



INATECH
INSTITUT FÜR NACHHALTIGE
TECHNISCHE SYSTEME

Schlussbericht zum Verbundprojekt

Ga-dotierte Solarzellen gewinnen an Relevanz in der Industrie

GagaRIn

Teilprojekt

„Grundlegende Untersuchungen und Modellierung von Ga-korrelierter Degradation“

Förderkennzeichen:
03EE1133B

Projektlaufzeit:
01.05.2022 – 31.07.2025

Das diesem Bericht zugrunde liegende Projekt wurde mit Mitteln des *Bundesministeriums für Wirtschaft und Energie* unter dem Förderkennzeichen 03EE1133B gefördert.
Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Inhaltsverzeichnis

I	Kurze Darstellung	3
I.1	Aufgabenstellung	3
I.2	Voraussetzungen, unter denen das Projekt durchgeführt wurde	6
I.3	Planung und Ablauf des Projekts.....	6
I.4	Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde	7
I.5	Zusammenarbeit mit anderen Stellen.....	Fehler! Textmarke nicht definiert.
II	Eingehende Darstellung	12
II.1	Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse.....	12
	AP 1: Wafer- und Zelldegradation	12
II.2	Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises.....	Fehler! Textmarke nicht definiert.
II.3	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit.....	Fehler! Textmarke nicht definiert.
II.4	Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse.....	Fehler! Textmarke nicht definiert.
II.5	Bekannt gewordener Fortschritt bei anderen Stellen.....	Fehler! Textmarke nicht definiert.
II.6	Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen.....	33

Dieser Projektbericht wurde verfasst von Dr. Wolfram Kwapil.

I Kurze Darstellung

I.1 Aufgabenstellung

Gesamtziel des Verbundprojekts

Im Zentrum des Projekts stand die Entwicklung zuverlässiger und sensitiver Prüfverfahren auf Zell- und Modulebene, um Degradationseffekte in aktuellen industriellen Gallium-dotierten Siliziumsolarzellen zu erfassen, sowie die Entwicklung von Optimierungsstrategien, um negative Auswirkungen auf die Modulleistung zu vermeiden. Die beobachteten Korrelationen der Degradations- und Regenerationskinetik mit verschiedenen Umwelteinflüssen gingen in Modellierungen ein, die eine Ertragsprognose für reale Bedingungen im Feld erlaubten. Weiterhin wurden industrielle Prozesse zur Reduktion, Vermeidung oder Ausheilung von Degradation in Ga-dotiertem Silizium für erhöhte Langzeitstabilität sowohl auf Zell- als auch Modulebene evaluiert. Für alle genannten Arbeiten war es dabei essenziell, zwischen verschiedenen Degradationsphänomenen (z.B. auch Verlust der Oberflächenpassivierung, Kontaktwiderstandsänderungen...), die zu einem großen Teil von der Solarzellenarchitektur und den von den Solarzellenherstellern gewählten Prozessen abhängen, unterscheiden zu können. Deswegen wurden die unterschiedlichen Degradationsphänomene mittels geeigneter Charakterisierungsmethoden voneinander getrennt.

Kurz vor Projektbeginn fand auf dem weltweiten PV-Markt eine rasante Transformation von Bor- hin zu Gallium-dotierten monokristallinen Siliziumsolarzellen statt. Treiber hierfür war ein im Jahr 2020 (nominell) ausgelaufenes Patentrecht von Shin-Etsu und die Hoffnung, durch den Einsatz von Gallium anstelle von Bor als Dotierstoff Degradationseffekte wie BO-korrelierte Degradation (LID) und Degradation bei Beleuchtung und erhöhter Temperatur (LeTID) zu vermeiden. Aufgrund des gleichen Dotiertyps mussten Zellhersteller ihre Prozesse nicht anpassen und konnten direkt auf Ga-dotierte Siliziumwafer umstellen. Hier bestand jedoch insbesondere für Modul- und Systemhersteller, aber auch für Kraftwerksbetreiber ein großes Risiko, da die Langzeiteffekte in Ga-dotierten Solarzellen unbekannt waren, sowie Ga-korrelierte Defekte noch weitgehend unerforscht waren. Erste Untersuchungen hatten Hinweise darauf ergeben, dass LeTID auch in Ga-dotierten Solarzellen auftritt, die Degradation sich jedoch anders als in B-dotierten Solarzellen verhält. So schien die Degradation unter typischen LeTID-Bedingungen (Leerlauf, 75°C, 1 Sonne) in Si:Ga nur sehr schwach ausgeprägt zu sein, dafür aber unter geringerer Beleuchtung deutlich stärker. Dies könnte dazu führen, dass ein (für B-dotierte Solarzellen entwickelter) Degradationstest eine stabile Solarzelle suggerierte, aber im Betrieb eine starke Degradation stattfand.

Darüber hinaus stiegen die von der Industrie erreichten Solarzellenwirkungsgrade kontinuierlich an, indem stetig alle Zellbestandteile wie Oberflächenbeschichtung, Metallisierung, etc. immer besser aufeinander abgestimmt und optimiert wurden. Damit einher ging aber auch ein steigendes Risiko, dass Solarzellen unter Langzeitbelastungen im Feld an Effizienz verloren, denn es reichte, wenn einer dieser Bestandteile nicht mehr optimal funktionierte.

Vor diesem Hintergrund wurde die Projektidee mit starkem Fokus auf die Anwendersicht entwickelt. Systemhersteller und Kraftwerksbetreiber erhielten Photovoltaik-Module in der Regel als „Blackbox“ und kannten weder die Vorgeschichte wie z.B. Lagerungsbedingungen (hier waren insbesondere erhöhte Temperaturen z.B. während des Transports relevant) noch die genauen Herstellungsprozesse. Ebenso lagen Modulherstellern meist nur wenige Informationen über eingekaufte Zellen und zu den von ihnen durchlaufenen Prozessen vor, welche entscheidend für die spätere Langzeitstabilität waren. Erfahrungsgemäß unterschied sich die Stabilität in der Modulleistung nicht nur von Hersteller zu Hersteller stark, sondern selbst in den Modulen eines einzelnen Herstellers traten große Variationen auf.

Bis dato waren die durchgeführten Modulprüfungen und Zertifizierungstests weder darauf ausgerichtet gewesen, die Folgen einer Langzeitdegradation abzubilden noch die unterschiedlichen Degradationsverhalten von Ga- und B-dotierten Si-Solarzellen zu berücksichtigen. Es wurde immerhin an einer Prüf-Norm für LeTID gearbeitet, die aber nicht auf Erfahrungen anhand von Ga-dotierten Solarzellen beruhte. Somit bestand auch bei der Durch-

führung dieses Tests das Risiko, das Degradationsverhalten von Ga-dotierten Solarzellen nicht ausreichend zu erfassen. Darüber hinaus konnten etablierte Methoden wie Dampf-Heat-Tests zur unabsichtlichen Destabilisierung von Modulen beitragen und somit die Unsicherheit vergrößern. Im Rahmen dieses Projekts wurden daher Prüfmethoden entwickelt, die es ermöglichten, für aktuelle, Ga-dotierte Zellen und Module zuverlässige Aussagen mithilfe artefaktfreier Messungen hinsichtlich des Risikos für langfristige Degradation zu treffen.

Die experimentellen Prüfergebnisse sollten in Modelle fließen, die die Degradations- und Regenerationskinetiken auf Modul- und Systemlevel reproduzierten und anschließende Ertragsprognosen über die gesamte Systemlebensdauer erlaubten. Um für die Modelle eine repräsentative Datengrundlage zu schaffen, sollte ein Screening von im Markt befindlichen Zellen durchgeführt werden. Wesentlicher Bestandteil dieser Untersuchung war eine Bestimmung der Degradationsursache. Um die in großem Umfang erforderlichen Messungen effizient abbilden zu können, wurde ein Degradationsteststand zur automatisierten Messung von Kennlinien-Zeitreihen beschafft und weiterentwickelt. Neben der Parallelisierung der Messungen, der Erweiterung der erfassten Kennliniendaten und der Flexibilisierung der Degradationsbedingungen stand hier die Entwicklung einer kostengünstigen, großflächigen LED-Beleuchtungseinheit im Mittelpunkt.

In einem weiteren Arbeitsschwerpunkt sollten mit Hilfe einer Machbarkeitsstudie Ansätze zur Erhöhung der Langzeitstabilität durch Anpassung von Prozessparametern während der Zellherstellung, durch zusätzliche Zellprozessschritte oder auch während des Modulherstellungsprozesses (z.B. während der Lamination) identifiziert werden.

Im Projektverlauf wurde deutlich, dass die Entwicklung in der Industrie noch dynamischer war als angenommen. Zwar waren Module basierend auf Ga-dotierten PERC-Solarzellen für eine kurze Zeit dominierend, wurden allerdings sehr rasch abgelöst durch TOPCon-Module auf n-Typ-Silizium. Die Aufgabenstellung, Testsequenzen für aktuelle Module zu finden, die als „Blackbox“ an die Anwender geliefert wurden, erlaubte es dem Konsortium, auf diese Entwicklung flexibel zu reagieren. Auf diese Weise wurden erste wichtige Ergebnisse bezüglich der Stabilität von TOPCon erreicht. Allerdings liefen die grundlegenden Arbeiten zum Verständnis der Degradation von Ga-dotierten Solarzellen an der Universität Freiburg durchgehend weiter, weil sie grundsätzlich sehr zeitintensiv sind – eine Umorientierung hin zu n-Typ TOPCon-Solarzellen in der Projektmitte hätte den Verlust aller bis dahin erzielten Ergebnisse zur Folge gehabt, ohne im Anschluss genug Zeit für die Erforschung der „neuen“ Degradationsmechanismen zu haben.

Gesamtziel des Teilprojekts

Wie gerade angeklungen ist, fokussierten sich die Arbeiten der Universität Freiburg im Rahmen des Verbundvorhabens „GagaRIn“ auf die grundlegenden physikalischen Aspekte des übergeordneten Ziels, zuverlässige, artefaktfreie und möglichst schnelle Testverfahren zur Bestimmung des Degradationsrisikos von Modulen aus Solarzellen mit zunächst unbekanntem Eigenschaften zu entwickeln.

Zentral hierfür war ein genaues Verständnis der materialinduzierten Degradation unter typischen Feldbedingungen (Generation von Ladungsträgern bei gleichzeitig leicht erhöhter Temperatur) von monokristallinen Ga-dotierten Si-Materialien, da diese Materialklasse zu Projektbeginn zum überwiegenden Teil in industriellen PERC-Solarzellen eingesetzt wurde. Während das Degradationsverhalten von Bor-dotierten Materialien unter Feldbedingungen relativ ausgiebig erforscht war, wusste man von Ga-dotierten Materialien nur, dass ein ähnlicher Degradationseffekt, LeTID (für „Light- and elevated Temperature-Induced Degradation“) genannt, auftritt, und dass die Umgebungsbedingungen anders auf das Degradationsverhalten einwirken als von Bor-dotierten Materialien bekannt. Dies schränkte die Aussagekraft von herkömmlichen Modultestsequenzen grundsätzlich ein.

Um die verschiedenen Einflüsse auf die materialkorrelierte Degradation quantifizieren zu können, mussten weitere Degradationseffekte, wie z.B. die häufig beobachtete Verschlechterung der Oberflächenpassivierung, sowie die bei Solarzellen gelegentlich auftretende Erhöhung des Kontaktwiderstands, von den Ga-bezogenen Effekten getrennt werden.

Mit Hilfe der quantitativen Daten sollte ein bestehendes, physikalisches Modell weiterentwickelt werden, das die Entstehung und Annihilation von Defekten während der Degradation bzw. Regeneration mit hoher Genauigkeit beschreibt. Über eine Umrechnung in Ladungsträgerlebensdauern sollte das Modell eine Vorhersage einer möglichen Moduldegradation und eine Ertragsprognose ermöglichen.

Wissenschaftliche/technische Arbeitsziele des Verbundprojekts

Die wichtigsten Projektziele (wissenschaftlich und technisch) können wie folgt zusammengefasst werden:

- Stabilitätsanalyse von auf dem Markt erhältlichen, von den Industriepartnern als relevant eingestuften Solarzellen zum repräsentativen Screening des Degradationsverhaltens von Ga-dotierten Solarzellen sowie Analyse der jeweiligen Degradationsursachen
- Untersuchung relevanter Einflüsse auf das Degradationsverhalten (Kinetik, Temperatur- und Beleuchtungsabhängigkeiten; Prozess- und Temperaturhistorie der untersuchten Solarzellen)
- Aufbau und Weiterentwicklung eines Degradationsteststands mit flexibel einstellbaren, regelbaren Degradationsbedingungen (Temperatur, Licht, Strom) und automatisierter (zeitabhängiger) Kennlinienmessung zur parallelen Vermessung mehrerer Zellen
- Entwicklung einer kostengünstigen, großflächigen LED-Beleuchtungseinheit mit hoher spektraler Coverage und niedriger spektraler Deviation für den Degradationsteststand
- Entwicklung eines (beschleunigten) Testverfahrens auf Zellebene (offline und inline) zur Identifikation und Quantifizierung von Ga-bedingter Degradation in Siliziumsolarzellen/-modulen
- Etablierung eines Tests auf Modulebene und Übertragbarkeit des Ergebnisses auf Realbetrieb
- Entwicklung einer Modellierung als Basis für eine Modulleistungs- bzw. Ertragsprognose
- Machbarkeitsstudie zu Ansätzen für technische Modulverbesserungen zur Reduktion / Vermeidung / Ausheilung von Degradation in Si:Ga, sowohl auf Zelllevel während oder im Anschluss an den Zellprozess als auch auf Modullevel während des Modulherstellungsprozesses (z.B. während der Lamination)
- Experimenteller Langzeittest an Modulen im Feldversuch
- Mitarbeit in internationalen Normungsgremien zur Etablierung von verlässlichen, artefakt- und interaktionsfreien Modulprüfungsstandards

Wissenschaftliche/technische Arbeitsziele des Teilprojekts

Im Teilprojekt der Universität Freiburg sollten davon folgende wissenschaftliche Arbeitsziele erreicht werden:

- Analyse des Degradationsausmaßes und der Kinetik als Reaktion auf verschiedene Kombinationen von Ladungsträgergeneration und Temperatur
- Analyse der Einflüsse verschiedener Prozesse (z.B. dielektrische Beschichtung, Feuerprozess, nachgelagerte Behandlungen) auf das Degradationsverhalten anhand von Lebensdauerproben
- Vergleich von Degradationsdaten industriell hergestellter Solarzellen mit Daten von genau definierten Proben
- Entwicklung eines Modells zur Berechnung der Defektkonzentration über die Zeit, mit Integration von quantitativen Daten zu Degradations- und Regenerationsraten sowie Defektdichte. Bei Bedarf Einsatz einfacher Parametrisierungen zur besseren Abbildung beobachteter Phänomene.

- Umrechnung der Defektevolution in die zeitliche Entwicklung der Ladungsträgerlebensdauer, um Prognosen zu Moduldegradation und Ertrag während der Modullebensdauer zu ermöglichen

I.2 Voraussetzungen, unter denen das Projekt durchgeführt wurde

Die gesamte Bandbreite der für das Forschungsprojekt notwendigen Kompetenzen und Forschungsinhalte wurde durch die an diesem Verbundprojekt beteiligten Partner abgedeckt. Jede Einrichtung hatte ihre eigenen Schwerpunkte und brachte die Expertise auf diesen Arbeitsgebieten in das Forschungsprojekt mit ein. Die dadurch entstehenden inhaltlichen Schnittmengen ermöglichten es, dass mehrere Projektpartner eine spezielle Fragestellung gemeinsam bearbeiten und aufgrund der Synergieeffekte schneller zu erfolgreichen Ansätzen und Ergebnissen gelangen konnten.

I.3 Planung und Ablauf des Projekts

Das Verbundprojekt GagaRIn war ein Zusammenschluss von zwei deutschen Forschungsinstituten und zwei deutschen Industriepartnern, deren gemeinsames Ziel in der Entwicklung von Prüfsequenzen und Schnelltests sowie in der Erforschung der Gründe und Vermeidung von Degradation auf Zell- und Modullevel bestand. Hauptziel war die Minimierung des Risikos von Ertragsverlusten.

Der Forschungscluster umfasste die folgenden vier Teilprojekte:

03EE1133A

„Ga-korrelierte Degradation im Modul und Entwicklung von zuverlässigen Testsequenzen“

Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme (ISE)

Teilprojektleiter: Dr. Florian Schindler

03EE1133B

„Grundlegende Untersuchungen und Modellierung von Ga-induzierter Degradation“

Albert-Ludwigs-Universität Freiburg - Technische Fakultät - Institut für Nachhaltige Technische Systeme (INATECH) - Professur für Photovoltaische Energiekonversion

Teilprojektleiter: Prof. Dr. Stefan Glunz

03EE1133C

„Entwicklung degradationsresistenter Oberflächenbeschichtungen“

centrotherm international AG

Teilprojektleiter: Dr. Thomas Pernau

03EE1133D

„Teststandentwicklung“

PSE Instruments GmbH

Teilprojektleiter: Jan Steinmetz

Unterstützt wurde das Konsortium durch die assoziierten Partner SOLARWATT GmbH, VDE Renewables und BayWa r.e. Solar Projects GmbH, wovon allerdings nur der letztgenannte Partner bis zum Projektende dabei blieb. Genauer über die Umstände des Ausscheidens von SOLARWATT und VDE Renewables ist im Schlussbericht des Fraunhofer ISE zu finden.

Eine Übersicht über die vier Arbeitsschwerpunkte ist in Abbildung 1 zu sehen.

