurden mit dem Ziehmechanismus in die Schmelze eingetaucht. Nach einer Verweilzeit von  $10\text{-}60 \text{ s}$  wurde das Gitter mit einer Geschwindigkeit von ca.  $1 \text{ cm/min}$  und in der letzten Ausbaustufe mit ca.  $210 \text{ cm/min}$  aus der Schmelze herausgezogen. Im folgenden sollen die wichtigsten Ergebnisse kurz zusammengestellt werden.

Bei Schmelzentemperaturen, die nur wenig über dem Schmelzpunkt ( $\approx T_S + 10 \text{ }^\circ\text{C}$ ) liegen, werden eingetauchte Graphitplatten mit Si beschichtet. Je nach Ziehgeschwindigkeit  $v$  und Ziehwinkel  $\alpha$  (vgl. Abb. 2) lassen sich drei Beschichtungstypen unterscheiden; diese sind in Abb. 4 dargestellt.

Bei langsamen Ziehgeschwindigkeiten ( $v \leq 5 \text{ cm/min}$ ) und einem Ziehwinkel  $\alpha = 0^\circ$  werden die Gitter auf beiden Seiten gleichförmig beschichtet (Abb. 4a). Die Dicke der Si-Schicht hängt von der Ziehgeschwindigkeit und der Schmelzentemperatur ab. Eine Erhöhung der Ziehgeschwindigkeit bzw. der Schmelzentemperatur erniedrigt die Dicke der Si-Schicht. Eine ein-

seitige Beschichtung, wie sie in Abb. 4b zu sehen ist, ergibt sich bei Zieh winkeln  $\approx 10^\circ$  und langsamen Ziehgeschwindigkeiten ( $v \leq 5$  cm/min).

Die Beschichtungsgeometrie ist leicht zu verstehen. Bei den langsamen Ziehgeschwindigkeiten läuft die Kristallisationsfront mit derselben Geschwindigkeit nach unten (mit Bezug auf das Gitter), mit der das Gitter nach oben abgezogen wird, d.h. sie ist räumlich stationär. Die Kristallisation erfolgt vorzugsweise an bereits erstarrtem Si; dadurch können sich große Körner ausbilden. Diese Art der Beschichtung wird im folgenden als kontinuierliche Kristallisation bezeichnet. Die asymmetrische Beschichtung für Ziehwinkel  $\neq 0^\circ$  folgt aus geometrischen Randbedingungen, die an der Phasengrenze fest-flüssig erfüllt sein müssen (vgl. /9/). Der Prozeß als ganzes ist bei langsamen Ziehgeschwindigkeiten dem RAD- /9/ und dem SOC- /10/ Verfahren ziemlich ähnlich.

Bei hohen Ziehgeschwindigkeiten ( $v \geq 15$  cm/min) wird ein vollständig anderes Verhalten beobachtet (Abb. 4c). Hier wird zunächst ein Film flüssigen Siliziums innerhalb der Masche ausgezogen, der auch noch, nachdem die Masche die Schmelze verlassen hat, flüssig bleibt. Die Kristallisation erfolgt dann für jede Masche getrennt, im Normalfall vom Rand her beginnend. Die Oberfläche des Graphitsteiges ist mit einem dünnen ( $\approx 1 \mu$ m) Si-Film beschichtet. Dieser spezielle Prozeß wird im folgenden als Maschenkristallisation bezeichnet. Bei ihr hängt die Oberflächenmorphologie der S-Web-Proben nicht von der Ziehrichtung und der Ziehgeschwindigkeit ab. Die Oberfläche des in den Maschen befindlichen Siliziums ist rau und unregelmäßig mit einer charakteristischen, spitz zulaufenden Erhebung etwa in Maschenmitte (vgl. Abb. 4c). Diese Gestalt ist eine Folge des Benetzungswinkels  $\epsilon$  von  $11^\circ$  zwischen festem und flüssigem Silizium und der Volumenausdehnung bei der Kristallisation.

Einige Tauchversuche wurden mit Netzen aus Quarzfasern durchgeführt. Auf Rähmchen gespannte Quarznetze wurden auf einer Seite mit einer  $\approx 20$  nm dicken Kohlenstoffschicht bedampft und für Tauchversuche bei Zieh winkeln  $\alpha = 0^\circ$  verwendet. Es erfolgte eine einseitige Beschichtung des Netzes bei langsamen Ziehgeschwindigkeiten. Abb. 5 zeigt ein Beispiel. Die Beschichtung ist dabei vergleichbar mit der mit Graphitgittern erhaltenen.

#### 4.4.3.2 Metallographische und elektrische Charakterisierung

Der Schwerpunkt der Untersuchungen bei den getauchten Proben lag auf der Bestimmung struktureller Eigenschaften an den Si-Proben, um die bei der Beschichtung und Kristallisation ablaufenden Vorgänge verstehen zu können. Die hauptsächlichste Untersuchungsmethode war die chemische Ätzung zur Sichtbarmachung von Defekten im Si. Elektrische Messungen waren auf die Bestimmung der grundlegenden elektrischen Parameter, wie des spezifischen Widerstands und der freien Ladungsträgerkonzentration, beschränkt. Aus einigen ausgewählten Proben wurden auch  $n^+p$ -Solarzellen bzw. MIS-Zellen hergestellt. Weitere Untersuchungen, wie z.B. die Bestimmung der Diffusionslänge, konnten nicht durchgeführt werden, da die dazu notwendigen Apparaturen erst aufgebaut werden mußten. Bei langsam gezogenen Proben liegen die Korngrößen im Bereich bis zu einigen  $\text{mm}^2$ . Typisch sind Breiten von einigen  $100 \mu\text{m}$  und Längen von einigen mm in Ziehrichtung (vergl. Abb. 4 u. 12). Die Korngrenzen bei einseitig beschichteten Proben sind, wie Querschnittspräparate zeigen, meist kolumnar. An der Grenzfläche Graphit-Silizium erfolgt keine besondere Häufung von Defekten.

Die elektrischen Eigenschaften der langsam gezogenen S-Web-Proben sind meist durch das Ausgangsmaterial bestimmt. Bei einer Schmelze aus  $1 \Omega\text{cm}$  p-Si hatte das S-Web einen spezifischen Widerstand von  $\approx 2 \Omega\text{cm}$ ; diese Erhöhung ist durch eine Erniedrigung der Beweglichkeit  $\mu$  verursacht (Ausgangs-

material:  $\mu \approx 350-400 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ; S-Web:  $\mu \approx 180-250 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ). Bei hochohmigem Ausgangsmaterial ( $\rho > 100 \text{ } \Omega \text{ cm}$ ) wurden die elektrischen Eigenschaften durch Verunreinigung aus den Tiegel- und Plattenmaterialien bestimmt. Die geringste Verunreinigung des Siliziums wurde mit Quarztiegeln und mit Pyrographit-beschichteten höchstreinen Graphittiegeln erhalten.

Bei schnell gezogenen Proben läßt sich aus dem Verlauf der Korngrenzen entnehmen, daß die Kristallisation ringförmig vom Maschenrand nach innen erfolgt und die Kristallisationsfront durch die spitz zulaufende Erhebung läuft. Die Bereiche, an denen zwei Kristallisationsfronten zusammenstoßen, sind Gebiete mit Korngrenzen und Sekundärdefekten wie Zwillinge und Versetzungen. SiC-Ausscheidungen liegen oft in den Korngrenzen der Kristallisationsfront.

Aus einigen einseitig beschichteten S-Web-Proben wurden  $n^+p$ -Test-Solarzellen mit einer konventionellen Technologie hergestellt. Diese Zellen erreichten Wirkungsgrade von 5,4 % auf kleinen Flächen ( $0,25 \text{ cm}^2$ ) bei AM1-Beleuchtung. Auf großen Flächen ( $4,2 \text{ cm}^2$ ) wurden Wirkungsgrade von 4,3 % (ohne Antireflexschicht) gemessen. Unter Einbeziehung einer Antireflexschicht und bei verbesserten Kontakten können diese Werte auf ca. 8 % hochgerechnet werden.

Die Tauchexperimente haben gezeigt, daß das Prinzip der S-Web-Technik zur Herstellung von Flächensilizium gültig ist. Bei langsamen Ziehgeschwindigkeiten wurde eine für Solaranwendungen befriedigende Qualität der S-Web-Proben erhalten. Mit Ziehgeschwindigkeiten bis über 2 m/min konnten ebenfalls brauchbare Proben hergestellt werden, was das Ziel hoher Flächengeschwindigkeiten bei der S-Web-Technik als realisierbar erscheinen läßt. Bei diesen Ziehgeschwindigkeiten muß jedoch eine Kontrolle der Netzbeschichtung und der Kristallisation erfolgen, um eine brauchbare Morphologie der Proben zu erhalten.

#### 4.4.4 Das Carbonfasernetz

Die Carbonfasernetze werden auf einem Spezialwebstuhl für Gittergewebe aus kommerziell erhältlichen Carbonfaserrovings (Sigrafil NF1) gewoben, der bei der Fa. Sigri aufgebaut und für die Herstellung von Carbonfasergeweben modifiziert worden ist. Die Rovings enthalten 1000 Filamente mit einem Durchmesser von ca. 7  $\mu\text{m}$ . Als günstigste Webart ergab sich folgende Kett- und SchußEinstellung: In Kettrichtung jeweils ein Volldreher aus 2 Rovings; in Schußrichtung jeweils ein Roving. Die minimale Maschengröße, die mit dem Webstuhl hergestellt werden kann, ist 2,5 x 2,5  $\text{mm}^2$ ; größere Maschenweiten bis 10 x 10  $\text{mm}^2$  wurden orientierend erprobt. Das gewebte Netz ist 1 m breit und von beliebiger Länge (typisch sind  $\approx$  50 m). Kleinere Netzbreiten werden durch Aufschneiden des Netzes mit Scheren erhalten.

Die Rovings sind mit einer dünnen organischen Schutzschicht (Epoxidharz) bedeckt. Bevor das Netz verwendet werden kann, muß diese Schutzschicht entfernt werden, was durch Abbrennen in einer  $\text{H}_2/\text{O}_2$ -Flamme erfolgt. Bei Betrachtung der Netze unter einem Mikroskop konnten gebrochene Filamente erkannt werden; dies ist eine Folge der Scherempfindlichkeit der Filamente. Die Carbonfasern enthalten bis zu 2 % Verunreinigungen; die wichtigsten davon sind Ca, Zn, Mg und Si. Da dies ein zu hoher Verunreinigungsgehalt ist, wurden einige Netze gereinigt. Dies erfolgte bei der Fa. Ringsdorff in einem Ofen bei 2700  $^{\circ}\text{C}$  im Halogenstrom. Der Verunreinigungsgehalt der Netze konnte so auf unter 10 ppm erniedrigt werden.

