

# PHYSIK UND BASIS TECHNOLOGIEN VON DÜNNFILM- SOLARZELLEN AUS KRISTALLINEM SILIZIUM AUF GLASSUBSTRATEN

Abschlußbericht zum BMBF Projekt 0329634

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung,  
Heisenbergstr. 1, 70569 Stuttgart

Laufzeit: 01.01.95 - 31.3.98

Projektleitung:

Prof. Dr. Jürgen H. Werner  
und  
Dr. Ralf B. Bergmann

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Forschung und Technologie unter dem Förderkennzeichen 0329634 gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

Stuttgart, im Oktober 1998

## Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN	2. Berichtsart Abschlußbericht
3a. Titel des Berichts Physik und Basistechnologien von Dünnschicht-Solarzellen aus kristallinem Silizium auf Glassubstraten	
3b. Titel der Publikation	
4a. Autoren des Berichts (Name, Vorname(n)) Bergmann, Dr. Ralf B.	5. Abschlußdatum des Vorhabens 31. 3. 1998
4b. Autoren der Publikation (Name, Vorname(n))	6. Veröffentlichungsdatum
	7. Form der Publikation
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) Max-Planck-Institut für Festkörperforschung Heisenbergstr. 1 70569 Stuttgart  in Zusammenarbeit mit: Institut für Physikalische Elektronik Universität Stuttgart Pfaffenwaldring 47 70569 Stuttgart	9. Ber.Nr. Durchführende Institution
	10. Förderkennzeichen *) 0329634
	11a. Seitenzahl Bericht 109
	11b. Seitenzahl Publikation
13. Fördernde Institution (Name, Adresse)  Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie (BMBF)  53170 Bonn	12. Literaturangaben 110
	14. Tabellen 13
	15. Abbildungen 69
16. Zusätzliche Angaben	
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum)	
18. Kurzfassung Zur Realisierung von Dünnschicht-Solarzellen auf Glas wurden folgende Technologien untersucht: i) Entwicklung hochtemperaturbeständiger Gläser. ii) Die Abscheidung grobkristalliner Si-Schichten auf Glas erfordert die Herstellung von Saat- und Absorberschichten. Laserkristallisation mittels Kupferdampf-Laser ermöglicht die Herstellung von Saatschichten mit Kristallitgrößen oberhalb 10 µm, geringer Defektdichte innerhalb der Kristallite und hohem Flächendurchsatz und ist daher anderen Kristallisationstechniken wie der Festphasenkristallisation überlegen. Ionen-assistierte Deposition ermöglicht die epitaktische Abscheidung von Absorberschichten auf vorbekeimten Gläsern bei Temperaturen oberhalb von ca. 525°C mit einer Rate von 0.3 µm/min. Das Verfahren ist damit bei niedrigen Temperaturen deutlich schneller als die Flüssigphasen- und die Gasphasenepitaxie. iii) Effiziente Lichtfallen können durch V-förmige oder pyramidale Texturen von Glasoberflächen erzeugt werden. In 4 µm dünnen, kristallinen Si-Schichten auf texturierten Glasoberflächen läßt sich so eine Absorption realisieren, die einer Kurzschlußstromdichte von ca. 40 mA/cm <sup>2</sup> entspricht. iv) Die Passivierung elektronischer Defekte an Korngrenzen erfolgt besonders effizient mit Hilfe der Heißdrahtpassivierung, die eine Erhöhung der Minoritätsträgerdiffusionslänge um bis zu 100% ermöglicht. v) Die Entwicklung von Heteroemittern ermöglicht die Herstellung von pn-Übergängen bei Temperaturen unterhalb von 200°C. Erste Solarzellen auf Si-Wafern erreichen Wirkungsgrade von nahezu 13%. vi) Die optische und elektrische Charakterisierung von Dünnschichtstrukturen und vii) die Modellierung des elektronischen Transports in Dünnschicht-Solarzellen wurde mit Hilfe des Computerprogramms IQE-1D realisiert.	
19. Schlagwörter Kristallines Silizium; Glas; Solarzellen auf Glas; dünne Schichten; Laserkristallisation; Epitaxie, Korngrenzen; Lichtfallen; elektrische Charakterisierung dünner, kristalliner Silizium-Schichten	
20. Verlag	21. Preis

\*) Auf das Förderkennzeichen des BMBF soll auch in der Veröffentlichung hingewiesen werden.