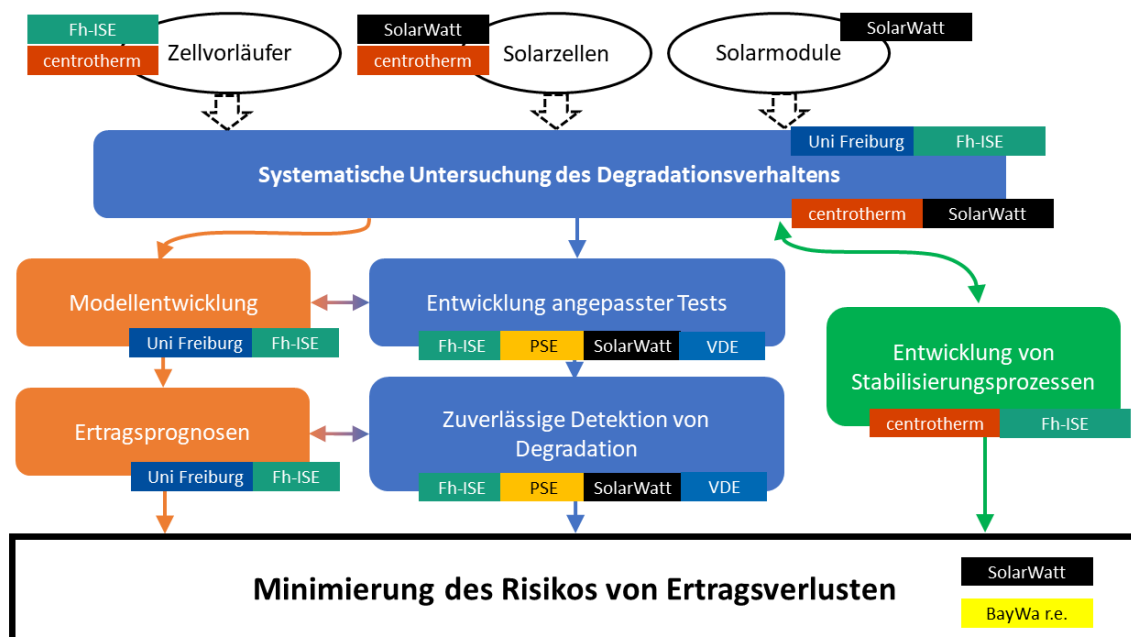


Abbildung 1: Schematische Beschreibung der Arbeitspakete

Die Verbundpartner arbeiteten an drei parallelen Säulen, die zum Teil eng miteinander verknüpft waren. Im Zentrum des Projektes stand die Entwicklung angepasster Tests sowohl auf Zell- als auch Modullevel, die eine zuverlässige Detektion von Degradationsrisiken ermöglichen. Hier arbeiteten hauptsächlich das Fraunhofer ISE (mit Zuarbeit durch die Universität Freiburg), die PSE AG, SolarWatt und VDE eng zusammen auf unterschiedlichen Arbeitsbereichen. Flankiert wurden diese zentralen Arbeiten zum einen durch die Entwicklung eines Modells, welches letztendlich zu zuverlässigen Ertragsprognosen führen sollte. Diese Arbeiten wurden unter Federführung der Universität Freiburg durchgeführt und waren eng mit der Entwicklung von Testsequenzen über Feedback-Schleifen gekoppelt: experimentelle Daten aus der Testentwicklung dienten zur Verfeinerung der Modelleingabeparameter und umgekehrt konnten aus Modellrechnungen zeiteffiziente, und gleichzeitig aussagekräftige, Testbedingungen und Testfolgen abgeleitet werden. Die dritte Säule, die durch den Industriepartner centrotherm sowie das ISE bearbeitet wurde, hatte zum Ziel, Möglichkeiten zur Unterdrückung / Vermeidung / Verminderung von Degradationseffekten in aktuellen industriellen Ga-dotierten Solarzellen und -modulen zu evaluieren.

Allen drei Säulen übergeordnet waren die systematischen Untersuchungen der (Ga-Material-bezogenen) Degradationseffekte in Abhängigkeit der Prozessparameter, Vorbehandlungen und Degradationsbedingungen. Diese Ergebnisse flossen in die Arbeiten aller drei Säulen ein. Die Untersuchungen fußten auf industriellen Solarzellen und -modulen, die durch die Industriepartner eingespeist wurden. Hinzu kamen dezidierte Zellvorläuferstrukturen, die am ISE gefertigt wurden, sowie weitere industrielle Zellen, die über die Projektpartner geliefert wurden.

I.4 Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

PERC-Solarzellen dominierten zu Beginn des Verbundvorhabens den Photovoltaik-Markt. Schon vor einigen Jahren hatten dabei Berichte von ungewöhnlich hoher Degradation unter Einfluss von Licht und erhöhter Temperatur („Light- and elevated Temperature-Induced Degradation“, LeTID) insbesondere in Bezug auf B-dotierte PERC-Module für Unsicherheit in

der Industrie gesorgt. LeTID wurde zunächst zwar spezifisch bei multikristallinen PERC-Zellen identifiziert [1], der gleiche Effekt war aber auch für monokristalline Materialien bekannt [2, 3]. Unter realen Einsatzbedingungen waren Leistungsverluste von circa 8% beobachtet [4] wurden und es existierten Veröffentlichungen, die auch Verluste >10% realistisch erscheinen ließen [5]. Da sich diese Degradation im Feld über viele Jahre bis Jahrzehnte hinzieht, waren für Modulhersteller und Kraftwerksbetreiber zuverlässige und zugleich möglichst schnelle LeTID-Tests für eine genaue Beurteilung der Langzeitperformance unerlässlich.

In ersten Lightsoaking- und Bestromungsversuchen sowie Freibewitterungstests von Modulen am Fraunhofer ISE [6] hatte sich gezeigt, dass die Zeitkonstanten für die Degradation und Erholung (Regeneration) deutlich für verschiedene Si-Materialien variieren. Während die in Abbildung 1 gezeigten Zeitabstände zwischen den Messpunkten die Langzeitentwicklung von multikristallinen Si-Modulen gut abdecken und sich somit auch fundierte Aussagen über die zu erwartenden maximalen Verluste im Feld treffen lassen, wurden die Zeitabstände dem Verhalten von monokristallinen Si-Modulen nicht gerecht. Hier traten die Degradation und Regeneration viel früher ein.

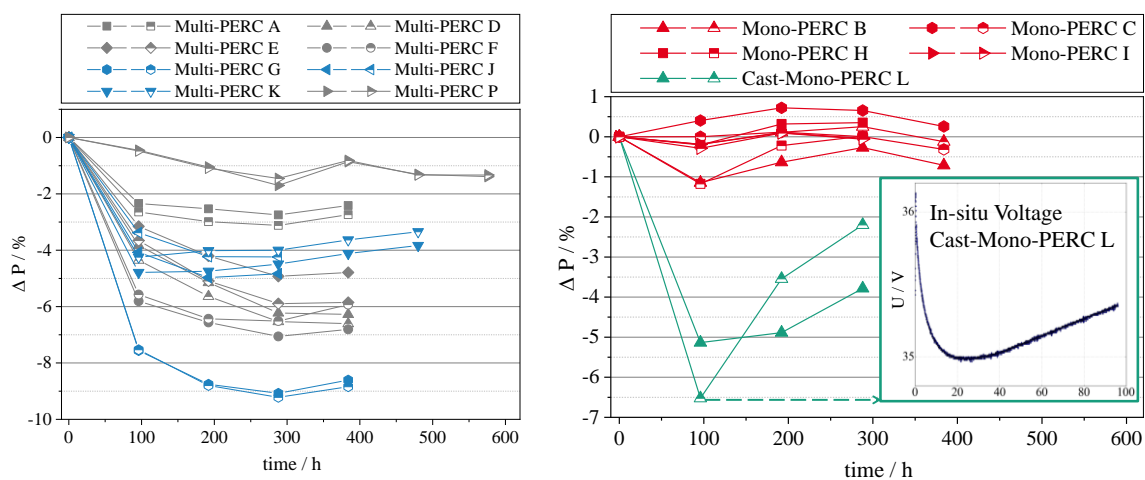


Abbildung 1: Degradation von von verschiedenen Herstellern erhältlichen PERC-Modulen unter LeTID-Bedingungen (75°C, Bestromung mit ISC-IMPP); links: multikristalline Module, rechts: Cz- und Cast-Mono- Module [6]. Das Inset zeigt, dass das Degradationsmaximum im Fall der Cast-Mono-Module schon nach 20 h erreicht war; vergleichbare Messungen für Cz-Si fehlen.

Dieses Beispiel veranschaulicht schon gut die Herausforderungen, die für zuverlässige, quantitativ belastbare LeTID-Tests gemeistert werden mussten. Zu den Materialunterschieden traten noch zahlreiche, für Modulhersteller zumeist unbekannt, Faktoren hinzu, die während der Prozessierung das Degradationsverhalten der Solarzellen beeinflussen. Außerdem laufen sowohl die LeTID-Degradation als auch -Regeneration in B-dotierten Materialien umso schneller ab, je höher die Temperatur und/oder die Überschussladungsträgerdichte (entweder durch Beleuchtung oder strominduziert) sind [5, 7]. Als man versuchte, sich den letztgenannten Effekt zunutze zu machen und durch eine höhere Belastung den kompletten Degradationsverlauf in kürzerer Zeit zu erfassen, musste man feststellen, dass dieser Schnelltest quantitativ nicht belastbar ist: Das Degradationsausmaß nimmt bei höheren Raten ab. Solche Schnelltests unterschätzen daher das Degradationsrisiko systematisch, was für große Unsicherheiten sorgte. Diese Zusammenhänge sind in Abbildung 2 veranschaulicht.

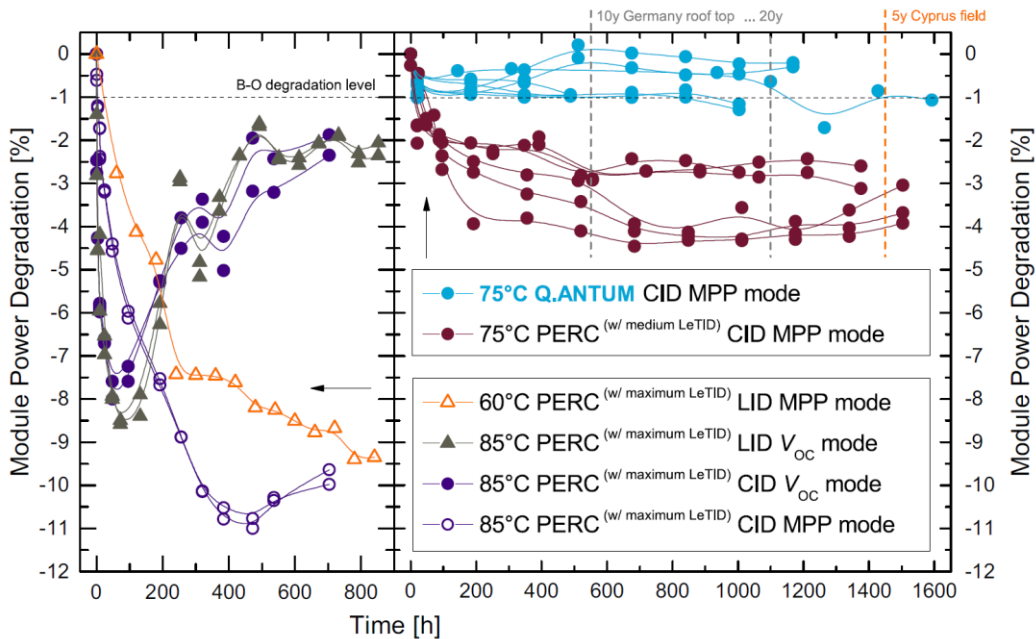


Abbildung 2: LeTID-Degradations- und Regenerationsverläufe von 60-Zell-mc-Si-PERC Modulen bei Bestrahlung (LID) und Bestromung (CID) bei verschiedenen Modultemperaturen und Arbeitspunkten [5]. Das Degradationsausmaß hängt dabei sowohl vom Zellprozess ab (rechtes Diagramm) als auch von den Degradationsbedingungen (linkes Diagramm).

Um diesen Verunsicherungen zu begegnen, waren in den Jahren vor Projektbeginn zahlreiche Einflüsse auf das Degradationsverhalten genauer untersucht worden, allerdings bis dato fast ausschließlich auf B-dotierten Siliziumwafern und -zellen.

Im zuvor vom BMWi geförderten Verbund-Projekt „SolarLife“ konnte Wasserstoff als eine wesentliche Komponente für die Defektbildung identifiziert werden [3], der insbesondere beim Feuern aus einer wasserstoffhaltigen SiN-Schicht ins Volumen diffundieren kann. Dabei hatte sich gezeigt, dass die quantitative LeTID-Anfälligkeit von Zellen stark von den Prozessbedingungen abhängt, insbesondere vom Temperaturprofil des Feuerschrittes (z.B. [8]). Zusammen mit detaillierten Parametrisierungen der Defektbildungs- und -annihilationskinetik reichten diese Erkenntnisse allerdings nicht aus, um einerseits ein einfaches Vorgehen für LeTID-Tests auf Modullevel zu definieren und um andererseits den Degradationsverlauf modellieren und somit quantitativ vorhersagen zu können. Erschwerend kommt nämlich hinzu, dass die Degradationskinetik durch nachgelagerte Prozesse bei erhöhten Temperaturen $\geq 100^\circ\text{C}$ stark modifiziert werden kann [9]; u.U. verhindert ein solcher Prozess sogar die Ausheilung des LeTID-Defektes vollständig. Darüber hinaus wurden im Projekt „SolarLife“ noch weitere Degradationsphänomene, insbesondere eine Degradation der Oberflächen, identifiziert, die gleichzeitig oder auf leicht verschobenen Zeitskalen auftreten können, und die sich ebenfalls im Prüfergebnis niederschlagen können.

Fazit: Schon für vergleichsweise gut untersuchtes B-dotiertes Material konnte zu Projektbeginn ein genauer Zusammenhang zwischen Prüfbedingungen und Beschleunigung, sowie maximaler Degradation auf Basis der veröffentlichten Daten nicht ermittelt werden. In einem pragmatischen Ansatz wurde im Projekt „LeTID-Norm“ im Rahmen des Förderprogramms „WIPANO“ ein Vorschlag für eine LeTID-Testnorm entwickelt. Als Degradationsbedingungen sieht dieser Test eine Temperatur von 75°C und eine Injektion vor, die ungefähr MPP-Bedingungen bei einer Sonne Beleuchtungsintensität entspricht. Dies scheint ein guter Kompromiss zwischen quantitativer Aussagekraft und zeitlichem Aufwand zu sein; die Möglichkeit von beschleunigten Tests bei erhöhter Injektion bzw. höherer Temperatur wird explizit erwähnt; die Möglichkeit von beschleunigten Tests bei erhöhter Injektion bzw. höherer Temperatur ist vorhanden, kann aber nur nach ausgiebigen Tests und nur für bestimmtes Material freigegeben werden.

Dieser LeTID-Normvorschlag wurde auf der Basis von B-dotierten Solarzellen und -Modulen entwickelt. In den zwei Jahren vor Projektbeginn hatte aber eine beinahe vollständige Transformation von B- hin zur Ga-Dotierung für die p-Typ Basis stattgefunden. Die Solarzellenindustrie versprach sich davon, die BO-induzierte Degradation (lichtinduzierte Degradation, LID) schon auf Materialebene zu verhindern und somit mehr Freiheiten und Einsparungen in der Prozesskette zu gewinnen. Allerdings wurde schon in der ersten Veröffentlichung, in der der LeTID-Effekt beschrieben wurde, bewiesen, dass Ga-PERC-Solarzellen LeTID in vergleichbarem Ausmaß aufweisen wie B-dotierte Zellen [1]. Wie unsere ersten Ergebnisse gezeigt hatten, reagieren Ga-dotierte Wafer und Solarzellen ganz anders auf unterschiedliche Degradationsbedingungen als ihre B-dotierten Gegenstücke.

Abbildung 3 veranschaulicht, dass für B-dotierte Wafer übliche Degradationsbedingungen (75°C und 1 Sonne Beleuchtung) auf Ga-dotierten Wafern unter Umständen kaum zu Degradation führen. Erst wenn man zu niedrigerer Beleuchtungsstärke von 0,1 Sonne geht, die von den Injektionsbedingungen her eher den Modulbedingungen entspricht, degradiert das Ga-dotierte Material dramatisch. Wie in Abbildung 4 zu sehen, ist die Lebensdauer bei 1 Sonne nicht stabil: Sobald der Wafer / die Zelle einer niedrigeren Injektion ausgesetzt wird, bricht die Lebensdauer deutlich ein. Sie erholt sich zwar innerhalb kurzer Zeit wieder, sobald die Beleuchtungsintensität erhöht wird, diese Erholung ist aber nur temporär. Moduleleistungen können also starken Schwankungen unterliegen, die in entsprechenden Tests berücksichtigt werden mussten.

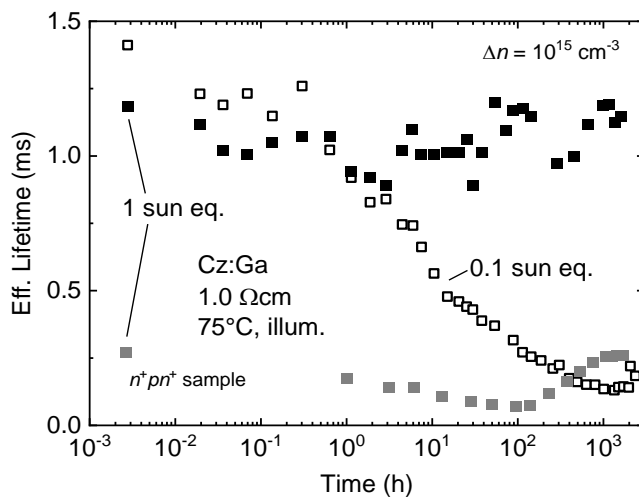


Abbildung 3: Lebensdauermessungen von Ga-dotierten Lebensdauerproben bei 75°C und unterschiedlichen Injektionsbedingungen. Schwarz gefüllt: 1 Sonne, ohne diffundierte Oberfläche; grau gefüllt: 1 Sonne, mit diffundierter Oberfläche; offene Symbole: 0,1 Sonne, ohne diffundierte Oberfläche. Aus [11].