#### 4.4.5 Herstellung von Si-Bändern und -Platten

Für eine kontinuierliche Beschichtung der Carbonfasernetze wurde eine zweite Anlage, die S-Web-Anlage II, aufgebaut (Abb. 6). Diese Anlage ist eine für das S-Web-Verfahren umgebaute Tiegelziehenanlage mit Widerstandsheizung. Ein Pumpstand und eine kontinuierliche Gaszuführung ermöglichen

das Ziehen unter Vakuum ( $\approx 10^{-2}$  mbar) oder unter Schutzgasatmosphäre. Die Beobachtung von Maschenfüllung und Kristallisation wird durch zwei TV-Kameras mit Monitor ermöglicht. Die Anlage ist bisher für vertikales Ziehen von bis zu 1,8 m langen und 10 cm breiten Bändern ausgelegt. Ein Ziehmotor erlaubt die Einstellung von Ziehgeschwindigkeiten im Bereich von ca. 2 mm/min bis ca. 3 m/min. Das Carbonfasernetz wird von einer Spule abgewickelt, über eine Umlenkrolle durch die Beschichtungsvorrichtung geführt und auf eine zweite Spule aufgewickelt.

Getestet wurde die S-Web-Anlage II durch Tauchversuche mit bis zu  $10 \times 15 \text{ cm}^2$  großen Graphitgittern. Diese Versuche bestätigten die schon in der S-Web-Anlage I gewonnenen Ergebnisse. Insbesondere gelang es, bei hohen Ziehgeschwindigkeiten mit flüssigem Si gefüllte Maschen zu erhalten, die erst einige Zentimeter oberhalb der Schmelze kristallisierten. Da keine neuen Erkenntnisse zu erwarten waren, wurden die Tauchversuche zugunsten der Bandziehversuche aufgegeben.

Für die Einführung der Netze in die Si-Schmelze wurden in der S-Web-Anlage I Prinzipversuche durchgeführt. Dazu wurden verschiedene Tiegel- und Ziehdüsenkonstruktionen erprobt. Die wichtigsten Probleme, die es zu überwinden galt, waren das Auslaufen des flüssigen Siliziums aus dem Tiegel und die Entwicklung einer geeigneten Ziehdüse für die Netzbeschichtung.

Für das Durchziehen des Netzes durch die Schmelze beim vertikalen Ziehen nach oben kommen grundsätzlich zwei Möglichkeiten in Betracht. Die eine ist die Verwendung einer Umlenkrolle in der Schmelze. Das Netz wird von oben zugeführt, über die Rolle gelenkt und nach oben abgezogen. Diese Möglichkeit ist, wie Experimente gezeigt haben, praktisch nicht durchführbar. Die zweite Möglichkeit ist die Einführung des Netzes in die Schmelze über einen Schlitz im Boden des Tiegels und das Abziehen nach oben. Das Hauptproblem dabei ist, das

Auslaufen des flüssigen Siliziums durch den Schlitz zu verhindern. Dazu wurde eine Kombination von Tiegel und Zieh-  
düse entwickelt, deren Prinzip in Abb. 7 zu sehen ist. Das  
flüssige Si steigt, wie beim EFG-Prozeß /6/, über Kapillaren  
zu den Lippen der Zieh-  
düse hoch und kommt dort mit dem Netz,  
das durch den Ziehschlitz gezogen wird, in Kontakt. Da die  
Kontaktfläche zwischen flüssigem Si und dem Netz höher liegt  
als der Schmelzenpegel, kann das Si nicht auslaufen. Die  
Zieh-  
düsen dienen auch dazu, den Meniskus der Si-Schmelze  
und somit die Beschichtung des Netzes zu beeinflussen.  
Eine ausführlichere Behandlung der Zieh-  
düsen findet in  
Kap. 7 statt.

Diese Vorarbeiten in der S-Web-Anlage I haben wesentliche  
Voraussetzungen für das Gelingen des Bandziehens in der  
S-Web-Anlage II geschaffen. Nach anfänglichen Schwierig-  
keiten, wie z.B. mit dem Netz, das im Zieh-  
düsen-  
schlitz stecken blieb, mit Temperaturinhomogenitäten auf der Zieh-  
düsenlippe oder dem Brechen des beschichteten Bandes, wurde  
eine Zieh-  
düse entwickelt, die nun eine kontinuierliche Be-  
schichtung des Netzes erlaubt. Der Aufbau der "Standard"-  
Zieh-  
düse, die in der S-Web-Anlage II verwendet wird, ist  
in Abb. 8 gezeigt. Die Ausnehmungen auf beiden Seiten der  
Düse (Abb. 8a) verhindern eine Beschichtung der Ränder des  
Netzes. Dies ermöglicht die Fortsetzung des Bandziehens,  
falls das beschichtete Band durch innere Spannungen bricht.  
Die asymmetrische Form der Zieh-  
düse (in Abb. 8b die unter-  
schiedliche Höhe der Lippen) ermöglicht eine einseitige  
Beschichtung des Netzes.

Die Ergebnisse der Versuche beim vertikalen Ziehen in den  
S-Web-Anlagen I und II mit Carbonfasernetzen (meist ver-  
wendete Maschenweite  $2,5 \times 2,5 \text{ mm}^2$ ) werden im folgenden  
zusammengefaßt.

Bei hohen Ziehgeschwindigkeiten ( $> 5$  cm/min) wurden, im Gegensatz zu den Tauchversuchen, die Maschen des Netzes nicht gefüllt. Die Ursache dafür liegt in der Ziehdüse und im Netz und wird in Kap. 7 ausführlicher diskutiert. Zunächst wurde daher die kontinuierliche Kristallisation bei langsamen Ziehgeschwindigkeiten ( $< 5$  cm/min) weiterverfolgt.

Bei langsamen Ziehgeschwindigkeiten können über 1 m lange und ca. 60 mm breite Bänder kontinuierlich und reproduzierbar beschichtet werden (Abb. 9). Die maximale Länge ist dabei durch die derzeitige Größe des Si-Schmelzvolumens beschränkt. Breiten bis zu 9 cm wurden auf einer Länge von ca. 30 cm erreicht. Bei Verwendung einer symmetrischen Ziehdüse werden die Carbonfasernetze symmetrisch beschichtet, bei einer asymmetrischen Ziehdüse bzw. bei einer einseitigen Ziehdüse nur auf einer Seite (Abb. 10).

Die Dicke des S-Webs liegt je nach Temperatur und Ziehgeschwindigkeit zwischen 0,2 und 0,7 mm, innerhalb eines Webs bei guter Konstanz z.B. zwischen 0,3 mm und 0,4 mm über die gesamte Breite. Hinzu kommt noch der nicht in das Si inkorporierte Teil des Netzes mit einer Dicke von 0,1 mm bis 0,2 mm (Abb. 10). Die Oberfläche des beschichteten Teils des S-Webs hat eine flache Wellung entsprechend der Netzstruktur mit Höhenunterschieden von  $\approx 50$   $\mu$ m. Vereinzelt stehen Carbonfaserenden vor, die von gebrochenen Filamenten des Netzes herrühren. Innerhalb mehrerer Versuche war die Reproduzierbarkeit hinsichtlich Größe, Dicke und Oberfläche zufriedenstellend.

Die größten Probleme beim Bandziehen bereitete die mit zunehmender Breite anwachsende Verspannung der Bänder. Dies führte dazu, daß sie bei mechanischer Beanspruchung leicht brechen. Dieses Problem konnte verringert werden, indem in Abständen die Ziehgeschwindigkeit kurzzeitig erhöht und somit die Beschichtung unterbrochen wurde. Die Beschichtung setzt jeweils bei Erniedrigung der Ziehgeschwindigkeit wie-

der ein. Auf diese Weise erhält man rechteckige Platten, die durch Brechen des Netzes an den unbeschichteten Stellen leicht voneinander getrennt werden können. Bis zu 13 solcher Platten (Größe ca.  $60 \times 60 \text{ mm}^2$ ) konnten bei einem Ziehversuch hergestellt werden (Abb. 11).

Nachgereinigte Carbonfasern ließen sich im Normalfall wie die üblicherweise verwendeten "verunreinigten" Netze beschichten. Bei gereinigten Netzen, die lange gelagert worden waren, traten jedoch Komplikationen auf. Das Netz ließ sich kaum noch beschichten und die beschichteten Stellen waren brüchig. Durch Oberflächenaktivierung dieser Netze, wie z.B. Abflammen oder Koronabehandlung, konnte dieses Problem beseitigt werden.

#### 4.4.6 Charakterisierung der S-Web-Bänder und -Platten

##### 4.4.6.1 Untersuchungsmethoden

Der Schwerpunkt der Untersuchungen der S-Web-Proben lag in der Bestimmung der die Solarqualität beeinflussenden Materialparameter. Die Bestimmung der strukturellen Eigenschaften erfolgte durch konventionelle metallographische und ätztechnische Untersuchungen. Die grundlegenden elektrischen Parameter, wie spezifischer Widerstand, freie Ladungsträgerkonzentration und Diffusionslänge  $L$ , wurden durch 4-Spitzen-, Hall-Effekt- und Oberflächenphotospannungs (SPV)-Messungen /14/ bestimmt. Dazu wurden diese Meßapparaturen aufgebaut, die speziell für die Untersuchung von Silizium für Solarzellen ausgelegt sind.

Für eine schnelle und qualitative Charakterisierung der S-Web-Proben wurde zusätzlich die Silizium-Elektrolyt-Kontakt (SEC)-Methode entwickelt /15,16/, mit der strukturelle wie auch Solarzellen-Parameter von Silizium bestimmt werden können. Häufig werden zur schnellen Bestimmung der Solarqualität der Proben auch MIS-Zellen mit einer transparenten Metallschicht (Cu/Sc für p-Si, Au für n-Si) gefertigt. Die

Diffusionslänge konnte an den MIS-Zellen auch mit einer neu entwickelten, vereinfachten Photostrommethode /17/ ermittelt werden.

#### 4.4.6.2 Metallographische Untersuchungen

Die Kornstruktur der S-Web-Bänder weist eine Vorzugsrichtung in Ziehrichtung auf (Abb. 12); typische Korngrößen liegen bei ca.  $0,2 \times 3 \text{ mm}^2$ , was zur Erzielung von Wirkungsgraden um 10 % ausreichen sollte.

Die Carbonfasern des Netzes reagieren mit dem flüssigen Silizium zu SiC. Äußere Filamente eines Faserstrangs werden normalerweise vollständig in SiC umgewandelt (Abb. 13). Die äußeren Fasern eines Strangs schirmen nach ihrer Umwandlung zu SiC die inneren Fasern teilweise ab, so daß häufig Filamente im Innern des Bündels nur teilweise zu SiC reagiert sind. Durch die SiC-Bildung werden die inneren Spannungen im S-Web, die durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Si und den Carbonfasern entstehen, vermindert.

Die Versetzungsdichte und die Anzahl der Korngrenzen ist manchmal in der Nähe der Netzstege höher als in den Maschen; häufig ist aber zu beobachten, daß das Netz keine zusätzlichen kristallographischen Defekte hervorruft. So verursachen z.B. einzelne Filamente, die in das Si eingebaut sind, keine Erhöhung der Versetzungsdichte.