## Document Control Sheet

1. ISBN or ISSN	2. Type of Report	
3a. Report Title Physics and Technologies for Thin Film Solar Cells from Crystalline Silicon on Glass Substrates		
3b. Title of Publication		
4a. Author(s) of the Report (Family Name, First Name(s)) Bergmann, Dr. Ralf B.	5. End of Project 31. 3. 1998	
	6. Publication Date	
4b. Author(s) of the Publication (Family Name, First Name(s))	7. Form of Publication	
	9. Originator's Report No.	
8. Performing Organization(s) (Name, Address) Max-Planck-Institut für Festkörperforschung Heisenbergstr. 1 70569 Stuttgart  in collaboration with Institut für Physikalische Elektronik Universität Stuttgart Pfaffenwaldring 47 70569 Stuttgart	10. Reference No. 0329634	
	11a. No. of Pages Report 109	
	11b. No. of Pages Publication	
	12. No. of References 110	
13. Sponsoring Agency (Name, Address)  Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie (BMBF)  53170 Bonn	14. No. of Tables 13	
	15. No. of Figures 69	
	16. Supplementary Notes	
17. Presented at (Title, Place, Date)		
18. Abstract In order to realize crystalline Si thin film solar cells on glass substrates we investigate of the following techniques: i) Development of a high-temperature resistant glass substrate. ii) Deposition of large-grained Si-films on glass by formation of seed and absorber films. Laser crystallization using a copper vapor laser enables the formation of seed layers with crystallites exceeding 10 µm in size, low intra-grain defect density and high throughput. This technique is therefore superior to other crystallization techniques such as e.g. solid phase crystallization. Ion-assisted Deposition enables epitaxy of absorber films on seeded glass at temperatures above approx. 525°C with a Rate of 0.3 µm/min. This technique is therefore, at low temperatures, superior to other techniques such as liquid phase or vapor phase epitaxy. lii) Efficient light trapping is obtained by a v-shaped or pyramidal texturing of the glass superstrate. Using 4 µm thin, crystalline Si films on textured glass, an optical absorption equivalent to a short circuit current density 40 mA/cm <sup>2</sup> may be realized. Iv) Passivation of electrically active defects at grain boundaries is accomplished very effectively via hot-wire hydrogen passivation. Minority carrier diffusion lengths can be enhanced up to 100%. v) Heteroemitter structures allow one to fabricate pn-junctions at temperatures below 200°C. First solar cells on Si-wafers achieve conversion efficiencies close to 13%. vi) Optical and electronic characterization of thin film structures and vii) modeling of the electronic transport in thin film solar cells is realized using the newly developed computer program IQE-1D.		
19. Keywords crystalline silicon; glass; solar cells on glass, thin films; laser crystallization; epitaxy; grain boundaries; light trapping; electrical characterization of thin, crystalline Si films		
20. Publisher	21. Price	

Inhalt:

<b>1. AUFGABENSTELLUNG .....</b>	<b>2</b>
<b>2. ERGEBNISSE .....</b>	<b>4</b>
<b>2.1. Glassubstrate für die Photovoltaik.....</b>	<b>4</b>
2.1.1. Entwicklung eines hochtemperaturbeständigen Glassubstrates .....	7
2.1.2. Dünnschichttransistoren auf Hochtemperaturglas .....	9
<b>2.2. Saatschichten.....</b>	<b>12</b>
2.2.1. Festphasenkristallisation .....	12
2.2.2. Laserkristallisation.....	18
2.2.3. Induzierte Kristallisation.....	23
2.2.4. Zonenschmelzkristallisation.....	27
<b>2.3. Absorberschichten .....</b>	<b>34</b>
2.3.1. Methoden zur Herstellung kristalliner Si-Absorberschichten .....	35
2.3.1.1. Thermische Gasphasenabscheidung von kristallinem Si.....	35
2.3.1.2. Testsolarzellenstrukturen auf Hochtemperaturglas .....	39
2.3.1.3. Niedertemperaturepitaxie-Verfahren .....	44
2.3.2. Vergleich der Si-Abscheidung aus der Lösung und der Gasphase.....	47
2.3.3. Ionen-assistierte Deposition.....	57
2.3.3.1. Testsolarzellenstrukturen zur Optimierung der Niedertemperaturdeposition .....	66
<b>2.4. Passivierung von Korngrenzen.....</b>	<b>71</b>
<b>2.5. Oberflächenpassivierung .....</b>	<b>72</b>
<b>2.6. Niedertemperaturemitter .....</b>	<b>74</b>
<b>2.7. Lichtfallen .....</b>	<b>77</b>
<b>2.8. <math>\psi</math>-Prozeß .....</b>	<b>81</b>
<b>2.9. Elektrische und optische Charakterisierungsmethoden.....</b>	<b>84</b>
2.9.1. Optische Eigenschaften polykristalliner Siliziumschichten auf Glassubstrat.....	84
2.9.2. Elektrische Eigenschaften polykristalliner Siliziumschichten auf Glassubstrat .....	85
<b>2.10. Modellierung und Solarzellendesign.....</b>	<b>87</b>
2.10.1 Simulation von Silizium-Solarzellen auf Glassubstraten .....	87
2.10.2 Einfluß von Korngrenzen auf das elektrische Potential von sperrenden Übergängen.....	92
2.10.3. Reziprozität zwischen Ladungsträgersammlung und -injektion in Solarzellen .....	93
<b>3. ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>95</b>
<b>4. VERÖFFENTLICHUNGEN IM RAHMEN DES PROJEKTS.....</b>	<b>98</b>
4.1. Konferenzbeiträge und Veröffentlichungen in wissenschaftlichen Zeitschriften .....	98
4.2. Doktorarbeiten .....	102
4.3. Habilitationsschrift.....	102
<b>5. PATENTE UND NICHT ÖFFENTLICHE PROJEKTBERICHTE .....</b>	<b>102</b>
<b>6. LITERATURVERZEICHNIS .....</b>	<b>103</b>