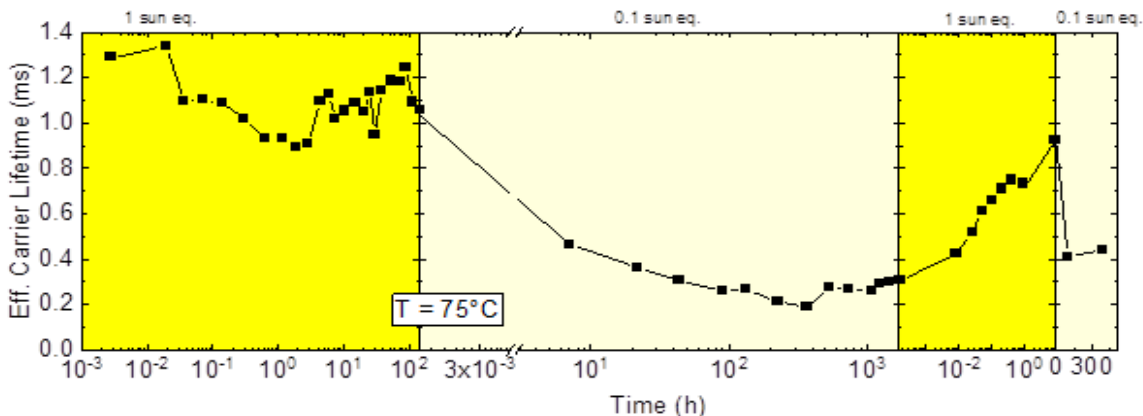


Abbildung 4: Lebensdauerrevolution eines Ga-dotierten Wafers bei 75°C und wechselnden Beleuchtungsbedingungen von 1 Sonne (gelb) und 0,1 Sonne (hellgelb). Aus [11].

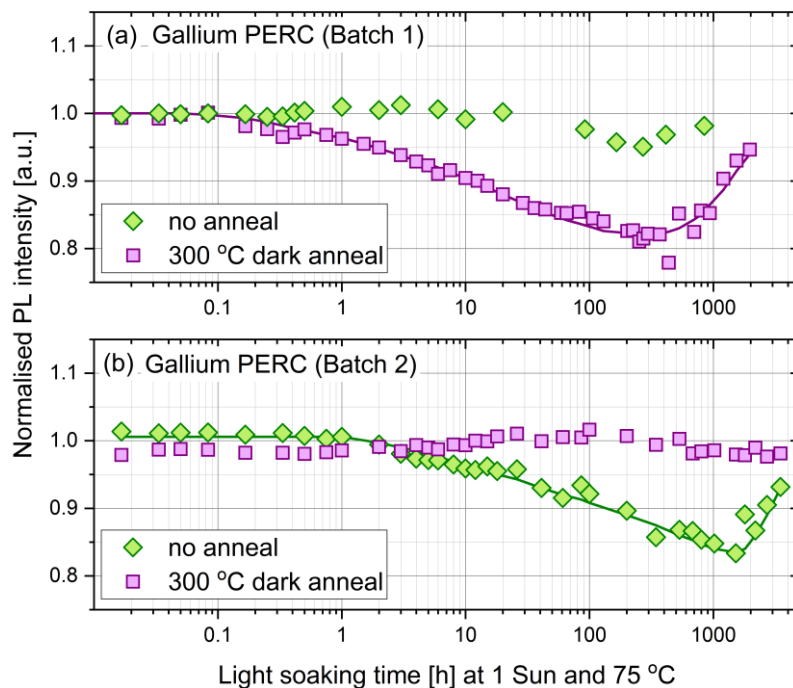


Abbildung 5: Einfluss einer leichten, vom Solarzellenhersteller nicht kommunizierten Modifikation des Zellherstellungsprozesses auf den Degradationsverlauf. Während LeTID bei der einen Variante erst nach einem Temperschnitt beobachtet wird (oben, Batch 1), sorgt der gleiche Temperschnitt bei der anderen Variante für die Stabilisierung einer zuvor beobachteten LeTID-Degradation (unten, Batch 2). Aus [10].

Auch für Ga-dotierte Solarzellen galt, dass der Solarzellenprozess und nachgelagerte Behandlungen bei erhöhten Temperaturen für eine starke Veränderung der LeTID-Anfälligkeit sorgen, wie die Abbildung 5 veranschaulicht. Die Zusammenhänge waren allerdings noch vollkommen unklar, da keine weiteren Arbeiten hierzu existierten. Immerhin zeigte dieses Beispiel, dass LeTID durch zusätzliche Prozessschritte auch in Ga-dotiertem Material prinzipiell unterdrückt werden kann.

Referenzen:

- [1] K. Ramspeck et al., „Light Induced Degradation of Rear Passivated mc-Si Solar Cells“ in 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Frankfurt, 2012, S. 861–865, doi: 10.4229/27thEUPVSEC2012-2DO.3.4.
- [2] F. Fertig et al., „Mass production of p-type Cz silicon solar cells approaching average stable conversion efficiencies of 22 %“, Energy Procedia, Jg. 124, S. 338–345, 2017, doi: 10.1016/j.egypro.2017.09.308.
- [3] T. Niewelt, F. Schindler, W. Kwapil, R. Eberle, J. Schön und M. C. Schubert, „Under-standing the light-induced degradation at elevated temperatures: Similarities between multicrystalline and floatzone p-type silicon“, Prog Photovolt Res Appl, Jg. 26, Nr. 8, S. 533–542, 2018, doi: 10.1002/pp.2954.
- [4] F. Kersten et al., „System performance loss due to LeTID“, Energy Procedia, Jg. 124, S. 540–546, 2017, doi: 10.1016/j.egypro.2017.09.260.
- [5] F. Kersten et al., „Degradation of multicrystalline silicon solar cells and modules after illumination at elevated temperature“, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, Jg. 142, S. 83–86, 2015, doi: 10.1016/j.solmat.2015.06.015.
- [6] E. Fokuhl, T. Naeem, A. Schmid, P. Gebhardt, T. Geipel und D. Philipp, „LeTID - A Comparison of Test Methods on Module Level“ (en), 2019, doi: 10.4229/EUPVSEC20192019-4BO.12.2.
- [7] W. Kwapil, T. Niewelt und M. C. Schubert, „Kinetics of carrier-induced degradation at elevated temperature in multicrystalline silicon solar cells“, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, Jg. 173, S. 80–84, 2017, doi: 10.1016/j.solmat.2017.05.066.
- [8] R. Eberle, W. Kwapil, F. Schindler, M. C. Schubert und S. W. Glunz, „Impact of the firing temperature profile on light induced degradation of multicrystalline silicon“, Phys. Status Solidi RRL, Jg. 10, Nr. 12, S. 861–865, 2016, doi: 10.1002/pssr.201600272.
- [9] C. Chan et al., „Modulation of Carrier-Induced Defect Kinetics in Multi-Crystalline Sili-con PERC Cells Through Dark Annealing“, Sol. RRL, Jg. 1, Nr. 2, S. 1600028, 2017, doi: 10.1002/solr.201600028.
- [10] N. E. Grant et al., „Gallium Doped Silicon for High Efficiency Commercial PERC Solar Cells“, Sol. RRL, 2021, doi: 10.1002/solr.202000754.
- [11] W. Kwapil et al., „Influence of Dopant Elements on Degradation Phenomena in B- and Ga-Doped Czochalski-Grown Silicon“, Sol. RRL, 2021, doi: 10.1002/solr.202100147

II Eingehende Darstellung

Die im Folgenden beschriebenen Punkte beschränken sich auf das Teilprojekt Instituts für Nachhaltige Technische Systeme (INATECH) der Universität Freiburg, Förderkennzeichen 03EE1133B, innerhalb des Verbundprojektes GagarIn. Viele Arbeiten wurden in enger Kooperation mit dem Fraunhofer ISE durchgeführt.

II.1 Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Arbeitsschwerpunkte 1 (Wafer- und Zelldegradation) und 3 (Modellierung und Ertragsprognose) zusammengefasst. Die UFR unterstützte dazu die Arbeiten im Arbeitsschwerpunkt 2 (Moduldegradation), diese Ergebnisse werden aber nur im Schlussbericht des Fraunhofer ISE aufgeführt.

AP 1: Wafer- und Zelldegradation

1. Einfluss von Zellprozessschritten auf die Degradation von Ga-dotierten Solarzellen

Verglichen mit den umfangreichen Erfahrungen, die anhand von B-dotierten Solarzellen und Zellvorläuferstrukturen gewonnen wurden, erschienen die wenigen Ergebnisse an Ga-dotierten Proben vor Projektbeginn überraschend inhomogen und unvorhersagbar. Insbesondere ergaben sich sehr große Abweichungen zwischen B- und Ga-dotierten Proben. Diese sporadischen Untersuchungen waren allerdings unsystematisch an Solarzellen und Vorläuferstrukturen durchgeführt worden, bei denen meist einige Prozessschritte unbekannt bzw. unkontrolliert stattfanden. Daher bestanden die Arbeiten im Arbeitspaket darin, den Einfluss einzelner Prozesse, die bei der Herstellung von Hocheffizienzzellen entscheidend sind, auf die Degradation systematisch zu untersuchen. Ein besonderes Augenmerk lag dabei auf den Prozessen, die die Wasserstoffkonzentration und -verteilung beeinflussen. Außerdem sollte der Einfluss des Ausgangsmaterials untersucht werden. Hierfür wurden am Fraunhofer ISE Zellvorläuferstrukturen prozessiert und folgende Größen variiert:

- Basiswiderstand zwischen 0,4 und > 10 Ohm cm
- Herstellungsprozess der Wafer (Cz-Si, Quasi-mono, unterschiedliche Lieferanten)
- Typische Beschichtungen, die bei PERC-Zwischenschicht zum Einsatz kommen (SiN_x:H, Doppelschichten mit und ohne AlO_x als Interlayer, Oxynitride)
- Peak-Temperaturen von Standard-Feuerrampen, und
- verschiedene Abkühlrampen bei derselben Peak-Temperatur von 800°C (siehe Abbildung 2)

Die Untersuchungen des Degradations- und Regenerationsverhaltens fanden in enger Zusammenarbeit mit dem Fraunhofer ISE statt.

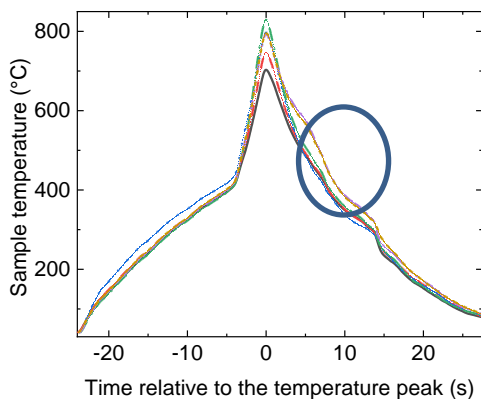


Abbildung 2: Gemessene Temperaturprofile der eingesetzten Feuervariationen, s.o. Die Variation der Abkühlrampe betraf nur einen engen Bereich unterhalb von $\sim 600^\circ\text{C}$, hervorgehoben durch den Kreis.

Zunächst einmal wurden sehr ähnliche Tendenzen für alle Herstellungsverfahren (Cz, quasi-mono) und Hersteller beobachtet, weswegen Unterschiede in der Materialherstellung als Ursache für Unterschiede in der LeTID-Degradation ausgeschlossen werden konnten. Einen sehr großen Einfluss haben die unterschiedlichen Beschichtungen, die als Wasserstoffquelle dienen, wie in Abbildung 3 zu sehen ist.

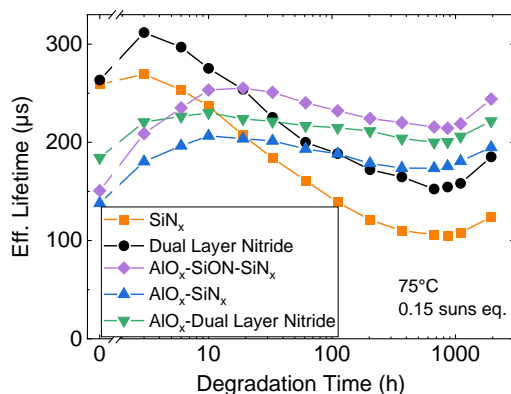


Abbildung 3: LeTID-Degradation von unterschiedlich symmetrisch prozessierten Ga-dotierten Wafern (alle $0.69 \Omega\text{cm}$).

Besonders auffällig ist, dass schon sehr dünne PECVD AlO_x -Zwischenschichten mit Dicken $\lesssim 5 \text{ nm}$ eine äußerst signifikante Diffusionsbarriere für Wasserstoff darstellen. Abwandlungen davon werden standardmäßig bei der Ga-PERC-Zellherstellung eingesetzt. Eine solch starke Barrierewirkung wurde in vergleichbaren Experimenten auf Basis von Bor-Dotierung nicht in dem Ausmaß festgestellt.

Nicht überraschend hat auch der Feuerprozess einen bestimmenden Einfluss, wie in Abbildung 4 gezeigt. Bei allen Peak-Temperaturen wird eine deutliche Degradation beobachtet, solange die Abkühlrampe gegenüber dem Standard nicht verändert wird, auch wenn sie bei den niedrigsten Temperaturen etwas geringer ausfällt. Einen sehr deutlichen Einfluss hat hingegen eine leichte Verzögerung in der Abkühlung bei Temperaturen um 600°C und unterhalb (siehe Abbildung 2): Hier wird die LeTID-Degradation deutlich unterdrückt. Der gleiche Effekt wurde auch früher schon für Bor-dotierte Wafer und Solarzellen nachgewiesen. Etwas überraschend erscheint hier in dem Zusammenhang, dass die Degradation bei einer Peak-Temperatur von 700°C bei Ga-dotiertem Material immer noch sehr deutlich ausfällt; auf Bor-dotierten Wafern wurde eine viel deutlichere Abnahme des LeTID-Degradationsausmaßes mit abnehmender Peak-Temperatur beobachtet.

Basierend auf den Ergebnissen aus AP 3 (weiter unten) vermuten wir, dass die höhere Bindungsenergie von Wasserstoff an Ga-Atomen hierfür verantwortlich ist. Dies führt zu einer

größeren Konzentration an GaH-Paaren als BH-Paaren bei gleicher Temperatur. Offensichtlich liegt bei ca. 700°C ein kritischer Punkt, an dem signifikant GaH-Paare bestehen bleiben, BH-Paare aber nicht. Der Wasserstoff aus den GaH-Paaren ist anschließend für die beobachtete LeTID-Degradation und -Regeneration verantwortlich.

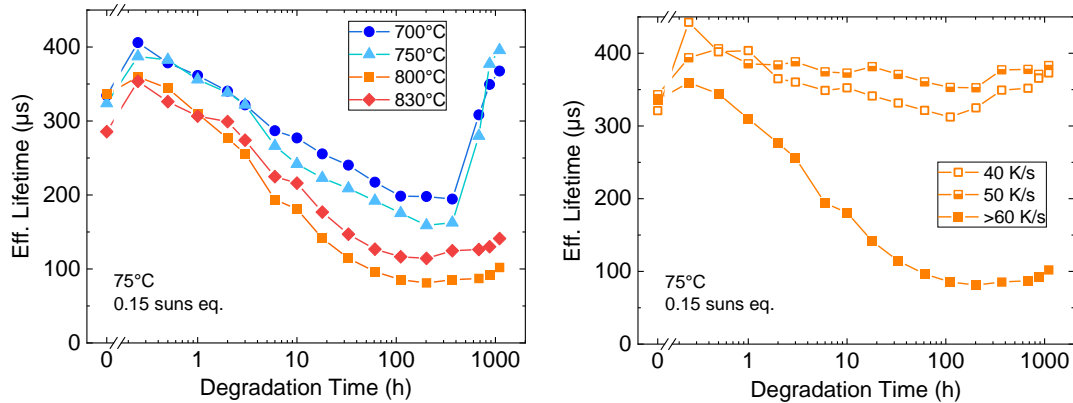


Abbildung 4: Einfluss der Peak-Feuertemperatur bei konstanter Abkühlrate >60 K/s (links) und der Abkühlrate bei konstanter Peak-Feuertemperatur von 800°C (rechts) auf die LeTID-Degradation von Ga-dotierten Wafern (alle $0.69 \Omega\text{cm}$).

Eine Variation der Ga-Basisdotierung um zwei Größenordnungen ($\sim 0.5 - >13 \Omega\text{cm}$) zeigt keinen besonders eindeutigen Einfluss auf das Degradationsausmaß, siehe Abbildung 5. Anpassungen im Basiswiderstand versprechen also keine gute Strategie zur Verminderung des LeTID-Einflusses zu sein. Sehr deutlich zeigt sich hier, dass LeTID in Ga-dotiertem Material sehr viel langsamer vonstattengeht als in B-dotierten Wafern. Dieses Phänomen wurde in der Literatur schon mehrfach beschrieben, und wird im AP 3 genauer erklärt.

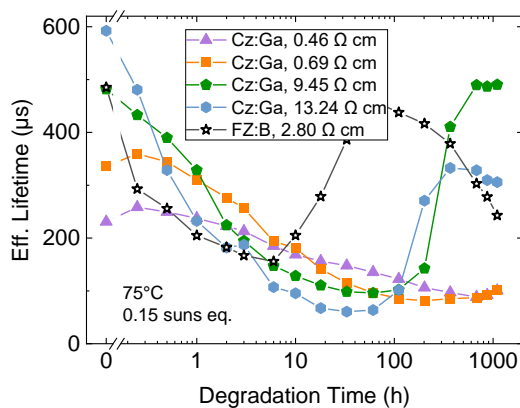


Abbildung 5: LeTID-Degradation unterschiedlich dotierter (Ga-)Wafer sowie zum Vergleich eine Bor-dotierte FZ-Si-Referenz.

In Abbildung 6 werden die untersuchten Einflüsse noch einmal miteinander verglichen: Eine sehr erfolgversprechende Kombination zur Unterdrückung von LeTID während der Solarzellenprozessierung verspricht das Aufbringen einer dielektrischen Schicht, die eine (dünne) Barrierschicht z.B. aus AlO_x enthält, und eine leichte Verzögerung der Abkühlrate insbesondere in einem Temperaturbereich um 600°C zu sein. Eine ähnliche Strategie wurde auch schon für Bor-dotiertes Material vorgeschlagen, hierin unterscheiden sich die Materialien also nicht wesentlich, trotz der unterschiedlichen Kinetiken. Dies ist im Nachhinein, nachdem das physikalische Verständnis der Prozesse gewachsen ist, nicht weiter verwunderlich.