#### 4.4.6.3 Elektrische Untersuchungen

In Tabelle 1 sind typische elektrische Parameter von S-Web-Bändern zusammengestellt, bei denen als Ausgangsmaterial p-leitendes Halbleitersilizium mit einem spezifischen Widerstand von  $1-2 \text{ } \Omega \text{ cm}$  und einer Diffusionslänge von  $50-200 \text{ } \mu\text{m}$

eingesetzt wurde. Die Bänder, die mit einem ungereinigten Netz gezogen wurden, waren stets n-leitend. Emissionsspektralanalyse- und temperaturabhängige Hall-Effekt-Messungen weisen darauf hin, daß dies durch Mg, eine der Hauptverunreinigungen des Netzes, verursacht wurde. Die Diffusionslänge  $L$  lag im allgemeinen zwischen 10 und 20  $\mu\text{m}$ ; der schlechteste Wert von  $L$  war ca. 5  $\mu\text{m}$ , der beste ca. 30  $\mu\text{m}$ . Dieser Wert ist relativ hoch, obwohl eine Verunreinigung des Netzes stattgefunden hat.

S-Web-Bänder, die mit gereinigten Netzen (siehe Kap. 4) gezogen wurden, hatten denselben Leitungstyp wie das Ausgangsmaterial. Hall-Messungen zeigten, daß die Erhöhung des spezifischen Widerstands von 1-2  $\Omega\text{cm}$  auf 3-5  $\Omega\text{cm}$  durch eine Erniedrigung der Beweglichkeit verursacht wurde; die freie Ladungsträgerkonzentration änderte sich nicht. Diffusionslängen, die an großen Flächen ( $\approx \text{mm}^2$ ) gemessen wurden, betragen im Durchschnitt  $\approx 10 \mu\text{m}$ . Ortsaufgelöste Messungen ( $\approx 0,3 \text{ mm } \emptyset$ ) an MIS-Zellen zeigten, daß  $L$  üblicherweise im Bereich von  $\approx 5-15 \mu\text{m}$  lag. Messungen von  $L$  mit Hintergrundbeleuchtung zeigten einen leichten Anstieg von  $L$ ; bei einer Intensität der Hintergrundbeleuchtung von  $100 \text{ mW/cm}^2$  war der Anstieg von  $L$  jedoch nicht größer als ca. 5  $\mu\text{m}$ .

Das Netz wird in das Si-Band inkorporiert und gibt auf großen Flächen ( $\approx \text{cm}^2$ ) einen ohmschen Kontakt zum Silizium. Dies wurde durch Strom-Spannungs-Messungen zwischen der Vorderseite des Si-Bandes, die mit einem ohmschen Kontakt versehen wurde, und dem Netz auf der Rückseite des Bandes nachgewiesen. Dies zeigt, daß das Netz als Teil des Rückseitenkontaktes verwendet werden kann.

#### 4.4.6.4 Solarzellen

Aus einigen p-leitenden S-Web-Proben wurden  $n^+p$ -Solarzellen mit einer konventionellen Technologie hergestellt. Die Probengröße war meist  $2 \times 2 \text{ cm}^2$ . Die  $n^+$ -Schicht wurde durch

eine Phosphorgasdiffusion hergestellt. In die Rückseite wurde Al einlegiert und verzinkt; als Frontkontakt wurde NiCr, das noch verzinkt wurde, verwendet. Zur Verminderung von Reflexionsverlusten wurde  $TiO_2$  aufgedampft. Diese Technologie ist praktisch dieselbe wie bei den einkristallinen Solarzellen und noch nicht auf die S-Web-Proben optimiert.

In Abb. 14 sind Strom-Spannungskennlinien bei AM1-Beleuchtung von  $n^+p$ -S-Web-Solarzellen (Größe  $2 \times 2 \text{ cm}^2$ ) zu sehen. Die Wirkungsgrade dieser Zellen liegen im allgemeinen bei 5-6 % (bezogen auf die totale Fläche). Der bisher beste Wirkungsgrad war 7 %. Die Photoströme liegen zwischen 65 und 85 mA, was auf die Einzelfläche bezogen 16-21  $\text{mA/cm}^2$  bedeutet. Ähnliche Photoströme wurden auch nach der SEC-Methode oder an MIS-Testzellen gemessen (vgl. Tabelle 1). Die Füllfaktoren liegen meist zwischen 50 und 70 %. Einige Solarzellen, insbesondere solche mit hervorstehenden Faserenden, hatten niedrigere Füllfaktoren.

Die Ergebnisse an diesen Solarzellen zeigen, daß die S-Web-Proben prinzipiell für die Herstellung von Solarzellen mit Wirkungsgraden  $\geq 10 \%$  geeignet sind. Durch eine Verbesserung des Kristallziehverfahrens und eine Optimierung der Zellentechnologie sollte dieses Ziel erreicht werden können.

#### 4.4.7 Das Konzept der Ziehdüse bei der S-Web-Technik

Neben den Kristallziehversuchen wurden auch theoretische Untersuchungen zur S-Web-Technik durchgeführt, um ein besseres Verständnis der bei der Kristallisation ablaufenden Prozesse zu gewinnen und neue Experimente anzuregen. Im folgenden werden die wichtigsten Ergebnisse dieser theoretischen Untersuchungen vorgestellt.

Abb. 7 verdeutlicht die Funktionsweise einer Ziehdüse; die wichtigsten Ziehdüsenbegriffe und Geometrieparameter sind in dieser Abbildung erklärt. Ziehdüsen ermöglichen unter

gewissen Bedingungen, wie in Kap. 5 bereits ausgeführt, ein auslaufsicheres Durchziehen des Carbonfasernetzes durch einen mit flüssigem Si gefüllten Schlitz. Das Auslaufen wird mit Sicherheit vermieden, falls Ein- und Austrittslippen der Ziehdüse höher als der Schmelzenpegel liegen, d.h. falls die Höhe der Ein- und Austrittslippen  $h_0$ ,  $h_1$  größer als 0 ist. Charakteristisch für Ziehdüsen ist auch die räumliche und in gewissem Umfang thermische Entkopplung des Kristallisationsbereiches vom Vorratsbehälter. Form und das Material der Ziehdüse bestimmen im wesentlichen die Beschichtungseigenschaften eines "Ziehsystems" für S-Web-Bänder.

Bei der kontinuierlichen Kristallisation, d.h. bei langsamen Ziehgeschwindigkeiten ( $v \leq 5$  cm/min), ist der Schmelzenmeniskus eindeutig definiert. Die maßgeblichen Parameter sind dabei der Benetzungswinkel  $\xi$  zwischen Meniskus und Austrittslippenmaterial ( $\xi = 30^\circ$  für Graphit), der Krümmungsradius des Meniskus und der Benetzungswinkel von  $11^\circ$  zwischen flüssigem und festem Silizium. Der Krümmungsradius  $R$  des Meniskus wird durch den Druck im Meniskus bestimmt und ist von  $h_0$  abhängig ( $R \sim 1/h_0$  für  $h_0 > 15$  mm). Für den Meniskus auf der Austrittslippe können im wesentlichen zwei Fälle unterschieden werden: Der Meniskus ist wie beim EFG-Verfahren an der äußeren Kante der Austrittslippe "kantenfixiert" (Abb. 15), oder er setzt auf der Austrittslippe an, wo er im Prinzip frei beweglich ist. Für den ersten Fall läßt sich die Bedingung eines konstanten Benetzungswinkels durch die stets vorhandene Abrundung an der Kante für einen Bereich von Meniskusformen erfüllen, wie in Abb. 15 gezeigt ist.

Für eine gegebene Geometrie der Ziehdüse läßt sich damit das Beschichtungsverhalten eines Netzes theoretisch vorhersagen. In Abb. 16 ist für 4 verschiedene Ziehdüsenformen das Beschichtungsverhalten beim vertikalen Ziehen nach oben und bei langsamen Ziehgeschwindigkeiten dargestellt.

In diesen Abbildungen sind jeweils zwei mögliche Ziehdüsenformen für verschieden dicke Beschichtungen des Netzes eingezeichnet. In den Abb. 16a,c ist der Meniskus auf der Austritts lippe frei verschiebbar; die genaue Lage des Meniskus hängt hier von den thermischen Bedingungen ab. In Abb. 16b,d ist der Meniskus kantenfixiert.

Experimente mit Ziehdüsen, die den in Abb. 16 gezeigten vergleichbar sind, bestätigen im wesentlichen die theoretischen Vorhersagen der Beschichtungseigenschaften. Als am besten geeignet für die S-Web-Technik bei langsamen Ziehgeschwindigkeiten erweist sich die in Abb. 16d gezeigte Ziehdüse. Eine asymmetrische Beschichtung wird durch verschiedene Lippenbreiten erreicht; eine kleine Lippenversetzung kann zusätzlich vorhanden sein. Dieses "Ziehdüsen-system" ist zudem stabil, d.h. nach Abklingen einer kleinen Störung kehrt dieses System wieder in den ursprünglichen Zustand zurück.

Im Rahmen der theoretischen Untersuchungen wurde auch vertikales Ziehen nach unten und horizontales Ziehen betrachtet. Dabei sind jedoch bei langsamen Ziehgeschwindigkeiten keine bedeutenden Unterschiede zum vertikalen Ziehen nach oben zu erkennen.

Ein praktisches Problem aller Ziehdüsen sind die kleinen geometrischen Dimensionen und die kleine Meniskushöhe, die im mm-Bereich liegen. Diese Probleme sind jedoch beherrschbar, wie beim EFG-Verfahren /6/ gezeigt wurde.

Die oben aufgeführten Überlegungen gelten nur für den Bereich der kontinuierlichen Kristallisation. Hier sind die maximalen Ziehgeschwindigkeiten, wie schon in Kap. 2 dargelegt, theoretisch und experimentell auf den Bereich von 5-10 cm/min beim vertikalen Ziehen nach oben beschränkt. Strebt man höhere Ziehgeschwindigkeiten an, so tritt bei Verwendung eines netzartigen Substrats Maschenkristallisation auf.

Eine wesentliche Frage bei der Maschenkristallisation ist die nach der maximalen Maschengröße, oberhalb der kein Si-Film mehr in den Maschen ausgezogen wird. Abb. 17 verdeutlicht den Elementarprozeß des Füllens einer Masche beim Ziehen eines Graphitgitters durch eine Schmelze. Beim Auftauchen des horizontalen Maschensteges setzt der Meniskus an der Stegoberkante an (Abb. 17a), rutscht dann aber nach Erreichen der Position in Abb. 17b an die untere Stegkante (Abb. 17c). Beim weiteren Hochziehen beginnt der Meniskus sich einzuschnüren. Jetzt muß der nächste Steg auftauchen und den Meniskus übernehmen (Abb. 17f) oder es bildet sich ein sehr dünner Si-Film (im  $\mu\text{m}$ -Bereich), wie in Abb. 17e dargestellt, der leicht abreißen kann.