## 1. Aufgabenstellung

Im Projekt „Physik und Basistechnologien von Dünnschicht-Solarzellen aus kristallinem Silizium auf Glassubstraten“ wurden die physikalischen Grundlagen und die Technologien zur Herstellung und Charakterisierung von kristallinen Si-Dünnschicht-Solarzellen wissenschaftlich untersucht. Der wissenschaftliche und technologische Stand der Forschung an kristallinen Dünnschicht-Solarzellen vor Projektbeginn wurde im Rahmen der Abfassung von Übersichtsartikeln auf nationaler Ebene, siehe Ref. [Berg94], und auf internationaler Ebene, siehe Ref. [Wer94], erarbeitet. Die Situation bei Projektbeginn war durch eine große Vielfalt von Depositions- und Zellherstellungsverfahren gekennzeichnet und legte es daher nahe, eine relativ breite Palette von Technologien zu untersuchen. Erst der Vergleich verschiedener Technologien ermöglicht es, physikalisch fundierte Kriterien zur Technologiebewertung zu entwickeln.

Effiziente Dünnschicht-Solarzellen auf Glas erfordern das fundamentale Verständnis und die technologische Beherrschung folgender Schritte: i) das Abscheiden grobkristalliner Filme auf Glas, ii) den Einbau von Lichtfallen zur Erhöhung der Absorption, iii) die Passivierung elektronischer Defekte an Korngrenzen, iv) Entwicklung von Nieder-temperaturverfahren für pn-Übergang und Oberflächenpassivierung, v) Entwicklung der optischen und elektrischen Charakterisierung von Dünnschichtstrukturen und vi) die Modellierung des elektronischen Transports in Dünnschicht-Solarzellen. Die Lösung dieser umfassenden Aufgabe für Grundlagenforschung und Technologie wurde durch Vergabe einer Reihe von Unteraufträgen an verschiedene Institute und Firmen bearbeitet. Tabelle 1 zeigt die im Rahmen von Unteraufträgen am Projekt beteiligten Firmen und Institutionen.

Neben diesen Unteraufträgen war die Zusammenarbeit mit dem *Institut für Werkstoffwissenschaften VII* (Mikrocharakterisierung) an der Universität Erlangen-Nürnberg für das Projekt von entscheidender Bedeutung. Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen und ortsaufgelöster Messungen mit Hilfe elektronenstrahlinduzierter Ströme (electron beam induced current, E-BIC) erlaubten wichtige Aufschlüsse über die Mikrostruktur der untersuchten Si-Schichten auf Glas. Am *Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme (ISE)* in Freiburg konnten Versuche zur Zonenschmelzrekristallisation von Si-Schichten auf dem im Rahmen des Projektes entwickelten Hochtemperaturglas durchgeführt werden. Das *Labor für Bildschirmtechnik (Lfb)* der Universität Stuttgart ermöglichte zum Test der Eignung des Hochtemperaturglases für Displayanwendungen die Herstellung von Dünnschichttransistoren auf Hochtemperaturglas. Am *Institut für Neue Materialien (INM)* in

Saarbrücken wurden Sol-Gel Beschichtungen zur Texturierung von Glasoberflächen ausgeführt und am *Institut für Mikroelektronik in Stuttgart (IMS)* wurden Si-Schichten mittels Hochtemperatur-Gasphasenabscheidung (CVD) deponiert. Im Zentralbereich Forschung und Entwicklung der *Robert Bosch GmbH* in Gerlingen wurden poröse Si-Schichten für den in Kapitel 2.8 beschriebenen  $\psi$ -Prozeß hergestellt.