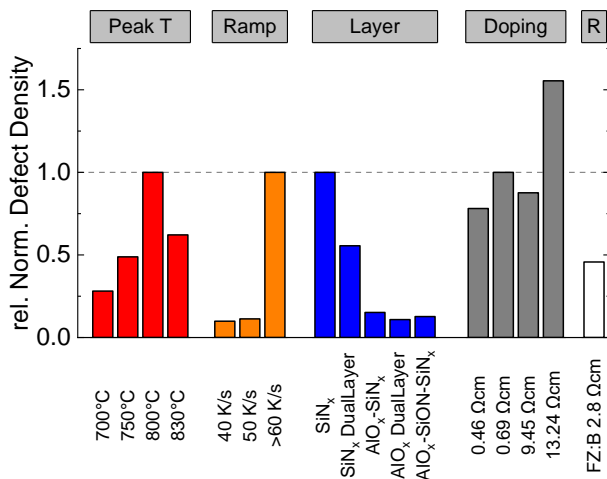


Abbildung 6: Relative normalisierte maximale LeTID-Defektdichte bezogen auf die maximale Degradation der mit SiN_x beidseitig beschichteten, bei 800°C mit schneller Abkühlrampe (>60 K/s) gefeuerten 0.69 Ωcm Proben.

2. Entwicklung eines zuverlässigen Schnelltests für LeTID

Zu Beginn des Projektes war es wichtig, recht schnell einen zuverlässigen beschleunigten Test auf LeTID zu finden, um die Arbeiten effizient voranzubringen und nicht Zellen und Proben zu untersuchen, die LeTID-unempfindlich waren (d.h. deren H-Konzentration unterhalb eines kritischen Levels lag). Im Rahmen der Kinetik-Untersuchungen (s. folgender Abschnitt) wurden die Umstände dieser Testbedingungen genauer beleuchtet, doch dies dauerte einige Zeit, weswegen das frühe Auffinden guter Testparameter sehr wertvoll war.

Hintergrund ist, dass wir in früheren Arbeiten festgestellt hatten, dass die Injektion bei der LeTID-Degradation von Ga-dotiertem Si zumindest bei einer Temperatur von 75°C eine sehr große Rolle spielt. Bei sehr hohen Injektionen wird die LeTID-Degradation unterdrückt; erst wenn die Überschussladungsträgerdichte verringert wird, tritt eine deutliche LeTID-Degradation auf. Zum anderen vergrößert sich das Degradationsausmaß mit höherer Temperatur. Die üblichen LeTID-Degradationsbedingungen, die am ehesten den Modulbedingungen im Feld imitieren sollen (75°C, 0.15 Sonnenäquivalente) bilden also einen Zustand ab, der durch zwei gegenläufige Trends beeinflusst wird: Die niedrige Temperatur sorgt eher für eine geringe LeTID-Defektdichte, während die niedrige Injektion zu einer eher höheren Degradation führt. Gleichzeitig sorgen diese Bedingungen für einen sehr langsamen Degradationsverlauf, der Tests auf eine LeTID-Anfälligkeit erschwert. Daher war das Ziel, eine andere Kombination von Temperatur und Injektion zu finden, die ein vergleichbares Degradationsmaximum zur Folge hat. Abbildung 7 zeigt Vergleiche zwischen dem oben genannten, „realistischen“ Test sowie einer beschleunigten Variante bei 140°C und 2 Sonnenäquivalenten. Beide Testverfahren zeigen sehr ähnliche Trends für das LeTID-Degradationsausmaß für unterschiedliche Prozessvariationen. Der beschleunigte Test tendiert dazu, das im Modul zu erwartende Ausmaß etwas zu überschätzen. Diese Testbedingungen bieten also eine Möglichkeit, die LeTID-Anfälligkeit von Zellen und Modulen sicher einschätzen zu können, bei gleichzeitiger Reduktion der Versuchszeit von mehreren Wochen auf wenige Stunden.

Dieses Ergebnis konnte in den anschließenden, detaillierten Kinetik-Untersuchungen bestätigt werden.

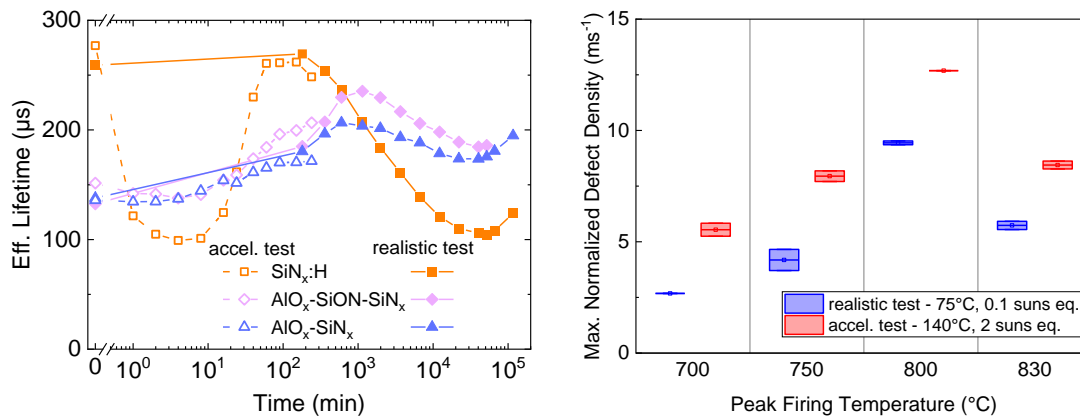


Abbildung 7: Vergleich des LeTID-Degradationsausmaßes sowie der Kinetik zwischen den für den Moduleinsatz „realistischeren“ LeTID-Bedingungen (75°C, 0.15 Sonnenäquivalent) und eines beschleunigten Verfahrens (140°C, 2 Sonnenäquivalente) für die Beschichtungsvariation (links) sowie für die Variation der Peak-Temperaturen während des Feuerns (rechts).

3. Parametrisierung der LeTID-Kinetik in Ga-dotierten Wafern

Im Projektverlauf wurde am Fraunhofer ISE auf Basis der verbesserten Degradationsstände ein Verfahren entwickelt, um LeTID bei konstanter Minoritätsladungsträgerdichte (Injektion, Δn) im Gegensatz zu konstanter Generationsrate zu analysieren. Dies bot einen unschlagbaren Vorteil bei der Bestimmung der Degradations- und Regenerationraten von LeTID und wurde für ein umfangreiches Screening der Kinetik in Abhängigkeit von Temperatur T und Injektion Δn angewandt. Behandelt wurden am Fraunhofer ISE identisch prozessierte Gallium-dotierte Czochralski-Siliziumwafer ($0.84 \Omega \text{ cm}$) und Bor-dotierte FZ-Referenzproben. Während des Experiments wurde die effektive Lebensdauer gemessen, aus der sich die normalisierte Defektdichte (NDD) errechnen lässt. Die NDD kann als Proxy für die LeTID-Defektdichte im Material angesehen werden.

Abbildung 8 zeigt den Verlauf der NDD als Funktion der Behandlungsdauer für vier verschiedenen Temperaturen und vier verschiedenen Injektionen. Es ergeben sich qualitativ zwei unterschiedliche Bereiche. Bei hohen Temperaturen, also 100°C und 120°C, ist das Degradationsausmaß unabhängig von Temperatur und Injektion. Die Degradationsstärke wird (gemäß der Hypothese zur Beteiligung von H an LeTID, s. AP 3) nur durch die Wasserstoffkonzentration bestimmt. Die Zeit zur Erreichung des Degradationsmaximums wird jedoch sowohl von einer höheren Temperatur als auch von einer höheren Injektion verkürzt. In diesem Bereich bestimmen nur Degradation und Regeneration die LeTID-Kinetik.

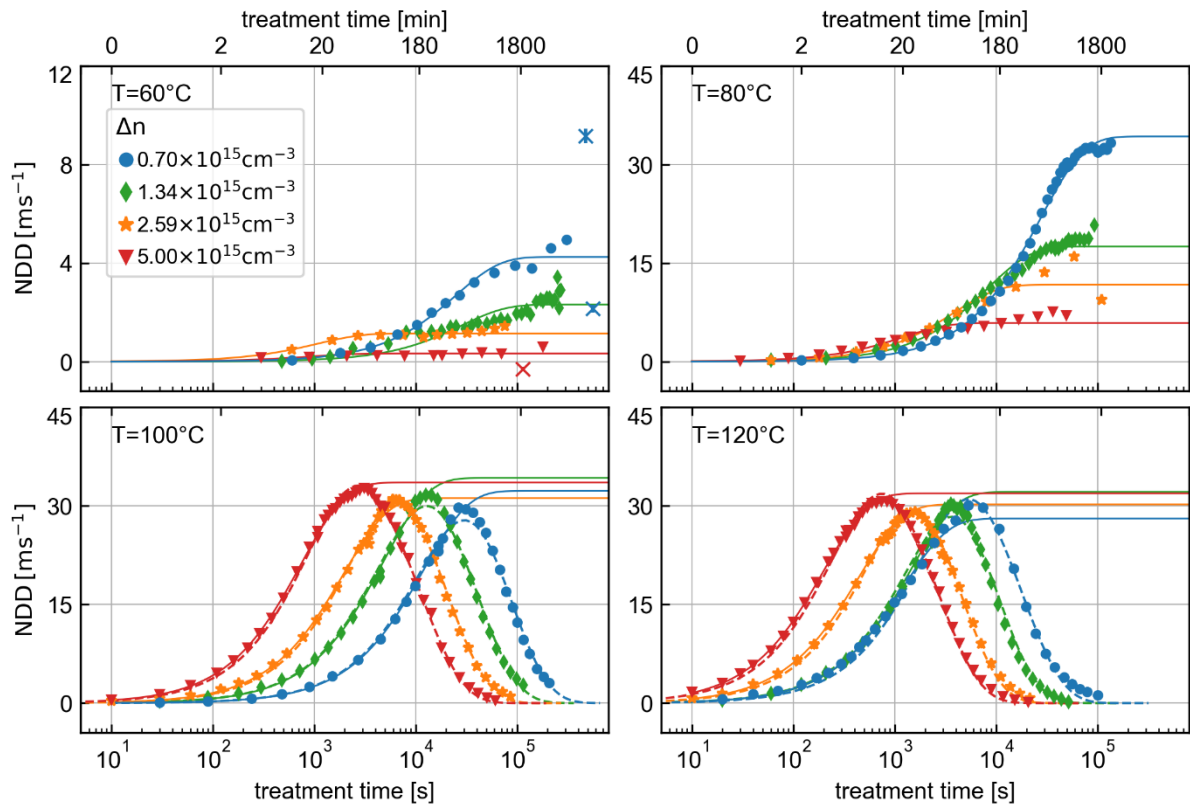


Abbildung 8: NDD als Funktion der Behandlungsdauer für verschiedene Temperaturen und Injektionen für Gallium-dotierte Proben. Bitte die unterschiedlichen Skalen beachten. Symbole: Messdaten; durchgezogene Linien: einfach exponentieller Fit an die Degradation $A \rightarrow B$; gestrichelte Linien: volle Modellierung der drei Zustände

Im Gegensatz hierzu stehen die Kurven gemessen bei 60°C und 80°C. Hier ist die maximale Degradation in erster Ordnung von der Temperatur, in zweiter Ordnung von der Injektion abhängig. Wir schließen daraus, dass die Temporäre Erholung, also der zur Degradation gegenläufige Prozess, bei niedrigen Temperaturen eine wichtige Rolle einnimmt. Der Temporären Erholung wurden bereits zuvor eine niedrige temperaturbedingte Aktivierung, sowie eine hohe Injektionsabhängigkeit zugesprochen. Durch ersteres ist der Einfluss der Temporären Erholung nur bei niedrigen Temperaturen sichtbar, während letzteres das niedrigere Degradationsmaximum für höhere Injektionen erklärt. Wegen ihrer Wichtigkeit wurde die Temporäre Erholung detaillierter untersucht, die Ergebnisse finden sich etwas weiter unten.

Der Vergleich mit Bor-dotierten Referenzproben in Abbildung 9 hebt die Signifikanz des Dotieratoms für den LeTID-Zyklus hervor. Obwohl die Testbedingungen, also Temperatur und Injektion, gleich sind, zeigen die Bor-dotierten Proben bei 80°C kein Anzeichen von durch Temporäre Erholung geminderter Degradation. Die Temporäre Erholung scheint also speziell in Gallium-dotiertem Material auch bei erhöhten Temperaturen wie 80°C relevant zu sein, in Übereinstimmung mit früheren Versuchen. Der Übergang, ab dem die LeTID-Kinetik von der Temporären Erholung (mit)bestimmt ist, ist also abhängig vom Dotieratom.

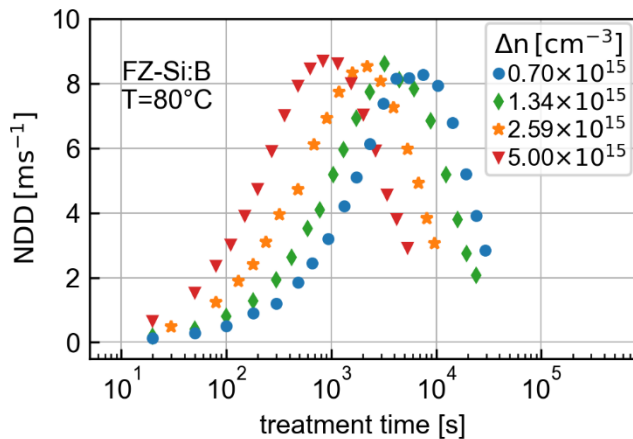


Abbildung 9: NDD als Funktion der Behandlungsdauer bei 80°C und verschiedenen Injektionen für Bor-dotierte Referenzproben.

Bevor wir auf die genauen Untersuchungen der Temporären Erholung eingehen, werden im Folgenden die Ergebnisse der ersten Versuchsreihe zusammengefasst:

Die gemessenen NDD-Kurven in Abbildung 8 lassen sich mit verschiedenen Versionen des Drei-Zustand-Modells fiten. Dabei ist zu beachten, dass zu viele freie Parameter die Aussagekraft der Fitergebnisse zunichtemachen, während zu wenige der Komplexität des LeTID-Prozesses nicht gerecht werden. Die Betrachtung von äquivalent prozessierten Proben bei verschiedenen Temperaturen und Injektionen erlaubt es uns, wie oben beschrieben, in Bereiche zu unterteilen, in denen manche Prozesse als untergeordnet angenommen werden können. So wird für die Fits bei 100°C und 120°C die Temporäre Erholung und bei 60°C und 80°C die Regeneration vernachlässigt. Das erlaubt es uns, für jede gemessene Kurve Übergangsratenkoeffizienten zu bestimmen, die den dominanten Prozessen Degradation (Zustand A → Zustand B), Regeneration (B→C) und Temporärer Erholung (B→A) zugeordnet werden können. Die Ergebnisse sind in Abbildung 10 zu sehen. Diese „reinen“ Koeffizienten stehen im Gegensatz zu bisher oft bestimmten effektiven Übergangsratenkoeffizienten (blaue Symbole in der Abb.), die eine Überlagerung der fundamentalen Prozesse abbilden. Aus der Temperatur- und Injektionsabhängigkeit der Übergangsratenkoeffizienten lassen sich wiederum kinetische Parameter, also Injektionsexponenten und Aktivierungsenergien, ableiten, die für die Modellbeschreibung und damit AP 3 fundamental sind.

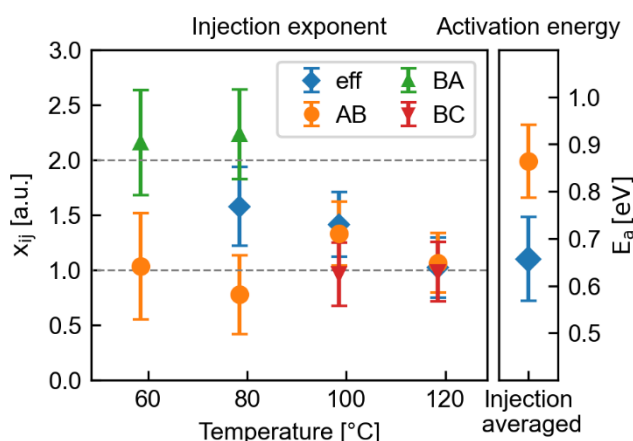


Abbildung 10: Kinetik-Parameter bestimmt aus NDD-Kurven durch Fits an das Drei-Zustands-Modell.

Anschließend fokussierten wir uns auf die Bestimmung der Ratenkonstanten für die Temporäre Erholung (im Folgenden TR, für „Temporary Recovery“). Um sowohl die Injektionsabhängigkeit als auch die Temperaturabhängigkeit der TR zu analysieren, wurden beide Einflussparameter variiert. Dafür wurden die Ga-dotierten Proben zunächst bei 120°C und einer Beleuchtung von 1 Sonnenäquivalent degradiert, bis eine ähnliche LeTID-

Defektdichte erreicht wurde. Dieses Verfahren stellt eine vergleichbare Defektpopulation zu Anfang der TR-Experimente in allen Proben sicher. Anschließend wurde jede Probe bei einer unterschiedlichen Temperatur zwischen 25°C und 60°C und bei einer festen Injektion von $\Delta n = 6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ behandelt, bis die effektive Lebensdauer ein Plateau erreichte. Die Temperaturen unterhalb von 60°C wurden so gewählt, dass die Übergänge von Degradation und Regeneration nur wenig Einfluss hatten. In einem weiteren Durchgang wurde die Temperatur während der TR konstant bei 25°C gehalten, während die Ladungsträgerdichte Δn auf unterschiedliche Werten zwischen 5×10^{14} und $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, jeweils über die Zeit konstant, eingestellt wurde.

Die Erholung der effektiven Lebensdauer und der damit verbundene Rückgang des NDD aufgrund von TR während des letzten Schrittes bei niedriger Temperatur sind in Abbildung 11 dargestellt. Die Kurven zeigen ein systematisches Verhalten, bei dem niedrigere Temperaturen eindeutig zu einer schnelleren Erholung führen als höhere Temperaturen. Der NDD sättigt bei einem ähnlichen Niveau. Exponentielle Fits (hier nicht gezeigt) stimmen perfekt mit den Daten überein und zeigen die Validität der Reduzierung des vollständigen Drei-Zustands-Modells auf einen rein TR-dominierten Prozess bei den getesteten Temperaturen, was die Auswertung vereinfacht.