Die maximale Maschengröße  $M$  läßt sich bei bekannten Abmessungen von Ziehdüse und Gitter oder Netz aus Berechnungen der Meniskusform ermitteln. Abb. 18 zeigt die maximale Maschengröße für vertikales Ziehen nach oben und für horizontales Ziehen als Funktion der Austrittsrippenhöhe  $h_0$  der Ziehdüse.  $M$  ist bei kleinen  $h_0$ -Werten von der genauen Form der Ziehdüse abhängig und kann im konkreten Fall etwas größer oder kleiner sein als in Abb. 18 dargestellt. Man sieht, daß die maximale Maschengröße mit abnehmendem  $h_0$  zunimmt. Beim vertikalen Ziehen nach oben kann eine Maschengröße von 3 mm praktisch nicht überschritten werden. Eine Ausnutzung der Maschenkristallisation erfordert hier feinmaschige Netze und ausgefeilte Ziehdüsen-Tiegelsysteme. Beim horizontalen Ziehen dagegen lassen sich noch sehr große Maschen füllen.

Die maximalen Maschengrößen streben beim horizontalen Ziehen nach  $\infty$  für  $h_0 \rightarrow 0$ , was jedoch nicht realistisch ist, da bei den Berechnungen die Schwerkraft nicht berücksichtigt wurde, die bei großen Maschen zu einem Abtropfen des flüssigen Si führt. Immerhin sollte jedoch beim horizontalen Ziehen die Füllung von 10 mm großen Maschen noch möglich sein.

Sowohl die kontinuierliche Kristallisation als auch die Maschenkristallisation sind alleine nicht geeignet, Si-Bänder für Solarzellen kostengünstig und mit hoher Flächengeschwindigkeit herzustellen. Bei der kontinuierlichen Kristallisation können zwar Si-Bänder mit guter Qualität hergestellt werden, die Flächengeschwindigkeit ist jedoch zu gering und die Vorteile des Netzes werden nicht voll genutzt. Die Maschenkristallisation andererseits erlaubt zwar die Herstellung von Si-Bändern mit einer hohen Flächengeschwindigkeit, die Bänder sind jedoch nicht für die Herstellung von Solarzellen geeignet, da die Netzstege kaum beschichtet werden.

#### 4.4.8 S-Web-/EIM-Technik

Die "einseitig induzierte Maschenkristallisation" (EIM) bezeichnet ein Konzept, das die Vorteile der Maschenkristallisation mit denen der kontinuierlichen Kristallisation verbindet, ohne deren Nachteile aufzuweisen. Abb. 19 zeigt dieses Konzept für vertikales Ziehen nach oben und horizontales Ziehen. In beiden Fällen erfolgt auf einer Seite des wachsenden Si-Bandes (links in Abb. 19a, oben in Abb. 19b) eine kontinuierliche Kristallisation mit vergleichsweise hoher Geschwindigkeit und einer keilförmigen Kristallisationsfront; auf der Rückseite erfolgt Maschenkristallisation. Wichtig dabei ist, daß sich die Kristallisationsfront großflächig über viele Maschen hinweg erstreckt. Dazu sind, wie in Abb. 19 zu sehen, mehrere Heizer und evtl. auch Kühler erforderlich. Die EIM ist im Prinzip von der Ziehrichtung unabhängig; experimentell scheint eine horizontale Anordnung jedoch einfacher zu sein.

Vorversuche zur S-Web-/EIM-Technik wurden in der S-Web-Anlage I durchgeführt. Dazu wurde diese Anlage auf horizontalen Ziehbetrieb umgerüstet. Abb. 20 zeigt den prinzipiellen Aufbau der verwendeten Ziehdüsenanordnung. Auf die Oberseite des S-Webs wird mit Hilfe einer Quarzdüse Ar geblasen, um eine einseitige Kühlung zu erreichen.

#### 4.4.9 Schlußbetrachtung

Die im Berichtszeitraum durchgeführten experimentellen und theoretischen Untersuchungen weisen darauf hin, daß es mit der S-Web-Technik möglich sein sollte, kostengünstig Flächensilizium in für Solarzellen ausreichender Qualität herzustellen. Si-Bänder, die bei langsamen Ziehgeschwindigkeiten ( $v \leq 5$  cm/min) gezogen wurden, erreichten mit einer konventionellen  $n^+p$ -Zellentechnologie Wirkungsgrade um 7 %; dies ist für die bisher durchgeführten Versuche relativ gut, da Netz, Tiegel, Ziehdüse und Zellentechnologie noch nicht optimiert sind. Bei hohen Ziehgeschwindigkeiten (bis  $\approx 2$  m/min) konnten die Maschen eines netzartigen Substrates mit flüssigem Silizium gefüllt werden, das kurze Zeit nach Verlassen der Schmelze in der sogenannten Maschenkristallisation erstarrt. Diese Versuche zeigen, daß die Herstellung von Flächensilizium mit hohen Flächengeschwindigkeiten prinzipiell möglich ist; Kristallqualität und Oberflächenmorphologie sind für die Herstellung von Solarzellen noch unbefriedigend. Die Schwierigkeiten mit der Maschenkristallisation sollen mit der S-Web-/EIM-Technik überwunden werden. In experimentellen und theoretischen Grundlagenuntersuchungen sollen die optimalen Bedingungen für diese Technik erarbeitet werden. Daneben sollen für kontinuierliches, großflächiges Bandziehen die Si-Nachfuhr während des Ziehprozesses entwickelt sowie Vorkehrungen getroffen werden, innere Spannungen der Bänder gering zu halten.

Parallel zu den Ziehversuchen werden Untersuchungen zu Materialfragen durchgeführt. Dabei stehen Reinheitsanforderungen an Netz, Tiegel und Ziehdüse und die Reaktionen dieser Teile mit flüssigem Si im Vordergrund. Neben Kohlenstoffnetzen sollen auch Netze aus anderen Materialien, wie z.B. Quarz, erprobt werden.

Der Schwerpunkt der metallographischen und elektrischen Untersuchungen liegt in der Bestimmung der die Solarqualität beeinflussenden Materialparameter. Die Herstellung von Testzellen und die Entwicklung einer für die S-Web-Proben angepaßten Zellentechnologie nehmen hier eine wegweisende Funktion ein.

Die erzielten Ergebnisse weisen darauf hin, daß das technische Ziel, mit der S-Web-Technik Si-Bänder mit hohen Flächengeschwindigkeiten bei guter Qualität herzustellen, erreichbar sein sollte.

Literatur

- /1/ J.G.Grabmaier, H.Föll, B.Freienstein und K.Geim: Proc. 4th EC Photovoltaic Solar Energy Conf., Stresa 1982, S.976
- /2/ J.G.Grabmaier, H.Föll, H.A.Aulich und B.Freienstein: Proc. 3rd Symposium on Mat. and New Processing Techniques for Photovoltaics (Hrsg.: I.P. Dismukes et al.), The Electrochemical Society, Vol. 82-8 (1982) S. 391
- /3/ J.G.Grabmaier, H.Föll: Proc. of the Flat-Plate Solar Array Project Research Forum on the High-Speed Growth and Characterization of Crystals for Solar Cells, at Port St. Lucie, Florida, (July 1983) S.261
- /4/ J.G.Grabmaier, R.Falckenberg, B.Freienstein, K.Geim, H.Föll: Proc.5th EC Photovolt. Solar Energy Conf., Athen 1983, S.1058
- /5/ T.F.Ciszek, in /2/, S. 70
- /6/ F.V.Wald in: Crystals-Growth, Properties and Applications, Vol.5, Silicon (Hrsg.:J.G.Grabmaier), Springer-Verlag (1981), S.147
- /7/ R.G.Seidensticker in: Crystals-Growth, Properties and Applications, Vol.8 (Hrsg.:J.G.Grabmaier), Springer-Verlag (1982), S.145
- /8/ A.Baghdadi, R.W.Gurtler: J.Cryst. Growth 50 (1980) 236
- /9/ C.Belouet, C.Texier-Hervo, M.Mautret, C.Belin, J.Paulin, J.Schweider: J. Cryst. Growth 61 (1983) 615
- /10/ J.D.Zook, B.G.Koepke, B.L.Grung und M.H.Leipold: J. Cryst. Growth 50 (1980) 260
- /11/ B.Kudo: J. Cryst. Growth 50 (1980) 247
- /12/ H.E.Bates und D.N.Jewett: Proc. 15th IEEE Photovoltaic Specialists Conf. 1981, S. 255
- /13/ D.Helmreich und J.Geisler: in /4/ S.955
- /14/ W.R.Runyan: Semiconductor Measurements and Instrumentation, McGraw Hill, 1975
- /15/ V.Lehmann: Diplomarbeit, RWTH Aachen, 1983
- /16/ V.Lehmann, H.Föll, L.Bernewitz und J.G.Grabmaier: in /3/ S. 527
- /17/ K.Geim, J.G.Grabmaier, G.Hoyler: Europhysics conference abstracts ESSDERC '83, Bd. F7 (1983) S. 100

Tabelle 1 Elektrische Eigenschaften von S-Web-Proben

	<u>Hall-Effekt</u>				SPV L /μm/	SEC I <sub>ph</sub> /mA/cm <sup>2</sup> /
	ρ /Ω cm/	μ <sub>H</sub> /cm <sup>2</sup> /Vs/	n, p /cm <sup>-3</sup> /			
Ausgangsmaterial (Halbleiter-Si)	1 - 2	350 - 400	p ≈ 10 <sup>16</sup>		50 - 200	28 - 30
S-Web mit ungereinigtem Netz	0,4 - 2	200 - 400	n ≈ 2 · 10 <sup>16</sup> - 6 · 10 <sup>16</sup> (Mg?)		5 - 30	
S-Web mit nachgereinigtem Netz	3 - 5	120 - 250	p ≈ 10 <sup>16</sup>		5 - 15	15 - 22

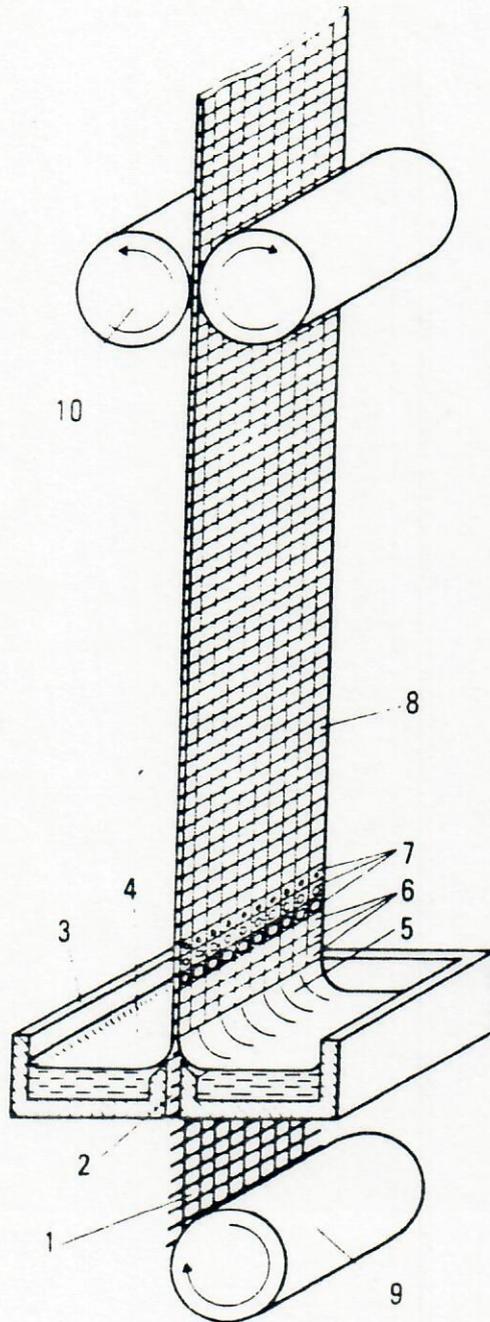


Abb. 1 Prinzip der supported-web (S-Web)-Technik zur Herstellung von Silizium-Bändern. 1 Netz, 2 Zieh-schlitz, 3 Graphittiegel, 4 Siliziumschmelze, 5 Meniskus, 6 mit flüssigem Si gefüllte Maschen, 7 teilweise kristallisiertes Si, 8 vollständig kristallisiertes Si, 9 Abspulrolle, 10 Ziehvorrichtung.

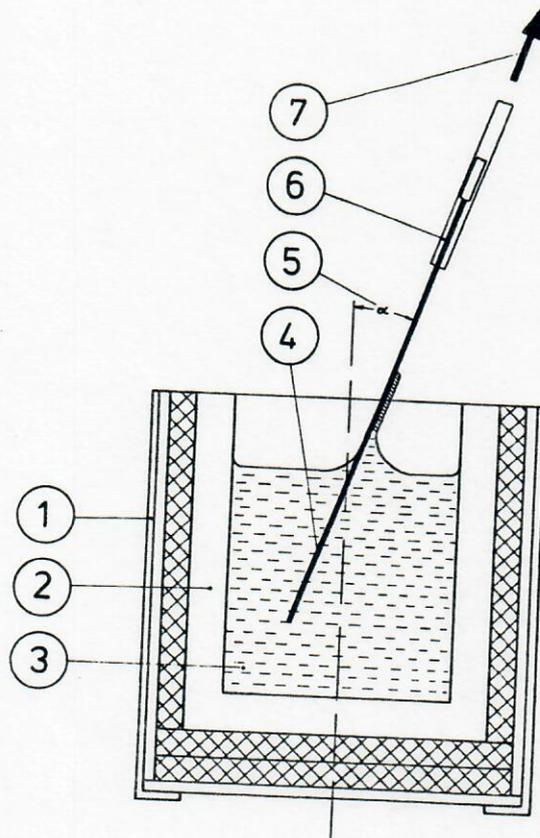
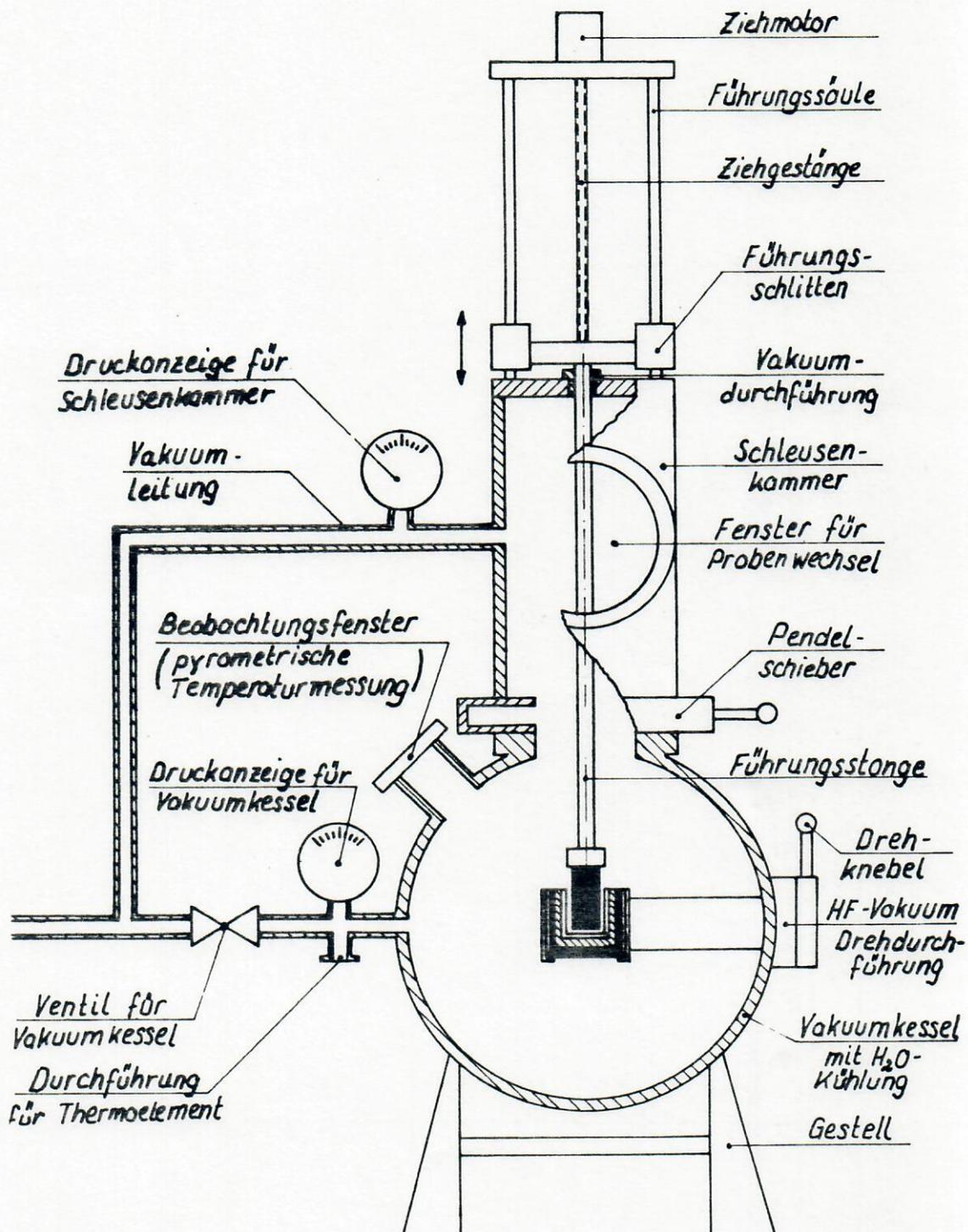


Abb. 2 Prinzip der Tauchversuche mit Graphitgittern.  
1 HF-Heizer, 2 Tiegel, 3 Si-Schmelze, 4 Graphitgitter, 5 Ziehwinkel, 6 Halter, 7 Ziehrichtung.



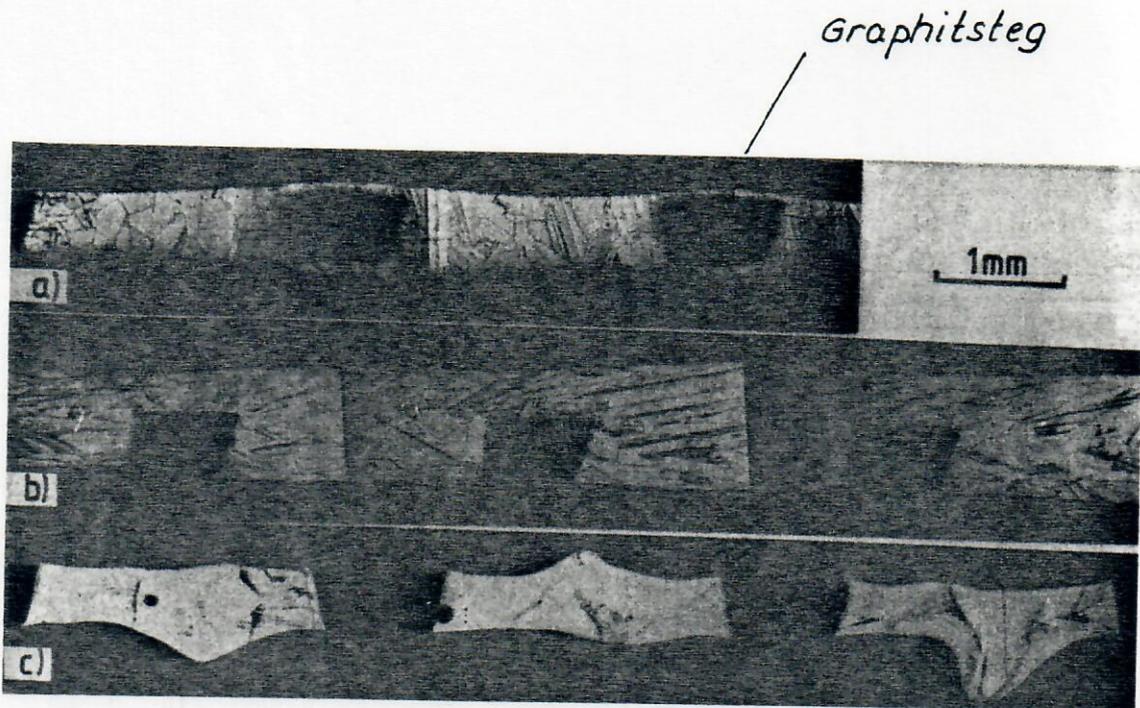


Abb. 4 Beschichtungsgeometrie von Graphitplatten

- a) bei langsamer Ziehgeschwindigkeit ( $v = 4 \text{ cm/min}$ )  
und Ziehwinkel  $\alpha = 0^\circ$ ,
- b) bei langsamer Ziehgeschwindigkeit ( $v = 4 \text{ cm/min}$ )  
und Ziehwinkel  $\alpha = 5^\circ$ ,
- c) bei hoher Ziehgeschwindigkeit ( $v = 2 \text{ m/min}$ ).

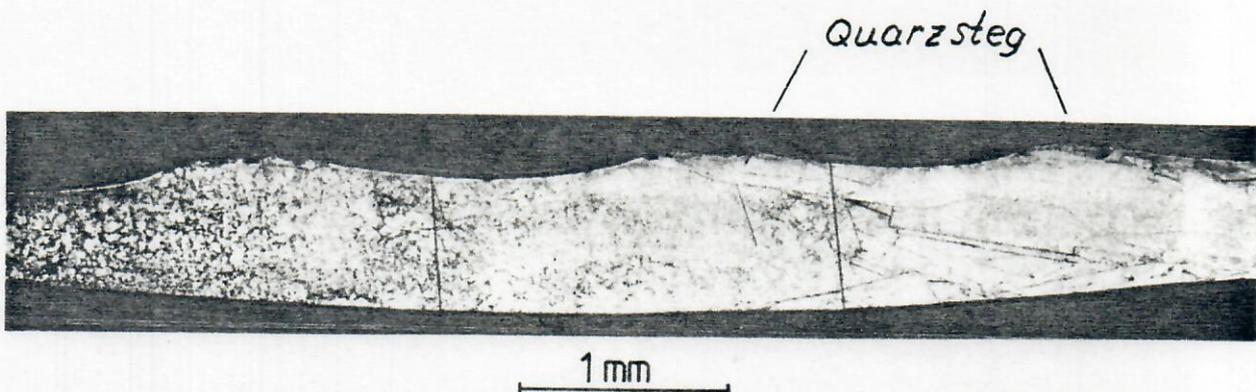


Abb. 5 Querschnitt eines beschichteten  $\text{SiO}_2$ -Netzes.