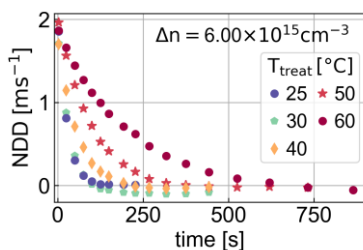


Abbildung 11: Erholung der Ladungsträgerlebensdauer aus dem LeTID-degradierten Zustand mittels TR bei konstanter Überschussladungsträgerdichte und bei unterschiedlichen Temperaturen. Dabei sind die Lebensdauerdaten als normalisierte Defektdichte NDD aufgetragen.

Abbildung 12 (links) zeigt die Temperaturabhängigkeit der Übergangskoeffizienten k_{BA} in einer Arrhenius-Darstellung, die aus den Fits an die Daten aus Abbildung 11 gewonnen wurden. Die Punkte liegen auf einer geraden Linie mit positiver Steigung, was auf ein umgekehrtes Arrhenius-Verhalten hindeutet, d.h. mit einer negativen Aktivierungsenergie. Tatsächlich ergibt das Anpassen der Übergangskoeffizienten eine Aktivierungsenergie von $-0,49 \text{ eV}$. Die Temperaturabhängigkeit von TR wurde bisher quantitativ nur in einer einzigen Veröffentlichung für multikristalline bor-dotierte PERC-Zellen beschrieben [1]. Hier waren die Übergangskoeffizienten für die temporäre Erholung bei höheren Temperaturen nur geringfügig niedriger. Allerdings hat die Überwachung von Modulen im Freien eine übermäßige Erholung während der Winterperioden gezeigt (z.B. [2]), die nur mit einer deutlich größeren negativen Arrhenius-Energie modelliert werden kann [3]. Diese Hinweise aus der Literatur und die Klarheit des Arrhenius-Verhaltens unserer Daten legen nahe, dass die beobachtete negative Aktivierungsenergie eine physikalische Tatsache ist.

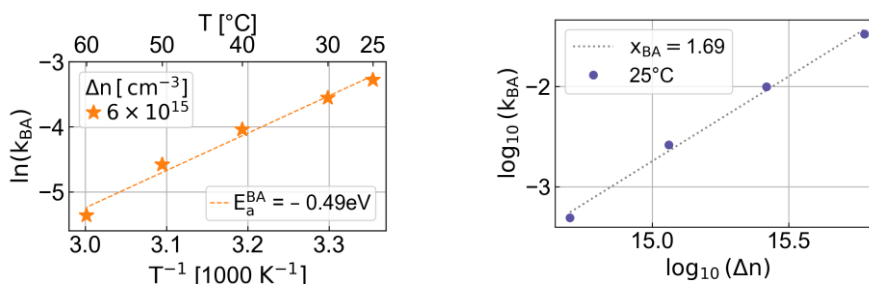


Abbildung 12 links: Übergangskoeffizienten k_{BA} der TR bestimmt aus Abbildung 11 in Arrhenius-Auftragung. Auffallend ist das umgekehrte Arrhenius-Verhalten. Rechts: Abhängigkeit des Übergangskoeffizienten von der Überschussladungsträgerdichte bei konstanter Temperatur.

Eine positive Arrhenius-Energie kann als die größte Energiedifferenz entlang einer Reaktionskoordinate zwischen einem Anfangs- und Endzustand interpretiert werden. Eine beobachtete negative Arrhenius-Energie deutet auf eine komplexere Reaktion hin, die einen Übergangszustand I umfasst, der die LeTID Defekte (Zustand B) und Präkursoren (Zustand A) verbindet (Abbildung 13, links). In seiner einfachsten Form könnte ein solches System durch die Vorwärtsübergänge $B \rightarrow I$ und $I \rightarrow A$ sowie einen Rückwärtsübergang $I \rightarrow B$ mit den zugehörigen Ratenkoeffizienten k_{BI} , k_{IA} sowie k_{IB} charakterisiert werden:

$$B \xrightleftharpoons[k_{IB}]{k_{BI}} I \xrightarrow{k_{IA}} A,$$

$$\frac{dB}{dt} = -k_{BI}B + k_{IB}I,$$

$$\frac{dI}{dt} = k_{BI}B - k_{IB}I - k_{IA}I,$$

$$\frac{dA}{dt} = k_{IA}I.$$

Der Rückwärtsübergang $I \rightarrow B$ verzögert effektiv die Besetzung des Endzustands A. Wenn die Temperaturabhängigkeit von k_{IB} stärker ist als die von k_{BI} und k_{IA} , wird die Gesamtreaktion bei einer Erhöhung der Temperatur verlangsamt. Diese qualitative Erklärung soll durch ein Beispiel veranschaulicht werden. Im Grenzfall $k_{IB} \gg k_{IA}$ erreichen der Anfangs- und Übergangszustand ein Quasi-Gleichgewicht, charakterisiert durch die zusammengesetzte Ratenkonstante $k_c = k_{BA} = \frac{k_{BI}k_{IA}}{k_{IB}} \propto \frac{A_{BI}A_{IA}}{A_{IB}} \exp\left(-\frac{E_{BI}+E_{IA}-E_{IB}}{k_B T}\right)$. Die zusammengesetzte Reaktionsrate würde eine scheinbar negative Arrhenius-Energie aufweisen, wenn

$$E_{BI} + E_{IA} < E_{IB}.$$

Wir vermuten, dass die Reaktion hinter TR von ähnlicher Natur ist, wie hier beschrieben. Die experimentell bestimmten Übergangskoeffizienten k_{BA} wären dann die zusammengesetzten Reaktionskoeffizienten einer mehrstufigen Reaktion. Leider hält der gemessene monoexponentielle Abfall im NDD nicht genügend Informationen bereit, um die einzelnen Ratenkoeffizienten der Subreaktionen zu extrahieren. Es ist zudem möglich, dass die zugrunde liegenden physikalischen Reaktionen komplizierter sind als der vorgeschlagene Mechanismus.

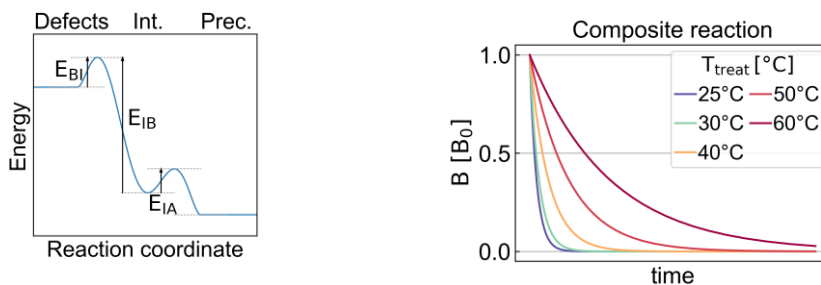


Abbildung 13 links: Reaktionsmodell mit Übergangszustand I zwischen den LeTID-Zuständen als Defekt B und als Präkursor A mit skizzierten Energiebarrieren zur Veranschaulichung möglicher Reaktionspfade, die zu scheinbar negativen Arrhenius-Energien führen können (siehe Text). Rechts: Simulation der Reaktion mit Zwischenzustand I, die zeigt, dass tatsächlich ein umgekehrtes Arrhenius-Verhalten aus den Annahmen resultieren kann.

Zusammenfassend mit den Ergebnissen aus dem vorherigen Berichtszeitraum verfügen wir über ein vollständiges Parameterset, das die LeTID-Reaktionen in Ga-dotiertem Si umfassend beschreibt:

Transition	Activation energy	Injection exponent	Attempt frequency
Degradation	0.79(11) eV	1	6.17×10^{-9}
Regeneration	0.85(6) eV	1	5.57×10^{-9}
Temporary Recovery	-0.49 eV	1.7	3.31×10^{-37}

Wir nutzen die vollständige Beschreibung von LeTID direkt, um einige seiner Eigenschaften zu veranschaulichen. Von primärem Interesse für Tests ist das Ausmaß der Degradation. Im Projekt „HYDRA“ wurde gezeigt, dass das Ausmaß der Degradation erheblich von der Konzentration der Wasserstoffmoleküle im Material beeinflusst wird. Im Hinblick auf das Drei-Zustands-Modell bestimmt die Wasserstoffkonzentration somit die Präkursorendichte $[A]$. Ein vollständiger LeTID-Zyklus wandelt jedoch nicht immer alle Präkursoren in rekombinationsaktive LeTID-Defekte um. Das maximale Ausmaß der Degradation hängt vielmehr auch von den Degradationsbedingungen ab.

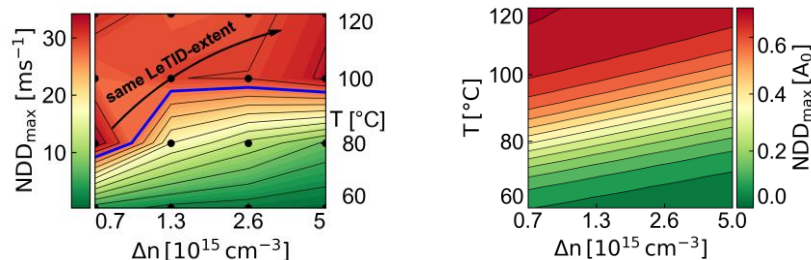


Abbildung 14: Maximale LeTID-Defektdichte laut Experiment (links) und Simulation (rechts).

Dies wird in Abbildung 14 gezeigt, in der das maximale Ausmaß der Degradation farblich kodiert und im 2D-Parameterraum, bestehend aus Temperatur und Injektion, dargestellt wurde. Der gelbe Streifen, der die Abbildung durchquert, ähnelt dem Bereich, in dem Degradation und temporäre Erholung einen ähnlichen Einfluss haben, was zu einer effektiven Unterdrückung des maximal möglichen LeTID-Ausmaßes führt. Wir haben zuvor postuliert, dass der Einfluss von TR der Grund ist, warum galliumdotiertes Silizium oft als von Natur aus „LeTID-resistent“ angesehen wird. Unsere Analyse der kinetischen Parameter deutet darauf hin, dass das Material nur unter bestimmten Behandlungsbedingungen „LeTID-resistent“ ist. Da das Injektionsniveau und die Temperatur in einem Modul etwa $7 \times 10^{14} cm^{-3}$ und $60^{\circ}C$ bis $80^{\circ}C$ betragen können, d.h. im unteren linken Bereich der Abbildung, können LeTID-Defekte während des Feldeinsatzes auftreten, wenn LeTID-Präkursoren vorhanden sind. Standardtests bei $75^{\circ}C$ und einem Sonnenäquivalent können dagegen abhängig von der tatsächlichen Ladungsträgerlebensdauer eher im unteren rechten Bereich liegen, wo LeTID effektiv durch TR unterdrückt ist.

Das maximale Ausmaß der Degradation erreicht ein Plateau, wenn die Temperatur steigt. Das Plateau ergibt sich aus den ähnlichen Kinetiken, die für Degradation und Regeneration festgestellt wurden (s. letzter Zwischenbericht). Sein Wert entspricht dem Worst-Case-Szenario für Si:Ga, wobei nur etwa 70% der ursprünglichen Präkursorendichte in LeTID-Defekte umgewandelt werden. Im Gegensatz zum Ausmaß der Degradation variiert die Degradationsgeschwindigkeit jedoch signifikant über den gesamten Parameterraum.

AP 3: Modellierung & Ertragsprognose

1. Prinzipielle Herangehensweisen

Die Modellierung der Degradation und Regeneration, mit dem Ziel, einen Modulertrag im Feld zu prognostizieren, kann über zwei prinzipiell unterschiedliche Ansätze erfolgen.

Zum einen wurde in den vorherigen Projekten „LIMES“ und „HYDRA“ ein physikalisches LeTID-Defektmodell für den Fall von Bor-Dotierung entwickelt. Da LeTID eindeutig von der Wasserstoffverteilung im Wafer abhängt, werden in diesem Modell alle bekannten Wasserstoffreaktionen (H_2 -Molekülbildung und -auflösung, Akzeptor-H-Paarung etc.) über ein Set an Differentialgleichungen abgebildet, und ein LeTID-Defekt postuliert, der sich aus der Assoziation von H (bzw. H_2) mit einem weiteren, noch unbekanntem, Precursor ergibt. Dieses Modell konnte im Rahmen von GagaRIIn um wichtige Einsichten ergänzt und zu einer einheitlichen Beschreibung für viele Wasserstoff-bezogene Phänomene weiterentwickelt werden, so dass eine rein physikalische Modellierung machbar erscheint. In der Praxis fehlen

aber wichtige Informationen über Eingabeparameter, allen voran der Konzentrationen der verschiedenen Wasserstoffkomplexe.

Der zweite Ansatz zur Vorhersage des Ertragsverlustes aufgrund der Degradation beruht auf einer relativ einfachen Modellierung auf Basis von parametrisierten Kurven (wie im vorherigen Abschnitt bestimmt), ohne die physikalischen Ursachen zu verstehen oder nachbilden zu wollen. Ein solcher Ansatz wurde, unabhängig von uns, im Projektverlauf auch von Forschern vom NREL vorgestellt [3, 4]. Dieser Ansatz wurde von uns parallel zu den oben genannten Arbeiten übernommen.

2. Physikalisches Modell der LeTID-Degradation und -Regeneration

Für die Beschreibung der wesentlichen Wasserstoffreaktionen, die auch die LeTID-Degradation und -Regeneration umfassen, existierte zu Projektbeginn schon ein Rahmenmodell, das viele Beobachtungen zumindest im Dunkeln gut beschreibt. Wesentliche Aspekte deckte es aber nicht ab. Dazu gehörte, erstens, der im Experiment beobachtete Unterschied im Verhalten von Akzeptor-Wasserstoffkomplexen (also GaH vs. BH) und, zweitens, das Verhalten unter Beleuchtung, abseits vom thermischen Gleichgewicht. Das gesamte Modell ist sehr komplex; wir fassen im Folgenden daher nur die wichtigsten Zusammenhänge und Ergebnisse zusammen, die wir im Rahmen von GagaRIn erarbeitet haben. Details sind in den Publikationen zu finden, die im Rahmen von GagaRIn veröffentlicht wurden.

Es gilt als sicher, dass fast der gesamte Wasserstoff in Silizium bei Raumtemperatur entweder als molekulares H_2 oder im Komplex mit Dotieratomen existiert. Veränderungen in der Wasserstoffkonfiguration werden von zwei Faktoren dominiert: (i) der Reaktion zwischen H_2 und den Akzeptor-H-Paaren mit atomarem Wasserstoff als Zwischenprodukt und (ii) dem Verschwinden von Akz-H-Paaren im Laufe der Zeit, erklärt durch die Wasserstoffausdiffusion zur Oberfläche. Wie von Acker et al. gezeigt [5], verhalten sich aber Ga- und B-dotierte Materialien hierin deutlich unterschiedlich, siehe Abbildung 15: Die Bildung von GaH-Paaren geht sehr viel schneller vonstatten als bei BH-Paaren. Für längere Zeiten dagegen verschwinden BH-Paare, während [GaH] zumindest im Beobachtungszeitrahmen stabil bleibt. Nach dem herkömmlichen Modell sollte dies nicht möglich sein. Danach stammen die für die Akz-H-Bildung erforderlichen Wasserstoffatome hauptsächlich von der Dissoziation von H_2 , die konventionell als spontan angenommen wird. Die so erzeugten Wasserstoffatome diffundieren frei, bis sie von einem Dotieratom eingefangen werden. Im untersuchten Temperaturbereich von etwa 100°C - 220°C ist die Bildung von Akz-H-Paaren, die hauptsächlich durch die H^+ -Diffusion vorangetrieben wird, extrem schnell. Daher wird der Anstieg der Akz-H-Konzentration nicht durch die Diffusion von H^+ zum Akzeptor begrenzt, sondern vielmehr durch die Verfügbarkeit von H^+ . Infolgedessen begrenzt die H_2 -Dissoziationsreaktion die Akz-H-Bildungsreaktion, die aber unabhängig vom Dotierelement sein sollte.

In der Literatur finden sich auch alternative Modelle für die H_2 -Dissoziation. So untersuchten Coutinho et al. beispielsweise mithilfe von First-Principles-Berechnungen, was passiert, wenn H_2 -Moleküle in die Nähe von Dotieratomen wie B oder Ga kommen [6]. Ihre Ergebnisse zeigen, dass im Vergleich zur spontanen H_2 -Dissoziation in reinem Silizium die Aktivierungsenergien erheblich reduziert sind, sodass Dotieratome effektiv als Katalysatoren für die molekulare Dissoziation fungieren. Coutinho et al. berechneten dabei auch, dass die Aktivierungsenergie in Ga-dotiertem Material niedriger sein sollte als in B-dotiertem Material.

Darüber hinaus gibt Coutinho Werte für die BH- bzw. GaH-Dissoziation an, wonach GaH deutlich stabiler sein sollte.

Wir übernehmen alle von Coutinho vorgeschlagenen Werte, und können auf diese Weise ohne weitere Anpassungen die beobachteten Unterschiede gut beschreiben (durchgezogenen Linien in Abbildung 15): GaH-Paare bilden sich deutlich schneller und sind dabei deutlich stabiler als BH-Paare.