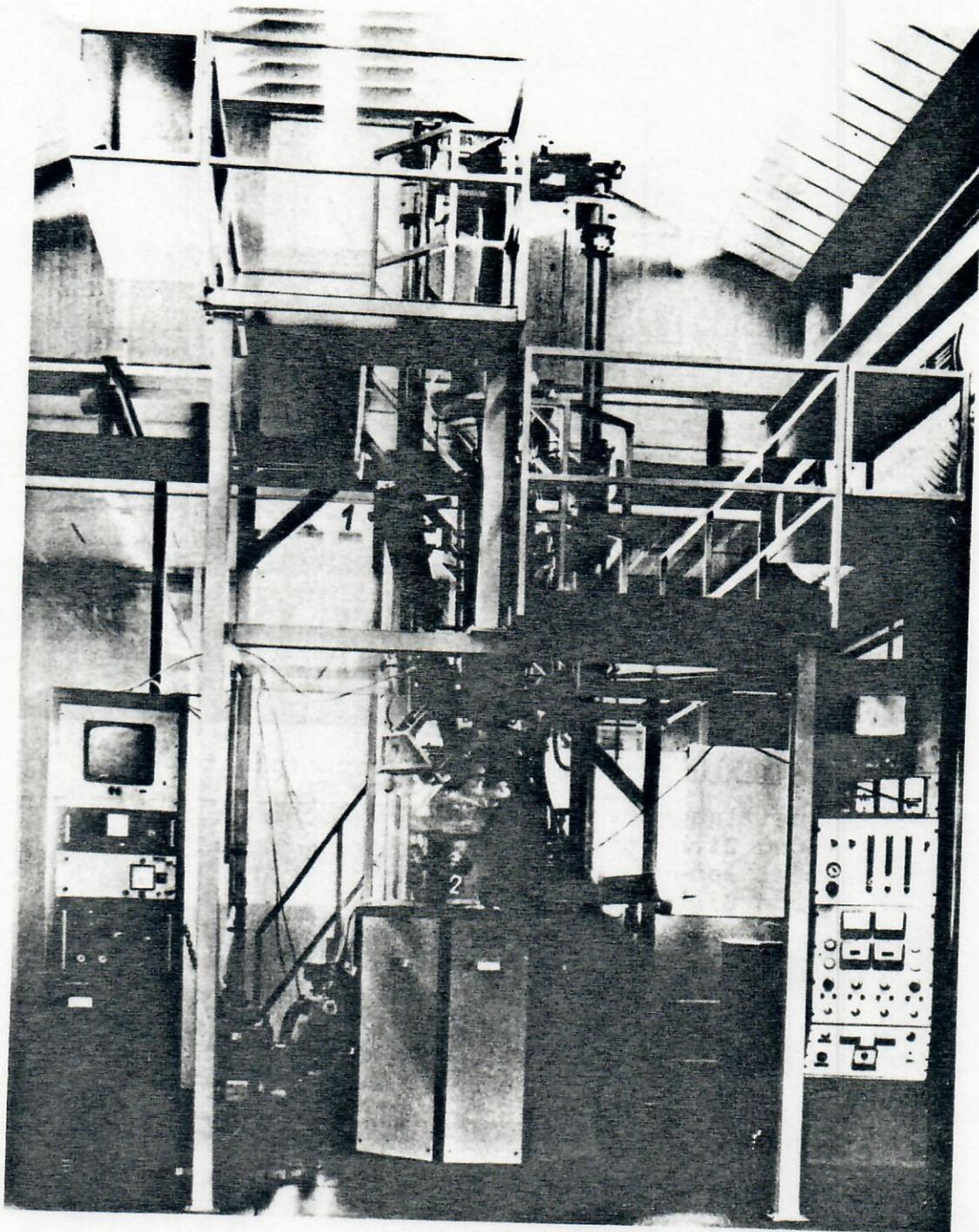


Abb. 6 S-Web-Anlage II.  
Modifizierte Tiegelziehanlage mit Netzabspul- und  
-aufwickelvorrichtung, Ziehlänge im Vakuum 180 cm.  
Arbeitsbühne, TV-Beobachtungseinrichtung (1),  
Zusatzkessel (2).

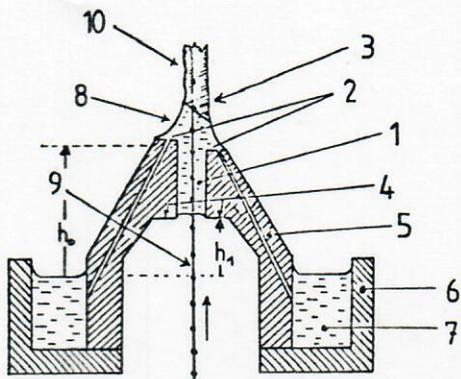


Abb. 7

Prinzipielle Darstellung eines Tiegel-Ziehdüsensystems.  
1 Zieh Schlitz, 2 Austrittslippen, 3 Kristallisationsbereich, 4 Eintrittslippen, 5 Kapillaren, 6 Tiegel, 7 Si-Schmelze, 8 Meniskus, 9 Carbonfasernetz, 10 beschichtetes Netz.

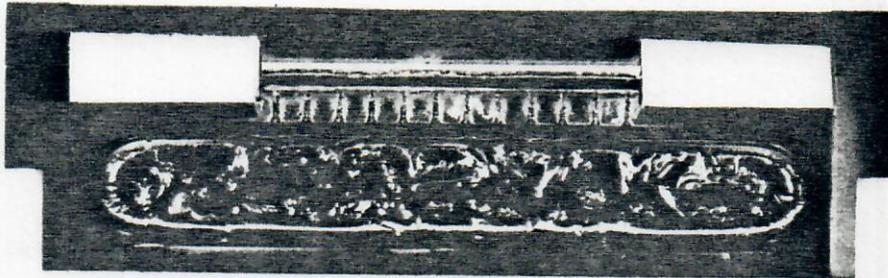


Abb. 8a Schmelzwanne mit Ziehdüse für 60 mm breites Web, Draufsicht. 0,75x. In Wanne und Spalt befindet sich erstarrtes Si. Die Ausnehmungen seitlich der Ziehdüse ermöglichen die freie Durchführung der abgespreizten und teilweise versprödeten Enden der Schußfäden.

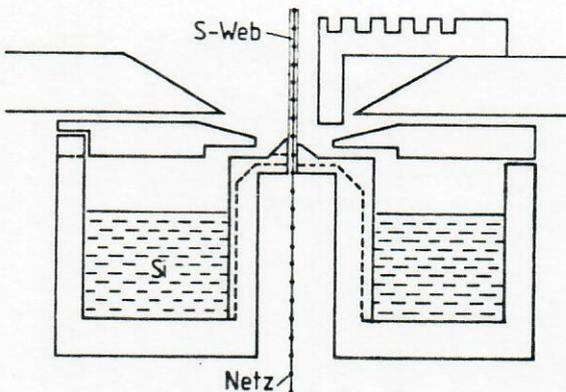
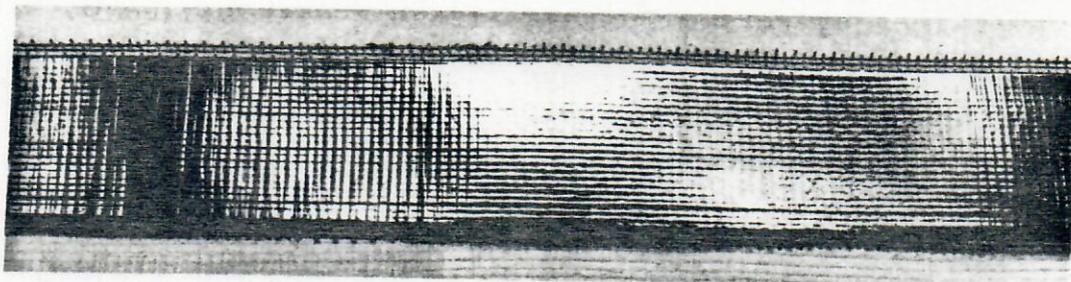


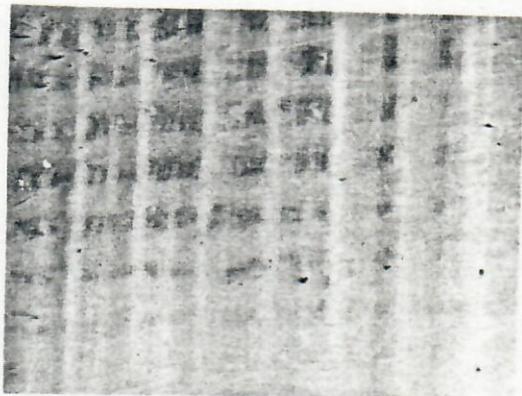
Abb. 8b

Querschnitt durch Wanne und Ziehdüse mit Abdeckungen. Einige Abmessungen: Kapillaren senkrecht 1,4  $\varnothing$ , waagrecht 1,2  $\varnothing$ , Spaltbreite 0,9 mm, Lippenbreite 0,3 mm, Höhendifferenz der Lippen 0,5 mm.

a



b



c

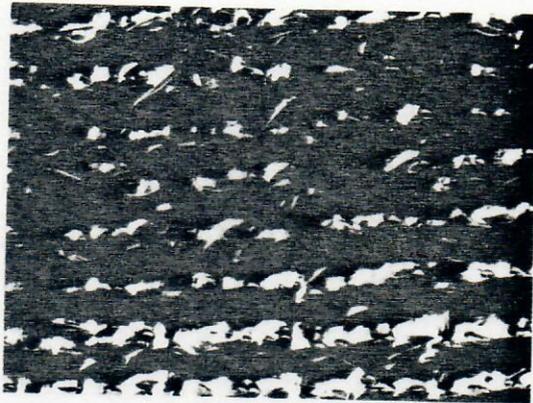


Abb. 9

- a - Ausschnitt aus einem etwa 1 m langen S-Web mit den beschichtungsfrei gebliebenen Randstreifen.
- b - Überschichtete Netzseite mit einigen hervorstehenden Fadenenden (oben rechts); die Restwelligkeit liegt bei etwa 50  $\mu\text{m}$  (2x).
- c - Die Webrückseite läßt die Netz- und Fadenstruktur deutlich erkennen; die Rauigkeit liegt bei etwa 200  $\mu\text{m}$  (2x).