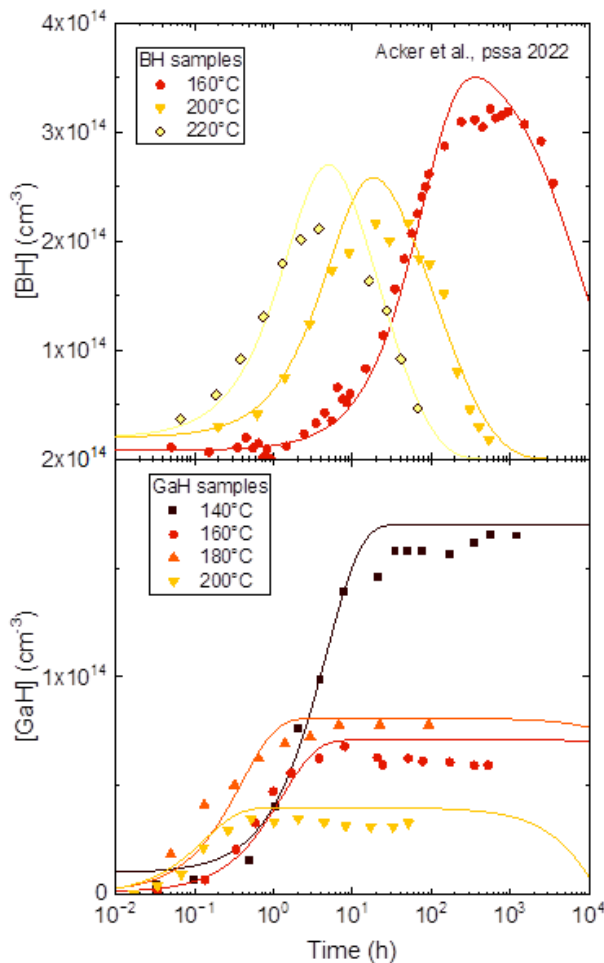


Abbildung 15: BH- und GaH-Komplexbildung während eines Dunkelanneals (DA) bei verschiedenen Temperaturen, nach [5] (Symbole). Wegen der unbekanntenen Ausgangskonzentrationen von [AH] und [H₂] wurden plausible Anfangswerte verwendet, um die Simulation mit den Messungen in Übereinstimmung mit den experimentell gemessenen $\Delta[BH]$ and $\Delta[GaH]$ zu bringen.

Als nächstes nahmen wir die Beschreibung des LeTID-Komplexes genauer in Augenschein. Wie oben schon beschrieben, konnten im Rahmen von „HYDRA“ beobachtete Effekte dadurch beschrieben werden, dass sich der LeTID-Defekt aus der Assoziation von H mit einem weiteren, noch unbekanntem, Precursor ergibt. Im weiteren Verlauf findet die LeTID-Regeneration wiederum durch eine Assoziation von einem H-Atom mit dem LeTID-Defekt statt. Problematisch an dieser Beschreibung war, dass die LeTID-Degradations- und Regenerationszyklen, die zum einen im Dunklen und zum anderen unter Beleuchtung gemessen worden waren, nicht unter einen Hut bringen ließen. Daher mussten ursprünglich zwei unterschiedliche Parametersets eingeführt werden, wobei die Formulierung von LeTID unter Beleuchtung noch zusätzlich eine lineare Abhängigkeit von Δn beinhaltete.

Neben dieser unbefriedigenden Ausgangslage gab es zusätzlich noch unsere Beobachtungen, auch im Rahmen von „HYDRA“, dass BH-Paare sogar bei Raumtemperatur dissoziieren können, solange die Beleuchtungsintensität, also die Konzentration der Minoritätsladungsträger, nur hoch genug ist. Auch diese Experimente konnten im bisherigen physikalischen Modell nicht zufriedenstellend abgebildet werden. Im Folgenden gelang uns eine vereinheitlichte Beschreibung all dieser Phänomene:

Zunächst einmal ist zu sagen, dass die Konzentration des LeTID-Defekts nicht genau bekannt ist, aber wir schätzen, dass sie um Größenordnungen unter den Konzentrationen von [Akz-H] und [H₂] liegen, die je nach Feuerbedingungen von 10¹⁴ bis 10¹⁶ cm⁻³ reichen. Daher nehmen wir an, dass diese Defekte stark von der Akz-H/H₂-Konfiguration beeinflusst werden, aber die Konfiguration selbst nicht signifikant verändern.

Der Knackpunkt unserer neuen Vorstellung liegt darin, dass wir annehmen, dass Minoritätsladungsträger (also Elektronen) die Akz-H-Dissoziation unterstützen.

Die Überlegungen beruhen auf der oben genannten Diskrepanz zwischen Experimenten und Modell: Nach dem herkömmlichen Modell ist Akz-H nur im Gleichgewicht mit positiv geladenem atomarem H^+ . Nach der Ladungsträgerinjektion ändert sich die Akz-H-Konzentration indirekt aufgrund der verstärkten H_2 -Bildung, da der Anteil von H^0 – und damit die Wahrscheinlichkeit der Vorwärtsreaktion $H^+ + H^0 \rightarrow H_2 + h^+$ – zunimmt. Während H_2 atomaren Wasserstoff verbraucht, wird letzterer aus Akz-H nachgefüllt, um das Gleichgewicht aufrechtzuerhalten, und $[Akz-H]$ sinkt. Eine genaue Analyse zeigt, dass fast aller Wasserstoff bei niedrigen Temperaturen in Komplexen gebunden ist, so dass die atomare Wasserstoffkonzentration $[H_{at}]$ sehr niedrig ist. Dadurch laufen – nach diesem Modell – alle Reaktionen (LeTID und Akz-Dissoziation) mit sehr niedrigen Raten ab. Zum Beispiel sagt das Modell nur minimale Änderungen der LeTID-Defektdichte unter Beleuchtung voraus, was stark von den experimentellen Beobachtungen abweicht.

Beispielhaft zeigt Abbildung 16 die modellierte LeTID-Defektbildung (LD) und -regeneration (LR) [7] im Dunkeln (links) und unter Beleuchtung bei niedrigeren Temperaturen (rechts). Während die Prozesse im thermischen Gleichgewicht gut beschrieben sind, sagt das vorherige Modell ohne die unterstützte Akz-H-Dissoziation durch Minoritätsladungsträger nahezu keine Änderungen unter Beleuchtung voraus (gestrichelte Linien), was weit von den experimentellen Beobachtungen (Symbole) entfernt ist.

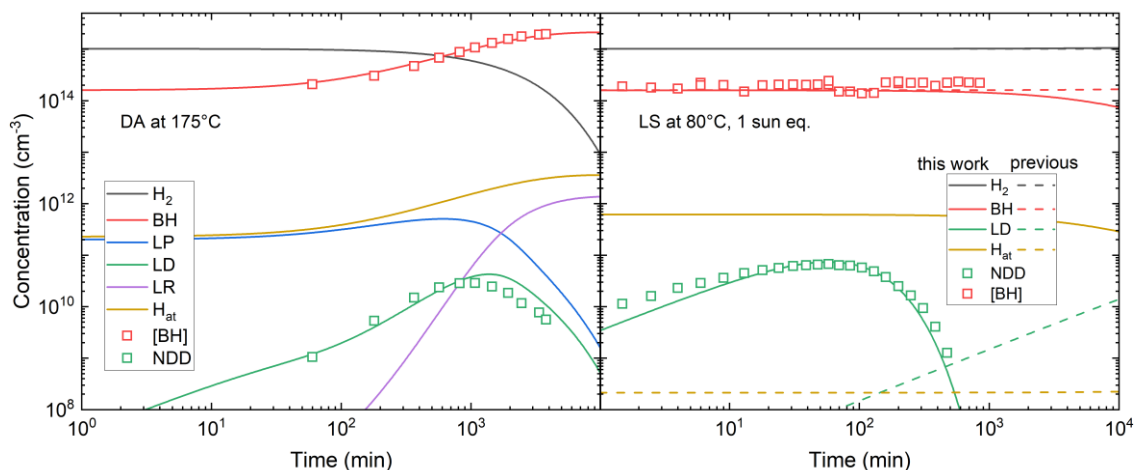


Abbildung 16 links: Gemessene BH- und LeTID-Defektdichten (Symbole) im Vergleich mit der Simulation der Wasserstoffkomplexe (LeTID-Präkursor LP, -Defekt LD, und im regenerierten Zustand LR) im Dunkeln bei erhöhter Temperatur von 175°C. Rechts: Messungen und Simulationen (bisheriges Modell: gestrichelte Linien, neues Modell: durchgezogene Linien) bei Degradationsbedingungen von 80°C unter Beleuchtung bei 1 Sonnenäquivalent von Proben direkt nach dem Feuern. Die normalisierte LeTID-Defektdichte wurde willkürlich festgelegt, so dass $1 \text{ ms}^{-1} 3 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ an LeTID-Defekten entsprechen.

Wir sind daher zu der Überzeugung gekommen, dass die Akz-H-Dissoziation eben nicht nur eine indirekte Folge von Änderungen in Gleichgewichten ist. Stattdessen gehen wir nun davon aus, dass Elektronen aktiv an der Akz-H-Paar-Dissoziation teilnehmen.

Starker Verfechter der ursprünglichen Hypothese war u.a. Conyers Herring, der argumentierte [8], dass ein direkter Beitrag von Elektronen hier im konkreten Fall zur BH-Dissoziation unwahrscheinlich sei: Dieser Prozess beinhaltet das Einfangen eines Elektrons durch H^+ und die anschließende Diffusion von dem nun neutralen H^0 weg von B^- . H^0 sei aber sehr instabil und würde innerhalb von Pikosekunden in den H^+ -Zustand zurückkehren. Somit werde das Wasserstoffatom schnell wieder von B^- eingefangen, bevor es überhaupt dessen Coulomb-Feld verlassen könnte. Für diesen Mechanismus gibt Herring eine grobe obere Grenze für die BH-Dissoziationsreaktionskonstante in Gegenwart von Elektronen an, die die thermische Gleichgewichts-Übergangskonstante maximal um einen Faktor $(1 + D^{H^0}/D^{H^+} [H^0]/[H^+])$ erhöht, wobei D^{H^0} und D^{H^+} die Diffusivitäten von neutralem bzw. positiv geladenem Wasserstoff in Si

angeben. Mit veralteten Annahmen über die Wasserstoff-Diffusivitäten folgte Herring, dass der letzte Term sehr klein und daher eine elektronisch unterstützte BH-Dissoziation unwahrscheinlich sei. Wir wissen jedoch seit unseren Untersuchungen im Rahmen von „HYDRA“, dass D^{H^0} extrem hoch ist und es starke Hinweise gibt, dass die Migrationsenthalpie nur etwa $\sim 0,1\text{--}0,2$ eV beträgt, wodurch sich H^0 auch bei niedrigen Temperaturen schnell bewegt.

Wenn man Herrings Term zum ursprünglichen Modell hinzufügt und Werte für D^{H^0} und D^{H^+} verwendet, die im Rahmen von „HYDRA“ gefunden wurden, dabei den Rest unverändert lässt, ergeben sich die in Abbildung 16 (rechts) und Abbildung 17 (links) gezeigten durchgezogenen Linien, die den deutlichen Effekt auf das Ergebnis veranschaulichen. Das Modell beschreibt nun nicht nur den Trend in $[BH]$ korrekt (vgl. Abbildung 17, links), sondern auch die erhöhte Bildung und Regeneration von LeTID-Defekten unter Beleuchtung kann auf natürliche, konsistente Weise erklärt werden. Daher ist es nicht notwendig, künstlich zwei unterschiedliche Ratenkonstanten jeweils für Degradation im Dunkeln und unter Beleuchtung einzuführen; ein einzelner Satz von Ratenkonstanten kann alle Beobachtungen beschreiben.

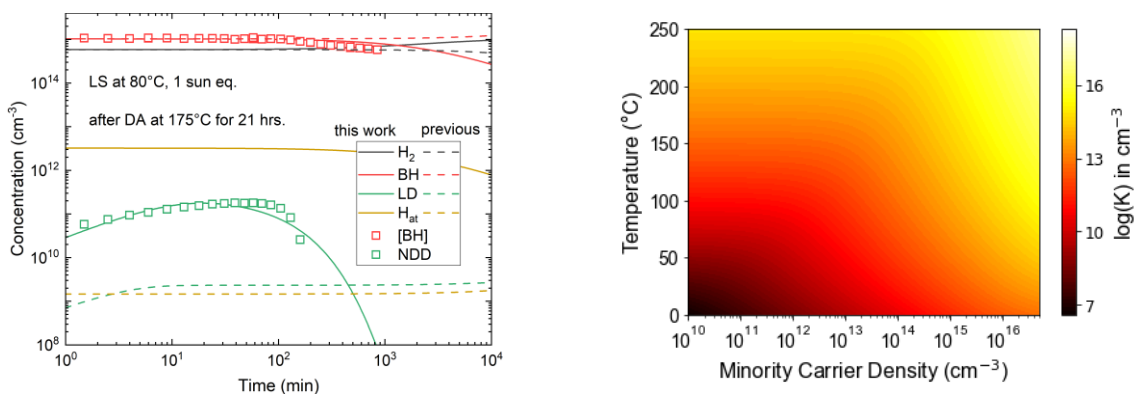


Abbildung 17 links: Konzentration der Wasserstoffkomplexe unter Beleuchtung bei 80°C nach einem längeren Anneal von 21 Stunden bei 175°C , wobei viele H_2 -Moleküle in BH-Paare umgewandelt worden waren. Rechts: Gleichgewichtskonstante K (logarithmische Skala) von $[B][H]/[BH]$ unter Berücksichtigung von Herrings Korrekturfaktor.

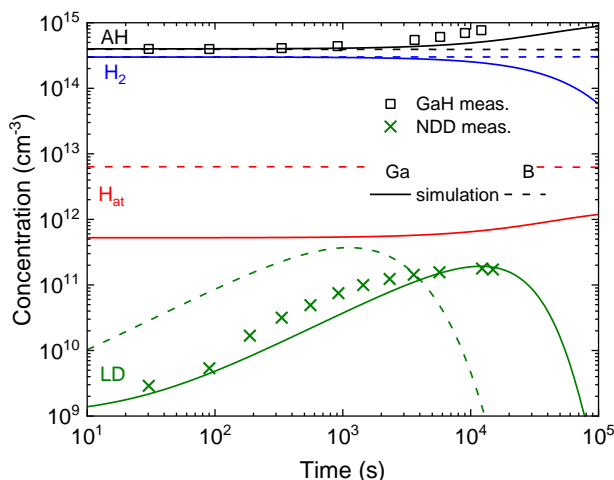


Abbildung 18: Gemessene Änderungen in $[GaH]$ und LeTID-NDD bei $\Delta n = 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ (Symbole). Dazu sind Simulationen der verschiedenen H-Komplexe gezeigt einmal mit Ga-dotiertem Si (durchgezogene Linien) und B-dotiertem Si (gestrichelte Linien), beides Mal mit identischen Ausgangsbedingungen.

Dies ist wie erwartet das Ergebnis der signifikant erhöhten atomaren Wasserstoffkonzentration $[H_{at}]$, wie in Abbildung 17 (rechts) in Form der Gleichgewichtskonstanten $K = [B][H_{at}]/[BH]$ dargestellt. Als kleines Beispiel: Eine Überschussladungsträgerkonzentration von $\sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$,

was bei Beleuchtung schnell erreicht ist, führt bei Raumtemperatur schätzungsweise zur gleichen atomaren Wasserstoffkonzentration wie eine Temperatur von 90°C im Dunkeln.

Da atomarer Wasserstoff das Zwischenprodukt in vielen Reaktionen (Defektpassivierung usw.) und zudem hoch mobil ist (z.B. wird die H-Ausdiffusion durch H^0 dominiert und damit vermutlich auch die Oberflächenpassivierungsdegradation), ist unser neues Verständnis des Verhältnisses von H_{at} zu Akzeptor-Wasserstoff-Paaren entscheidend für die optimale Nutzung von Wasserstoff während der Prozessierung von Solarzellen. Im Nachhinein lassen sich auf diese Weise beispielsweise auch Effekte wie der durch die UNSW patentierte „Advanced Hydrogenation“-Prozess erklären, der in der Industrie regelmäßig angewandt wird.

Das Modell – zusammengesetzt aus den Erkenntnissen über den Einfluss des Dotierstoffelements B vs. Ga und der guten Beschreibung von LeTID sowohl im Dunkeln als auch bei Beleuchtung – gibt auch auf natürliche Weise eine Erklärung für einige beobachtete Unterschiede von LeTID zwischen B- und Ga-dotierten Materialien. Z.B. konnten wir schon im „LIMES“-Projekt sehen, dass LeTID auf Ga-dotiertem Material etwa um einen Faktor 10 langsamer abläuft als auf B-dotiertem Material (ein ähnliches Ergebnis haben wir auch in GagaRIn erhalten, siehe Abbildung 5). Abbildung 18 zeigt beispielhaft Messdaten für GaH und LeTID auf Ga-dotiertem Si bei 120°C und $\Delta n = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Das Modell gibt – ohne weitere Anpassungen – die gemessenen Trends sehr gut wieder: Unter diesen Bedingungen bilden sich GaH-Paare, während gleichzeitig LeTID-Defekte entstehen. Zum Vergleich wurde die Simulation wiederholt mit gleichen Ausgangsbedingungen und gleichen Ausgangskonzentrationen von Akz-H, H_2 und LeTID-Prekursoren, allerdings dieses Mal mit Bor als Dotierelement. Im Gegensatz zu Ga erwarten wir unter diesen Bedingungen eine stabile BH-Konzentration (mit leichter Tendenz zu einer Abnahme bei langen Degradationszeiten) und eine um einen Faktor 10 schnellere LeTID-Degradation. Beide Voraussagen entsprechen sehr gut unseren Erfahrungen aus Messungen an B-dotiertem Si. Wesentlich ist hier die um ca. eine Größenordnung niedrigere atomare H-Konzentration, die wiederum eine Folge aus den oben beschriebenen Unterschieden in den Aktivierungsenergien für H_2 -Dissoziation (durch B bzw. Ga stimuliert) und den Bindungsenergien von H an B bzw. Ga sind.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass wir im Rahmen von GagaRIn und vorangegangenen Projekten ein sehr umfassendes physikalisches Verständnis vom Wasserstoffverhalten in B- und Ga-dotiertem Si gewonnen haben und viele wesentlichen physikalischen Mechanismen berechnen können.

3. Modellübertrag auf Modullevel und Ertragsprognose

Im Projektzeitraum legte eine Forschungsgruppe vom NREL, USA, in einer Reihe von Veröffentlichungen (DOIs 10.1557/s43577-022-00438-8, 10.1557/s43580-022-00222-5) ein Modell zur Beschreibung der Modulerträge im Feld vor, welches die LeTID-Degradation und -Regeneration für B-dotierte Module berücksichtigt. Dieser Ansatz war dem für GagaRIn geplanten Vorhaben sehr ähnlich (bzw. die Modellgleichungen entsprechen den schon früher von uns entwickelten), allerdings galten die dort getroffenen Annahmen nur für B-dotiertes Basismaterial. Daher mussten wie geplant zunächst die Degradations- und Regenerationsparameter für Ga-dotiertes Material bestimmt werden.