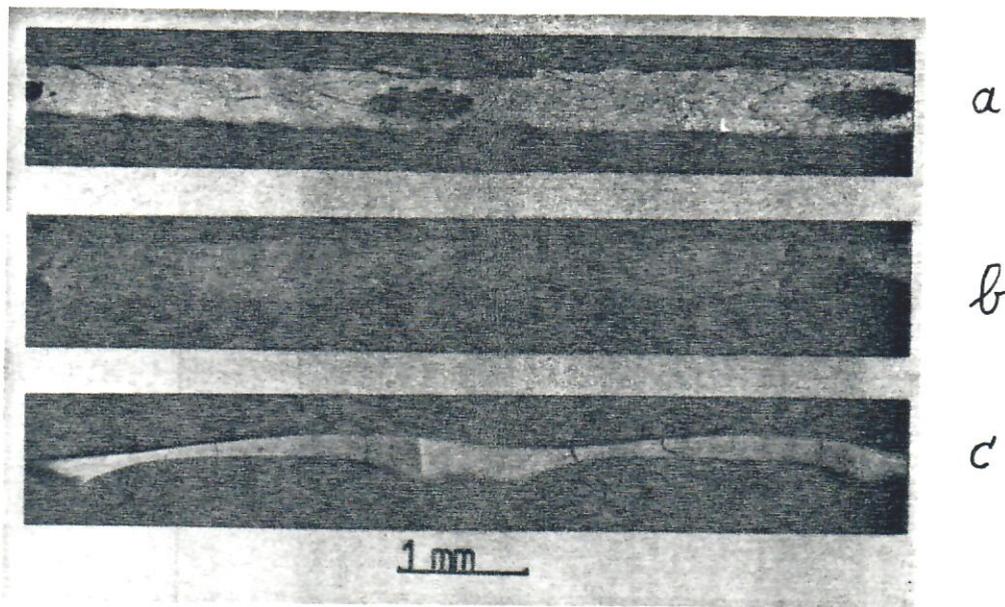


Abb. 10 Typische Querschnitte von S-Web-Platten, a) symmetrische Ziehdüse, b) asymmetrische Ziehdüse, c) einseitige Ziehdüse.

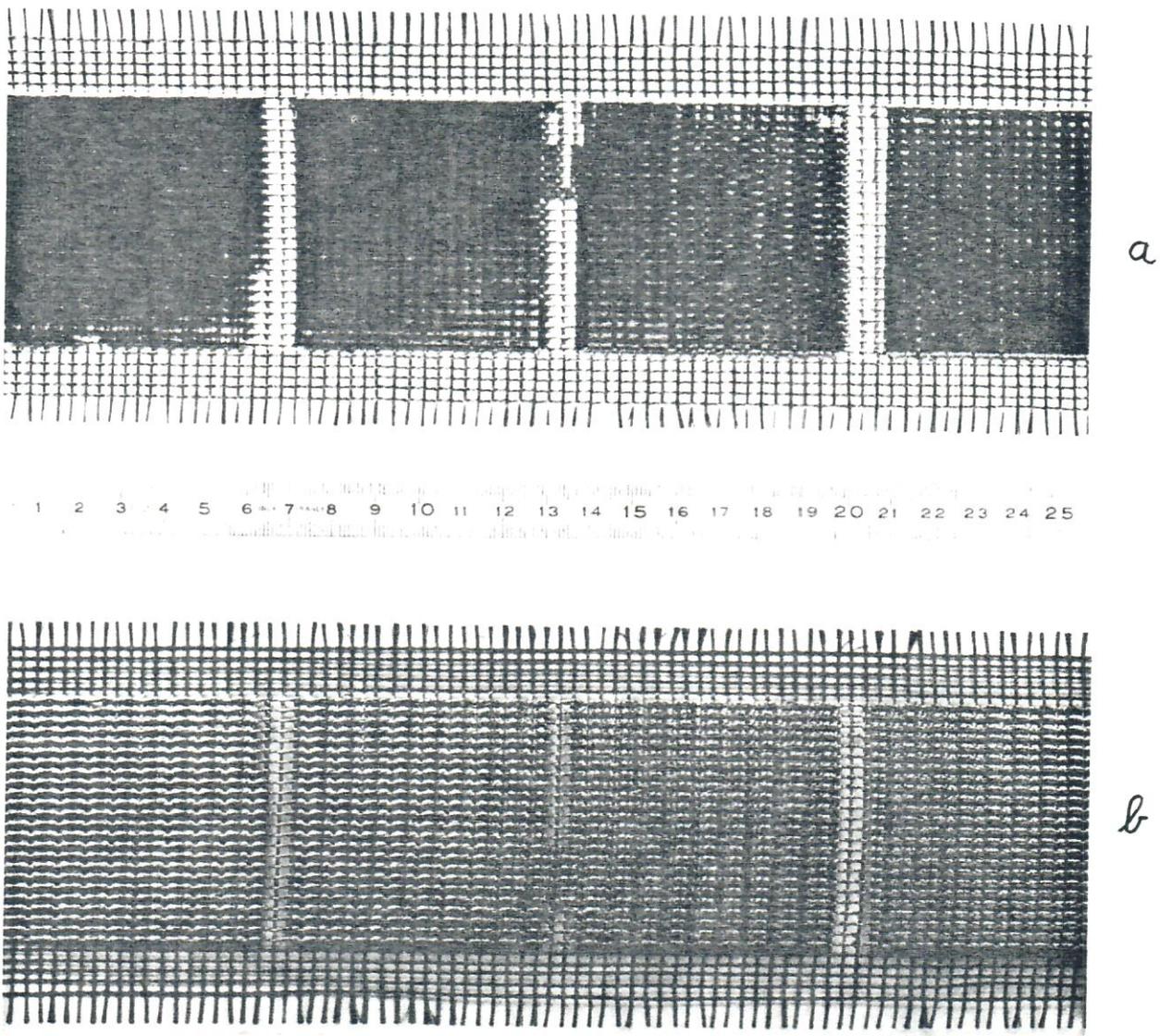


Abb. 11 Teilansicht eines plattenförmig beschichteten Carbonfasernetzes, a) beschichtete Vorderseite, b) Rückseite.



Abb. 12 Angeätzte Körner auf vertikal gezogenem S-Web-Band; → Ziehrichtung.

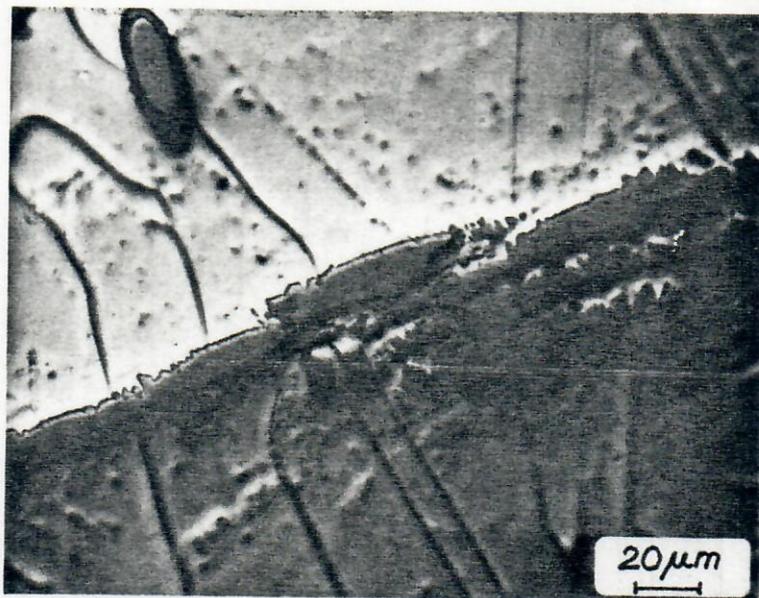


Abb. 13 Angeschnittene Kohlenstoff-Filamente, die teilweise in SiC umgewandelt wurden.

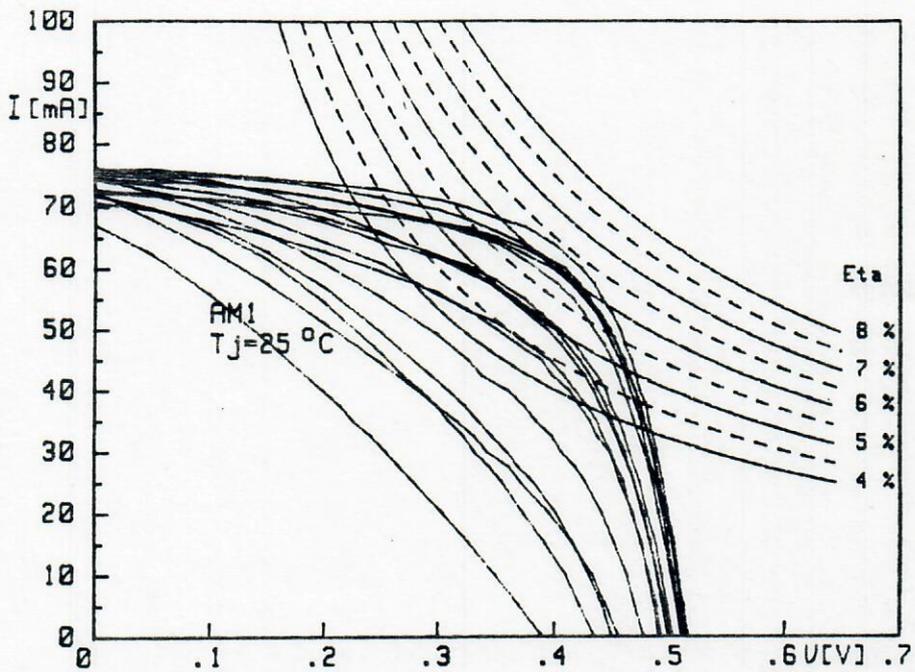


Abb. 14 Strom-Spannungs-Kennlinien einiger n<sup>+</sup>-p-S-Web-Solarzellen (Größe 2 x 2 cm<sup>2</sup>, AM1-Beleuchtung).

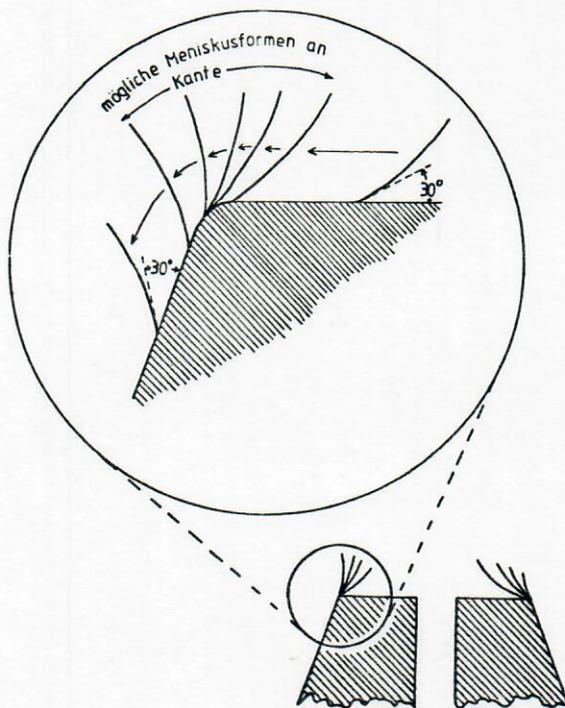
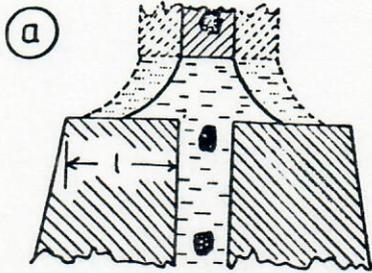
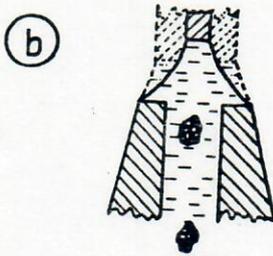


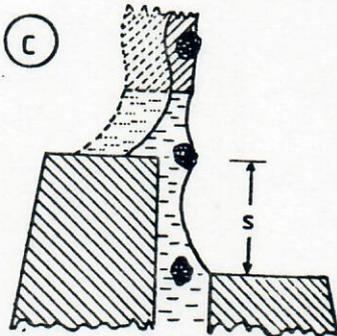
Abb. 15 "Kantenfixierung" des Meniskus.



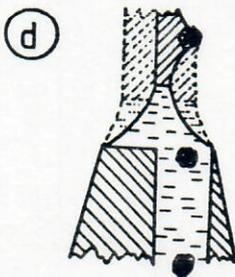
Lippenweite  $l >$  Meniskusradius  $R$   
System nicht sehr stabil  
Wachstum nicht kantendefiniert  
Beschichtung symmetrisch



Lippenweite  $l <$  Meniskusradius  $R$   
System stabil  
Wachstum kantendefiniert  
Beschichtung symmetrisch



Lippenweite  $l >$  Meniskusradius  $R$   
Lippenversetzung  $s >$  Meniskusradius  $R$   
System nicht sehr stabil  
Wachstum nicht kantendefiniert  
Beschichtung asymmetrisch  
Dicke nicht konstant  
→ Rechte Lippe kann weggelassen werden



— 1 mm

Lippenweite  $l <$   $R$ ; asymmetrische  
Lippenversetzung  $s <$   $R$ ; kleinere Lippe  
System stabil (tiefer  
Wachstum kantendefiniert  
Beschichtung asymmetrisch

Abb. 16 Beispiele für mögliche Ziehdüsenformen beim vertikalen Ziehen nach oben und kontinuierlicher Kristallisation.

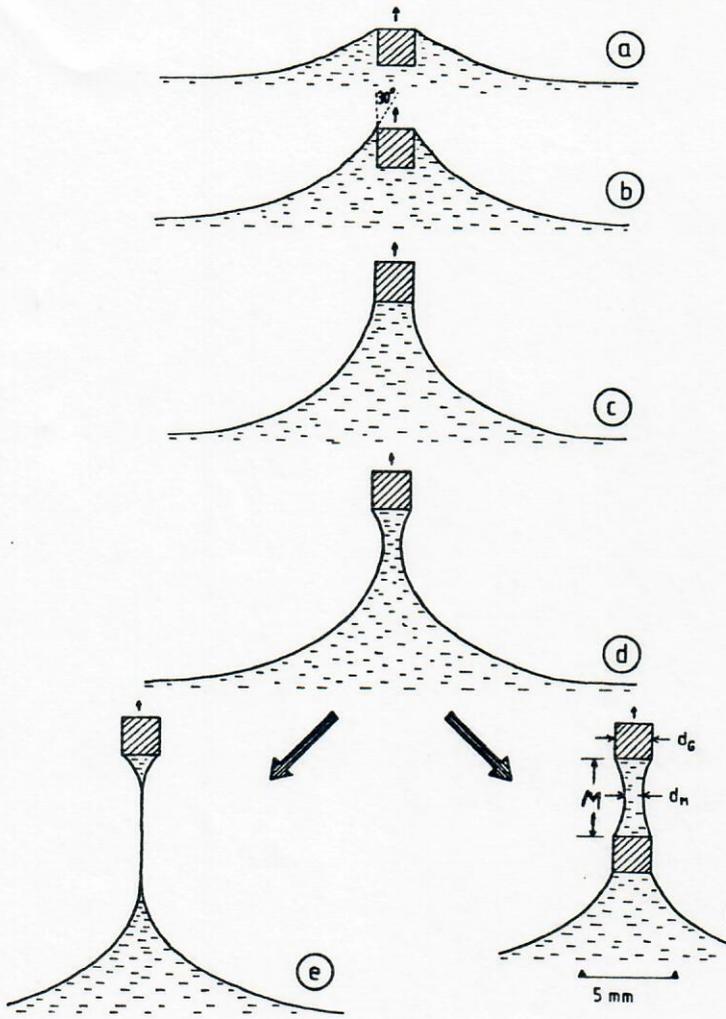


Abb. 17

Füllen einer Netzmasche beim schnellen Ziehen.

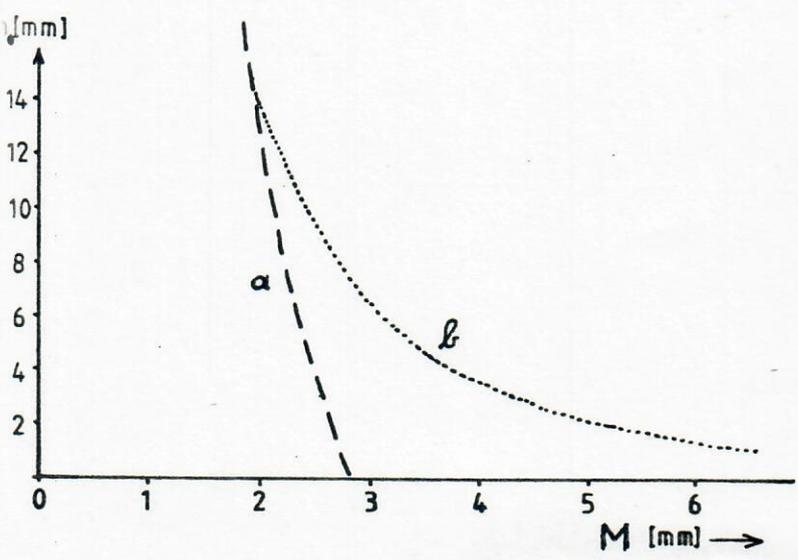


Abb. 18

Maximale Maschengröße  $M$  für vertikales Ziehen nach oben (a) und für horizontales Ziehen (b) mit einem idealisierten Netz mit 0,5 mm breiten quadratischen Stegen als Funktion der Austrittslippenhöhe  $h_0$ .

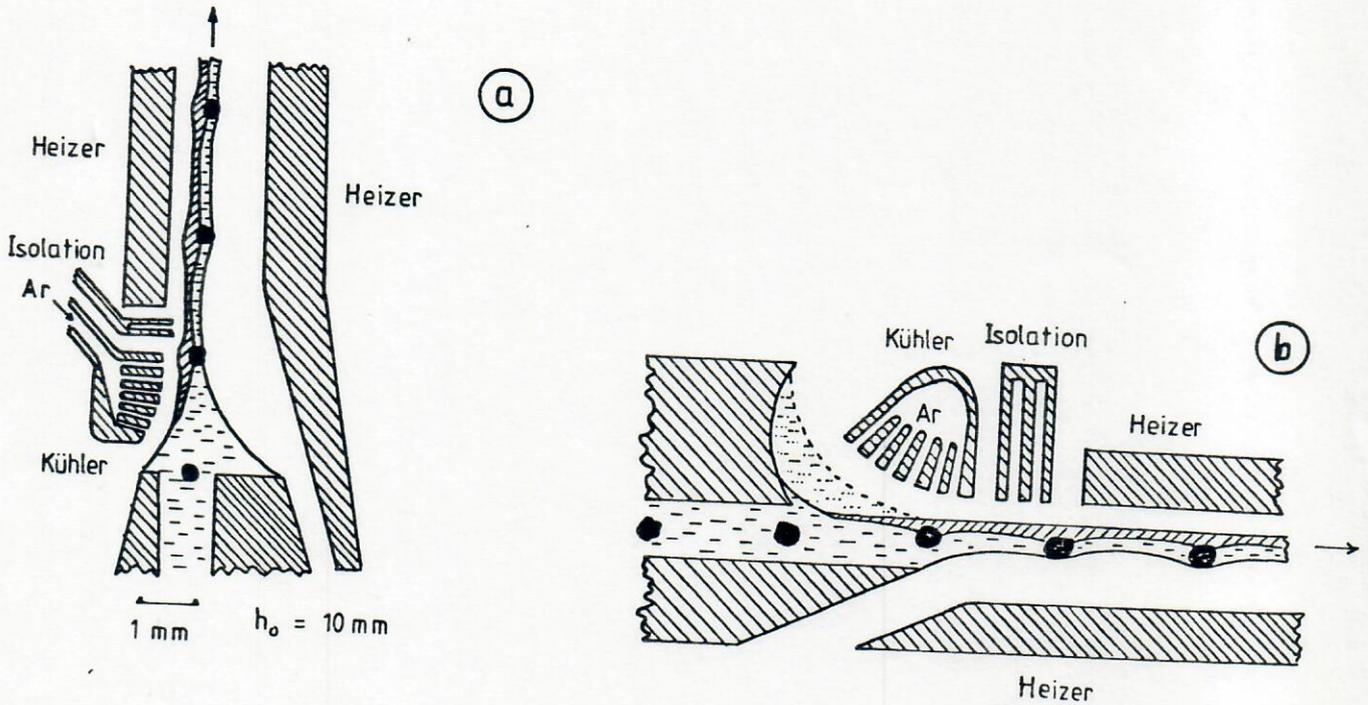


Abb. 19 Kristallisationsgeometrie bei der einseitig induzierten Maschenkristallisation für vertikales (a) und horizontales (b) Ziehen.

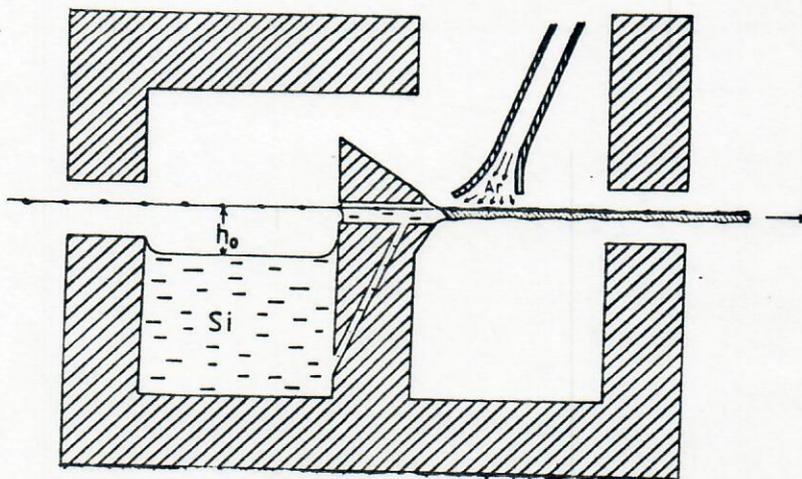


Abb. 20 Prinzipieller Aufbau der für die S-Web-/EIM-Technik verwendeten Ziehduisenanordnung.