Von großem Vorteil war allerdings, dass die Forschungsgruppe vom NREL im Rahmen ihrer Veröffentlichungen einen gut dokumentierten, robusten Programmcode auf Python-Basis entwickelt hatte, den sie uns auf Nachfrage zur Verfügung stellte. Wir mussten also nicht bei Null anfangen, sondern konnten uns auf Anpassungen und Verbesserungen des Codes konzentrieren, was auch nötig war, wie sich herausstellte.

Ein wesentlicher Baustein liegt in der Bestimmung der Ladungsträgerinjektion im Modul zu jedem Zeitpunkt, abhängig vom Degradationszustand, der Beleuchtungsstärke und der Temperatur. Wie im Abschnitt 3.2 näher erläutert, erkannten wir, dass diese Berechnung zu sehr unterschiedlichen Ergebnissen führen kann, abhängig von den getroffenen Annahmen. Daher versuchten wir im Folgenden, die Ladungsträgerinjektion im Modul experimentell zu

bestimmen und mit den Berechnungen abzustimmen. Dies gelang nur teilweise, wie im Folgenden dargestellt:

3.1 Bestimmung der Ladungsträgerinjektion im Modul

Der verwendete Ansatz zur Berechnung der Injektion besteht entweder in der direkten Messung der Spannung, die die Fermi-Level-Aufspaltung, und damit mit Kenntnis der Basisdotierung die Minoritätsladungsträgerdichte Δn am pn-Übergang wiedergibt. Alternativ kann man unter Abschätzung einer Rekombinationsstromdichte aus der Messung des Stromes eine Spannung berechnen, und damit wie oben eine Ladungsträgerinjektion. Diese Variante bietet sich gerade bei Modulen an, weil durch die Serienschaltung der Solarzellen deren Strom der bestimmende Parameter ist, während die Spannung von Zelle zu Zelle variiert und für die einzelne Zelle nicht bekannt ist.

Eine alternative Bestimmung der Ladungsträgerinjektion im Modul, die wertvolle Informationen über die Gründe der beobachteten Unsicherheiten liefern könnte, ist mit den vorherrschenden Messmethoden schwierig. Üblicherweise wird an Wafern die Ladungsträgerdichte bestimmt, indem man die effektive Ladungsträgerlebensdauer und ihre Generation (bzw. die Beleuchtungsstärke) misst. Der Standard-Messaufbau hierfür, die QSSPC, kann aber wegen der Metallisierung der Zellen und der Einkapselung nicht eingesetzt werden. Die am ISE entwickelte Methode, die Ladungsträgerlebensdauer über die Modulation der Photolumineszenz (modPL) zu messen, bietet dagegen eine Möglichkeit, Δn direkt an Zellen im Modul zu bestimmen.

In einem Versuch zusammen mit dem ISE wurden daher industrielle PERC-Solarzellen, die aus der gleichen Charge stammen und ähnliche Eigenschaften aufweisen, ausgewählt, verschaltet und in Minimodule verbaut. Vor und nach jedem Schritt wurde die injektionsabhängige Lebensdauer mittels modPL aufgenommen. Zudem wurde die Spannung unter variierender Anregung im modPL-Tool an den aus den Minimodulen herausgeführten Silberbändchen abgegriffen, und als Ergänzung SunsVoc-Messungen mit einem Sinton-Tool gemacht. Abbildung 19 zeigt beispielhaft einige der Messungen: Die linke Graphik zeigt sozusagen das umgekehrte Ergebnis zu dem oben beschriebenen Weg zur Bestimmung der Ladungsträgerinjektion. Hier sind die Spannungsmessungen an einer Zelle, die noch nicht verschaltet wurde, aufgetragen im Vergleich zur Bestimmung des implied V_{oc} , der aus der Messung von Δn berechnet wurde. Wie man sehen kann, stimmt iV_{oc} über einen weiten Injektionsbereich sehr gut mit der SunsVoc-Messung überein. Nur bei sehr niedrigen Beleuchtungsintensitäten überschätzt die modPL den implied V_{oc} im Vergleich zur SunsVoc, was durch Unterschiede in der Tiefe der Ladungsträgergeneration erklärt werden kann, die aus den unterschiedlichen Spektren herrühren. Auffällig ist, dass die direkte Messung der Spannung bei mittleren bis hohen Beleuchtungsintensitäten deutlich von den beiden anderen Messmethoden abweicht. Diese Tendenz wurde über viele Messungen festgestellt, siehe auch Abbildung 20.

Die rechte Graphik in Abbildung 19 zeigt beispielhaft, dass die modPL-Messung auch nach Verschaltung und Einkapselung in einem Minimodul gut funktioniert. Allerdings beobachten wir, dass die Verschaltung (nicht die Einkapselung) zu einem deutlichen Einbruch der Ladungsträgerlebensdauer führt; der Grund hierfür ist unbekannt. Photolumineszenzbilder geben keinen Aufschluss über lokale Beeinträchtigungen z.B. durch Lötstellen o.ä. Vermutlich ist diese Verschlechterung eine Eigenheit des hier verwendeten Verschaltungsprozesses und kann nicht verallgemeinert werden, weswegen wir diesem Problem nicht weiter nachgegangen sind.

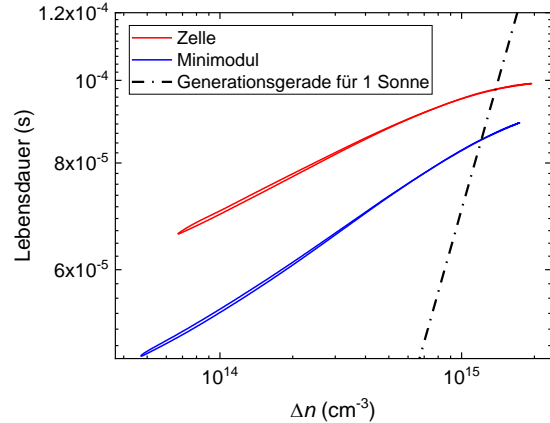
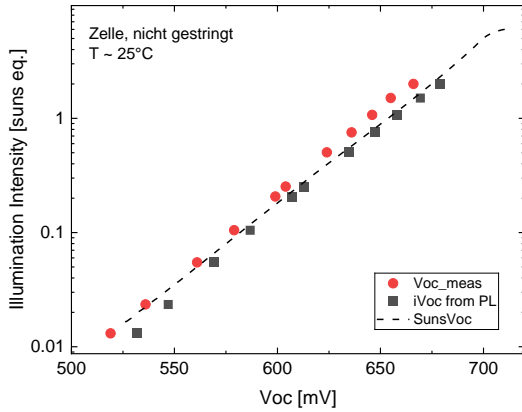


Abbildung 19 links: Vergleich der verschiedenen Bestimmungen der Offenklemmspannung in Abhängigkeit von der Beleuchtungsstärke, aufgetragen als Pseudo-Dunkelkennlinie. Rechts: Messung der effektiven Ladungsträgerlebensdauer in einer Solarzelle vor (rot) und nach (blau) Einbau in ein Minimodul.

Somit sind wir in der Lage, die im Modell verfolgten Ansätze zur analytischen Berechnung der Ladungsträgerinjektion mit Hilfe von einer unabhängigen Methode zu validieren. Das Ergebnis ist in Abbildung 20 aufbereitet. In diesem Versuch wurde die Ladungsträgergeneration G konstant bei 1 Sonnenäquivalent gehalten und der Arbeitspunkt des Minimoduls variiert. Offenklemmbedingungen sind bei der höchsten Spannung um 650 mV gegeben. Trotz der oben erwähnten Messdifferenzen erhält man an diesem Punkt eine recht gute Übereinstimmung in der extrahierten Ladungsträgerdichte um 10^{15} cm^{-3} zwischen allen betrachteten Berechnungsmethoden. Generell wird der Unterschied jedoch zwischen dem unabhängig bestimmten Δn durch modPL und den berechneten Werten umso größer, je weiter man von V_{oc} -Bedingungen abweicht.

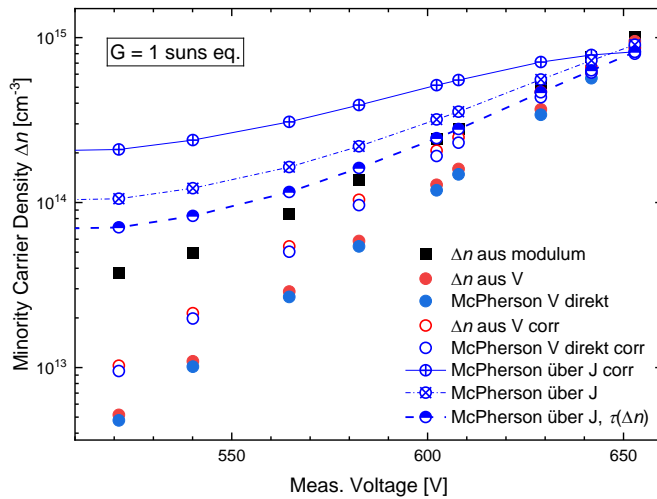


Abbildung 20: Verschiedene analytische Berechnungen der Ladungsträgerinjektion Δn (runde Symbole) im Vergleich zum mittels modPL gemessenen Δn (schwarze Rechtecke), aufgetragen über der gemessenen Spannung am Minimodul.

Auf die Unterschiede zwischen den Berechnungsmethoden soll hier nicht im Detail eingegangen, sondern nur einige wichtige Erkenntnisse herausgegriffen werden: Für eine möglichst genaue Berechnung der Injektion aus Strom- oder Spannungsmessungen am Modul ist es tatsächlich wichtig, möglichst viele Einflüsse mit einzubeziehen. Das bedeutet, dass eine grobe Kenntnis über die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit und die Größenordnung der Volumenlebensdauer nicht ausreicht, sondern man vielmehr die effektive Lebensdauer auch injektionsabhängig kennen sollte. Zudem zeigt sich, dass die Berechnung von Δn über

den Umweg einer Strommessung, aus der wiederum die Spannung bestimmt wird, tendenziell genauere Resultate liefert als die direkte Bestimmung aus einer Spannungsmessung. Insgesamt zeigt sich, dass Ungenauigkeiten in der Angabe von Δn um einen Faktor 2 schnell erreicht sind, und in den meisten Fällen noch deutlich größer sein können. Für ein Minimodul mit bekannten Solarzeleigenschaften können die für die Berechnung nötigen Details einigermaßen gut angenommen werden. Für den realen Einsatz an einem beliebigen Modul erscheint die Hürde aber hoch; ein Einsatz der Ertragssimulation durch ein Forschungsinstitut kann nur sinnvoll erfolgen, wenn viele Hintergrundinformationen durch Modulhersteller / EPCs zur Verfügung gestellt werden können. Alternativ müssen die Shareholder die Simulationen selbst durchführen.

3.2 Erster Übertrag der Modellierung auf existierende Felddaten

Degradationsversuche an Ga-dotierten PERC-Modulen im Feld fanden am Fraunhofer ISE ab dem Sommer 2023 statt und zogen sich bis Projektende hin. Daher wurde der von Forscher*innen des NREL entwickelte Code zur numerischen Modellierung von (BO-LID- und) LeTID-Zustandsänderungen zunächst angewandt, um das Verhalten Bor-dotierter Module während Klimakammerexperimente und eines Langzeitexperiments zu simulieren, weil diese Daten schon früher im Projekt zur Verfügung standen. Die Simulationsergebnisse wurden mit den Ergebnissen von Strom-Spannungs-Kennlinienmessungen an den untersuchten Modulen verglichen. Ziel der Untersuchungen war es unter anderem, den Stand der Wissenschaft bewerten zu können und mögliche Unsicherheiten und notwendige Verbesserungen zu identifizieren.

Im Folgenden sind beispielhaft die Ergebnisse von zwei multikristallinen, Bor-dotierten PERC-Modulen gezeigt, die von April 2019 bis August 2023 auf einem zweiachsigen Tracker in Freiburg exponiert waren. Die Rückseite eines der Module war thermisch isoliert, wodurch dieses Modul während des Experiments höhere Betriebstemperaturen erreichte. Abbildung 21 zeigt die gemessenen Temperaturverläufe sowie die gemessenen Modulspannungswerte. Während der Sommer wurden Temperaturen über 70°C erreicht, wobei das gedämmte Modul stets einige Grad wärmer war als das Gegenstück. Im rechten Graphen der Abbildung ist die bekannte Temperaturabhängigkeit der Spannung deutlich zu sehen.

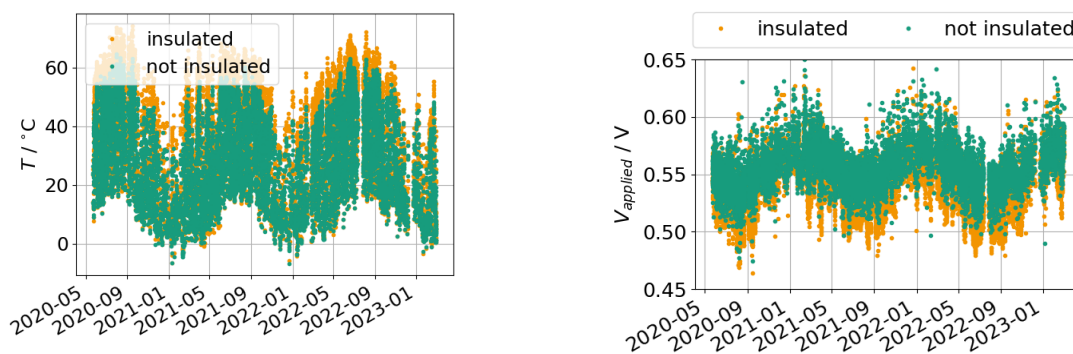


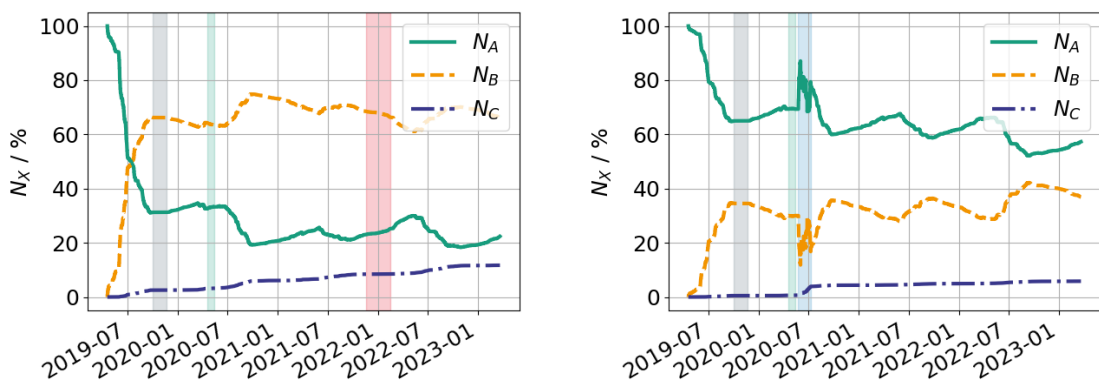
Abbildung 21: Temperaturverlauf (links) und gemessene Modulspannung (rechts) von zwei auf dem Dach des ISE installierten B-dotierten Modulen.

Beide Messgrößen beeinflussen direkt den LeTID-Verlauf. Erst bei erhöhten Temperaturen, wie in den Sommermonaten beobachtet, wird die Degradation getriggert. Dabei hängt die Schnelligkeit der Degradation sowohl von der Temperatur als auch von der Ladungsträgerinjektion, und somit der Modulspannung, ab.

Im Folgenden wurde das NREL-Modell mit diesen Daten gefüttert. Für die Berechnung der LeTID-Zustandsänderungen wurde für Degradation und Regeneration das in dem Tool hinterlegte Kinetik-Parameterset „Kwapil“ mit leicht reduziertem Frequenzfaktor (75 % des ursprünglichen Werts) verwendet. Für die temporäre Erholung wurden angepasste Werte

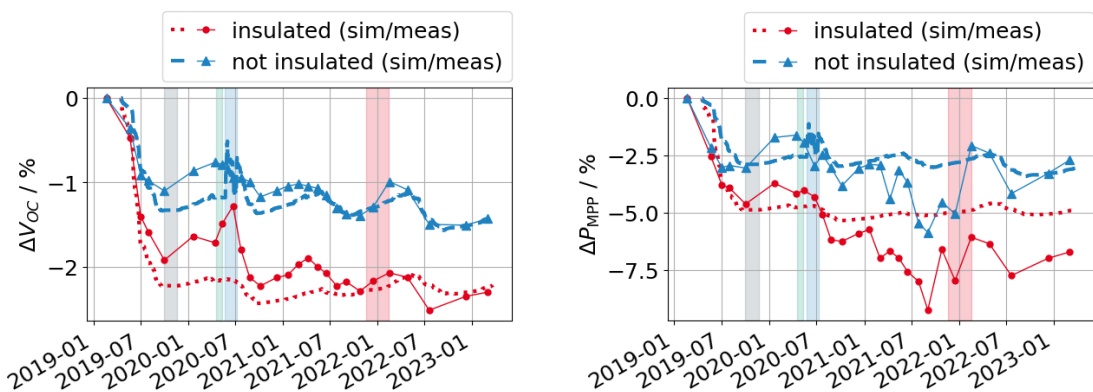
eingesetzt, die zuvor auf Basis eines Modulexperiments abgeschätzt worden waren und zu einer besseren Übereinstimmung der Simulation mit den gemessenen Daten führte als die in dem Tool hinterlegten Parameter ($E_A = -0.3315$ eV und $\nu \approx 2.18 \cdot 10^{-10} \text{ s}^{-1}$ bei $\Delta n \approx 2.5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$).

Es wurden Vereinfachungen in dem Modell festgestellt, die aus unserer Sicht Anpassungen des Codes notwendig machten. Insbesondere wird in dem Modell die Ladungsträgerlebensdauer τ als konstanter Wert für die gesamte IV-Kennlinie, unabhängig vom Injektionslevel, angenommen. Es ist jedoch bekannt, dass sich LeTID besonders stark bei niedrigem Injektionslevel auswirkt (z.B. $\Delta n \approx (10^{13} \dots 10^{14}) \text{ cm}^{-3}$). In einem Tutorial der Forscher*innen des NREL wird vorgeschlagen, τ auf Basis von Messwerten der Leerlaufspannung eines Moduls vor und nach LeTID Tests zu skalieren. Auf diese Weise kann τ in Abhängigkeit von der simulierten Verteilung der Defektzustände definiert und so für alle Zeitschritte einer Simulation berechnet werden. Die Skalierung von τ mit der Leerlaufspannung (höheres Δn) führt zu einer Unterschätzung der Auswirkung von LeTID auf die Leistung im MPP und weitere IV-Parameter. Für eine korrekte Beschreibung müsste die Ladungsträgerlebensdauer in Abhängigkeit vom Injektionslevel definiert werden. Für eine solche Definition sind weitere Untersuchungen notwendig. Als eine vorläufige Anpassung, um die Auswirkung von LeTID auf den MPP besser beschreiben zu können, wurden $\tau(V_{OC})$ und $\tau(V_{MPP})$ basierend auf Messwerten der Leerlaufspannung und der MPP-Spannung von Modulen definiert. Hierzu musste zunächst eine Serienwiderstandskorrektur der MPP-Spannung vorgenommen werden. Weiterhin wurden physikalische Input-Parameter, die in dem ursprünglichen Code als temperaturunabhängige Default-Werte hinterlegt waren, durch temperaturabhängige Werte (z.B. die Zustandsdichten im Leitungs- und Valenzband, N_C und N_V , die Bandlücke für Silizium E_G und die Elektronenmobilität μ) oder Messwerte von baugleichen Modulen (Dotierdichte N_A) ersetzt. Diese Werte wirken sich insbesondere auf das berechnete Injektionslevel und damit die Reaktionsraten für LeTID-Zustandsänderungen in der Simulation aus.



(a) Simulierte LeTID-Defektzustände des thermisch isolierten Moduls

(b) Simulierte LeTID-Defektzustände des thermisch nicht isolierten Moduls



(c) ΔV_{OC} simuliert und gemessen

(d) ΔP_{MPP} simuliert und gemessen

Abbildung 22: Simulationsergebnis für ein Langzeit-Outdoor-Experiment an Bor-dotierten mc-Si PERC Modulen auf einem Tracker in Freiburg. Simulierte LeTID-Defektzustände eines (a) thermisch isolierten

Moduls und (b) eines thermisch nicht isolierten Moduls; simulierte und gemessene relative Änderungen (c) der Leerlaufspannung und (d) der MPP-Leistung beider Module bei Standardtestbedingungen. Die farbigen Flächen markieren Zeiträume mit Abweichungen des Betriebspunkts vom Experiment: grau – Module nicht exponiert; grün: unbekannter Arbeitspunkt der Module durch fehlerhafte Gerätekommunikation; blau: Wechsel des Arbeitspunkt des nicht-isolierten Moduls zwischen MPP und Leerlauf (aufgrund eines technischen Fehlers); Rot: unbekannter Arbeitspunkt des isolierten Moduls.

In dem Modell werden Differentialgleichungen für die LeTID-Zustandsänderungen für jeden Zeitschritt gelöst. Als Temperaturwerte wurden in diesem Beispiel die gemessenen Modultemperaturwerte aus dem Experiment verwendet, das Injektionslevel wurde basierend auf der gemessenen Einstrahlung und Temperatur, sowie der berechneten Ladungsträgerlebensdauer berechnet. Die Verläufe der simulierten Anteile der LeTID-Defekte in den Zuständen A, B und C sind in Abbildung 22 (a) und (b) dargestellt. Aufgrund der höheren Zelltemperatur degradieren (A→B) im Fall des isolierten Moduls laut Simulation mehr als 60 % der LeTID-Defekte während des ersten Sommers. Bei dem nicht-isolierten Modul wird ein vergleichbar hoher Anteil an Defekten im Zustand B auch während 20 Jahren Exposition laut Simulation nicht erreicht (nicht gezeigt). Grund hierfür ist die simultan stattfindende temporäre Erholung (B→A), die bei niedrigen Temperaturen die dominierende Zustandsänderung ist. Ein Vergleich der relativen Änderungen von gemessenen I-V-Parametern aus Labor-Zwischenmessungen bei Standardtestbedingungen mit den simulierten Werten (Abbildung 22 (c) und (d)) zeigt eine relativ gute Übereinstimmung für ΔV_{OC} . Die resultierenden Leistungsverluste werden jedoch in der Simulation unterschätzt. Hierfür verantwortlich sind hauptsächlich zwei Gründe: ein Teil der gemessene Leistungsverluste war nicht durch LeTID sondern durch Serienwiderstandsverluste verursacht. Es wird angenommen, dass die tatsächlichen maximalen Leistungsverluste des thermisch isolierten Moduls durch LeTID ca. 7 % betrug. Die Serienwiderstandsverluste wirken sich nicht auf die Leerlaufspannung, jedoch auf die Leistung im MPP aus. Weiterhin wurden in der Simulation Mismatch-Effekte im Modul nicht berücksichtigt. Da LeTID sich auf verschiedene Zellen im Modul sehr unterschiedlich auswirkt, nehmen Unterschiede zwischen den Zellen mit zunehmender Degradation zu. Durch die Reihenschaltung von Zellen innerhalb eines Moduls wird der Strom durch den Kurzschlussstrom der Zellen mit den größten Verlusten begrenzt. Dadurch wirken sich Kurzschlussstromverluste im Modul in Realität deutlich stärker aus als in der Simulation angenommen.

Wie in Abschnitt 3.1 dargestellt, bestehen starke Unsicherheiten im Modell durch die Berechnung des Injektionslevels. Es wurden teils starke Unterschiede festgestellt, je nachdem, ob das Injektionslevel aus der gemessenen Modulspannung berechnet wurde oder ob ein Ansatz aus dem zur Verfügung gestellten Code verfolgt wurde, bei dem die Spannung zunächst berechnet wird. Selbst nach der dezidierten Untersuchung an Mini-Modulen (s. 3.1) konnte noch kein überzeugender Weg zur Injektionsbestimmung mit geringer Unsicherheit gefunden werden. Dies muss in zukünftigen Forschungsarbeiten angegangen werden.

3.3 Übertrag auf Felddaten von Ga-dotierten Modulen

Das im vorigen Abschnitt vorgestellte Modell wurde um die in AP 1 gewonnenen Werte für die kinetischen Parameter für LeTID in Ga-dotiertem Silizium ergänzt und getestet. Anschließend wurden reale Felddaten nachsimuliert:

Zwischen Juni 2023 und Mai 2025 waren mehrere Ga-dotierte PERC-Module der Projektpartner auf dem Testfeld des Fraunhofer ISE in Merdingen bei Freiburg ausgebracht. Die Kenndaten der Module wurden überwacht, gleichzeitig wurden die Umgebungsbedingungen, darunter insbesondere die Temperatur der Module, die Einstrahlleistung und das -spektrum mit hoher Zeitaufösung getrackt. In regelmäßigen Abständen wurden die Module abgebaut und ins Modultestlabor des ISE verfrachtet, wo die Modulkennlinien unter STC-Bedingungen bestimmt wurden. Diese Arbeiten werden ausführlich im Schlussbericht des Fraunhofer ISE behandelt.

Die UFR erhielt die Kennlinien- sowie die Klimadaten. Letztere wurden anschließend in das Modell eingespeist. Analog zum oben beschriebenen Vorgehen wurde der Verlauf der LeTID-

Degradation über die Zeit in Abhängigkeit von Temperatur und Injektion berechnet, und die Modulparameter extrahiert. Leider ließen sich viele Werte für Eingangsparameter, wie Basisdotierkonzentration, Solarzellendicke, initiale effektive Ladungsträgerlebensdauer in der Basis sowie Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeiten etc., nicht bestimmen, so dass Erfahrungs- bzw. physikalisch sinnvolle Werte angenommen werden mussten.

In Abbildung 23 wird beispielhaft die gemessene relative Abnahme der Modulleistung an zwei unterschiedlichen Modulen verglichen mit den simulierten Leistungsverlusten. Wegen der vielen Unbekannten ist eine genaue Übereinstimmung nicht zu erwarten, aber aus dem Vergleich lassen sich dennoch wichtige Rückschlüsse ziehen: Der größte Leistungseinbruch findet schon während des ersten Sommers statt und flacht danach ab, was im Modell tendenziell abgebildet ist. Auffällig ist, dass beide Module nach dem ersten Winterhalbjahr laut der Messung eine deutlich bessere Leistung aufweisen als nach dem Sommer. Dies könnte auf einen starken Einfluss durch die Temporäre Erholung zurückzuführen sein und zeigt die Wichtigkeit dieses Phänomens. Leider können die Messdaten diese Erklärung nicht bestätigen, da die Messung nach dem zweiten Winter im Juni erfolgte, also mitten im zweiten Sommer, wo eine eventuelle Erholung schon wieder durch die Redegradation zunichte gemacht worden war.

Wichtig wäre eine Bestätigung, weil die Simulation keine Temporäre Erholung vorhersagt, obwohl die Parameter eingepflegt worden waren, die nach dezidierten Untersuchungen dieses Phänomens an speziellen Proben unter kontrollierten Bedingungen im Labor gewonnen worden waren und die bislang beste Beschreibung bieten. Wie die genauere Analyse der Defektzustände in Abbildung 24 zeigt, sagt das Modell keine Rückverwandlung von N_B nach N_A bei den eingegebenen Klimadaten voraus. Die vorausgesagte leichte Verbesserung der Modulleistung im zweiten Sommer würde laut Modell schon den Beginn der Regeneration darstellen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Unsicherheiten bei der Bestimmung/Berechnung der Ladungsträgerinjektion im Modul unter Feldbedingungen derzeit der dominierende limitierende Faktor sind. Diese müssen zuerst beseitigt werden, bevor an eine Verfeinerung der Modellierung gedacht werden kann.

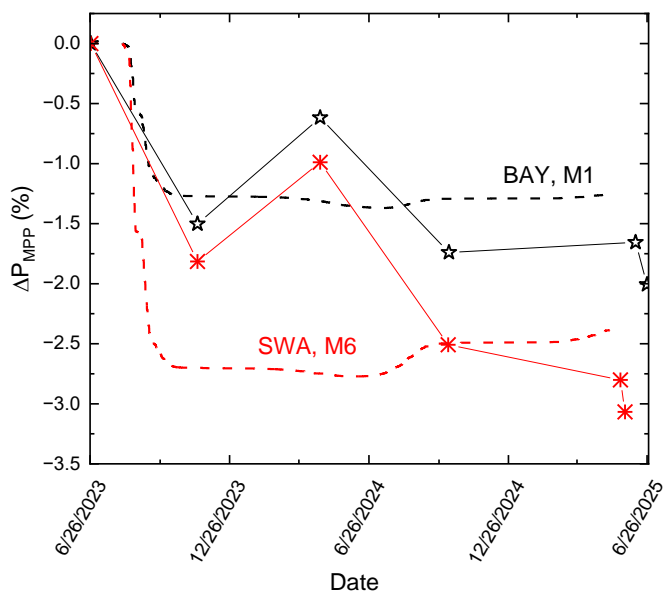


Abbildung 23: Gemessener (Symbole) und simulierter (gestrichelte Linien) Leistungsverlust zweier Module der Projektpartner.

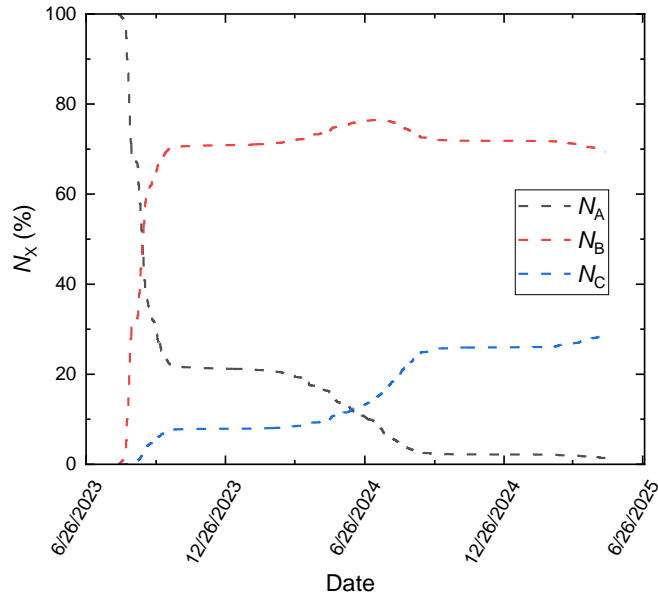


Abbildung 24: Simulierte LeTID-Defektzustände der Ga-dotierten PERC-Module unter Berücksichtigung der Klimadaten von Merdingen.

II.6 Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen

Teile der oben genannten Ergebnisse flossen in die folgenden Journal- und Konferenz-Veröffentlichungen ein:

F. Maischner, W. Kwapil, J.M. Greulich, Y. Jung, H. Höffler, P. Saint-Cast, M.C. Schubert, S. Rein, S.W. Glunz, "Process Influences on LeTID in Ga-Doped Silicon," *Sol. Mat. Sol. Cells*, **260**, 112451

dazu Vortrag bei der SiliconPV 2023 mit gleichem Thema

F. Maischner, J.M. Greulich, W. Kwapil, D. Ourinson, S.W. Glunz, S. Rein, "LeTID Mitigation Via an Adapted Firing Process in p-Type PERC Cells From Gallium-Doped Czochralski Silicon," *Sol. Mat. Sol. Cells*, **262**, 112529

T. Niewelt, F. Maischner, W. Kwapil, E. Khorani, S.L. Pain, Y. Jung, E.C.B. Hopkins, M. Frosch, P.P. Altermatt, H. Guo, Y.C. Wang, N.E. Grant, J.D. Murphy, "Stability of Industrial Gallium-Doped Czochralski Silicon PERC Cells and Wafers," *Sol. Mat. Sol. Cells*, **266**, 112645

dazu Vortrag bei der SiliconPV 2023 mit gleichem Thema

F. Thome, C. Yilmaz, W. Kwapil, F. Schindler, M.C. Schubert, "Why Is Gallium-Doped Silicon (Sometimes) Stable? Kinetics of Light and Elevated Temperature Induced Degradation," *Sol. Mat. Sol. Cells*, **275**, 112986

dazu Vortrag bei der SiliconPV 2024 mit gleichem Thema

F. Thome, P. Meßmer, S. Mack, E. Schnabel, F. Schindler, W. Kwapil, M.C. Schubert, "UV-Induced Degradation of Industrial PERC, TOPCon, and HJT Solar Cells: The Next Big Reliability Challenge?" *Solar RRL* **8**, 2400628

F. Thome, P. Meßmer, W. Kwapil, F. Schindler, M.C. Schubert, "(UV)-Light Induced Degradation in PERC, TOPCon and HJT Solar Cells," Vortrag bei der IEEE-PVSC 2024

F. Thome, E. Garashli, W. Kwapil, F. Schindler, M.C. Schubert, "Light and Elevated Temperature Induced Degradation in Gallium-Doped Silicon: A Complete Parametric Description," *Sol. Mat. Sol. Cells*, **293**, 113854

dazu Vortrag bei der SiliconPV 2025 mit gleichem Thema

W. Kwapil, J. Schön, B. Hammann, F. Thome, S.W. Glunz, "Understanding Light-Soaking Effects in Silicon Solar Cells by Considering Charge-Carrier Enhanced Atomic Hydrogen Release," *Prog. Photovoltaics*, 2025, im Review

dazu Vortrag bei der EU-PVSEC 2025 mit gleichem Thema

Referenzen

- [1] W. Kwapil, J. Schon, T. Niewelt, and M. C. Schubert, "Temporary Recovery of the Defect Responsible for Light- and Elevated Temperature-Induced Degradation: Insights Into the Physical Mechanisms Behind LeTID," *IEEE J. Photovoltaics*, vol. 10, no. 6, pp. 1591–1603, 2020.
- [2] F. Kersten, F. Fertig, K. Petter, B. Klöter, E. Herzog, M. B. Strobel, J. Heitmann, and J. W. Müller, "System performance loss due to LeTID," *Energy Procedia*, vol. 124, pp. 540–546, 2017.
- [3] I. L. Repins, D. C. Jordan, M. Woodhouse, M. Theristis, J. S. Stein, H. P. Seigneur, D. J. Colvin, J. F. Karas, A. N. McPherson, and C. Deline, "Long-term impact of light- and elevated temperature-induced degradation on photovoltaic arrays," *MRS Bulletin*, vol. 48, no. 6, pp. 589–601, 2023.
- [4] A. N. McPherson, J. F. Karas, D. L. Young, and I. L. Repins, "Excess carrier concentration in silicon devices and wafers: How bulk properties are expected to accelerate light and elevated temperature degradation," *MRS Advances*, vol. 7, no. 21, pp. 438–443, 2022.
- [5] Y. Acker, J. Simon, and A. Herguth, "Formation Dynamics of BH and GaH-Pairs in Crystalline Silicon During Dark Annealing," *Phys. Status Solidi A*, vol. 219, no. 17, p. 2200142, 2022.
- [6] J. Coutinho, D. Gomes, V. J. B. Torres, T. O. Abdul Fattah, V. P. Markevich, and A. R. Peaker, "Theory of reactions between hydrogen and group-III acceptors in silicon," *Phys. Rev. B*, vol. 108, no. 1, 2023.
- [7] B. Hammann, P. Vieira Rodrigues, N. Aßmann, W. Kwapil, F. Schindler, M. C. Schubert, and S. W. Glunz, "Deciphering the Role of Hydrogen in the Degradation of Silicon Solar Cells under Light and Elevated Temperature," *Sol. RRL*, vol. 8, no. 20, 2024.
- [8] C. Herring, N. M. Johnson, and C. G. van de Walle, "Energy levels of isolated interstitial hydrogen in silicon," *Physical review. B, Condensed matter*, vol. 64, no. 12, 2001.