**Tabelle 1:** Unterauftragnehmer des Projektes „*Physik und Basistechnologien von Dünnschicht-Solarzellen aus kristallinem Silizium auf Glassubstraten*“

<b>Nr.</b>	<b>Institution</b>	<b>Ort</b>	<b>Aufgabe</b>	<b>Laufzeit</b>
I	GEC Alstom	Stafford (England)	Herstellung von auf Si angepaßten Glassubstraten	1. 1. 1995 -31.12. 1995, 1. 11. 1996 -31. 12. 1997
II	Zentrum für Solar- energie und Wasser- stoff-Forschung (ZSW)	Stuttgart	Aufdampfen von Siliziden als Nukleationsschichten	1. 1. 1995 -31. 12. 1996
III	Firma ANTEC	Kelkheim	Absorberschichten aus der Ionenstrahltechnik	1. 1. 1995 -31. 12. 1997
IV	Daimler Benz Forschungszentrum	Frankfurt	Nukleationsschichten aus der Gasphase	1. 5. 1995 -30. 6. 1996
V	Institut für Kristall- züchtung (IKZ)	Berlin	Flüssigphasenepitaxie mit der Temperaturdifferenzmethode	1. 4. 1996 -31. 3. 1997
VI	Physikalisches Institut Universität Bayreuth	Bayreuth	Simulation von Korngrenzen in polykristallinen Siliziumzellen	1. 1. 1995- 31.12. 1997
VII	Institut für Physika- lische Elektronik (IPE), Universität Stuttgart	Stuttgart	Niedertemperaturemitter und Abscheidung von amorphen Si- Schichten zur Kristallisation	1. 11. 1996 -31. 12. 1997

## 2. Ergebnisse

### 2.1. Glassubstrate für die Photovoltaik

Technische Gläser werden für eine breite Palette unterschiedlichster Anwendungen hergestellt, siehe z. B. Ref. [Pfa96]. Die Entwicklung von Gläsern als Substratmaterial für elektronische Dünnschichtbauelemente ist in den letzten Jahren vor allem durch die wachsenden Qualitätsanforderungen an Aktiv-Matrix-Flüssigkristall-Displays (AMLCDs) angetrieben worden [Lap94, Mof97]. Bei Dünnschichtsolarzellen erlaubt die Anwendung von strukturiertem Glas eine besonders effektive Absorption des Lichtes in sehr dünnen, kristallinen Si-Schichten [Bre97]. In Bezug auf die Anwendung als Trägermaterial für Dünnschichtsolarzellen sind folgende Parameter von besonderer Bedeutung:

(i) *Temperaturbeständigkeit*: Dünnschichtsolarzellenprozesse auf Glas müssen bei Temperaturen von maximal 550 bis 600°C durchgeführt werden, während konventionelle Si-Prozesse wie Oxidation oder Diffusion Temperaturen von 800 bis ca. 1000°C benötigen. Um eine nennenswerte Verformung von Glassubstraten zu vermeiden, muß die maximale Prozeßtemperatur unterhalb der Transformationstemperatur des Glases bleiben.

(ii) *Chemische Zusammensetzung*: Bestandteile des Glases, wie z. B. Natrium oder Kalium, oder Restverunreinigungen, wie z. B. Fe aus der SiO<sub>2</sub>-Beladung der Glasschmelze, können in die photovoltaisch aktive Si-Schicht diffundieren und deren Eigenschaften, z. B. durch Verringerung der Minoritätsträgerlebensdauer oder durch Anlagerung an Korngrenzen, beeinträchtigen. In vielen Fällen wird eine Vorbeschichtung des Substratglases mit einer Diffusionsbarriere erforderlich sein, die auf die chemische Zusammensetzung des Glases abgestimmt ist [Feh97].

(iii) *Thermische Expansion*: Die thermische Expansion des Glases muß möglichst genau an die von kristallinem Si angepaßt sein, um das Abplatzen von Si-Schichten oder die Bildung von Rissen in der Si-Schicht zu vermeiden. Im Temperaturbereich von 20 bis 600°C variiert der thermische Expansionskoeffizient  $\alpha_{\text{Si}}$  von Si in einem Bereich von  $2,6 \times 10^{-6}/\text{K} \leq \alpha_{\text{Si}} \leq 4,2 \times 10^{-6}/\text{K}$  [EMIS88].

(iv) *Preis*: Die Kosten des Glassubstrates müssen sich in der Größenordnung von maximal ca. 50 DM/m<sup>2</sup> bewegen, damit bei einem Modulwirkungsgrad von 10% und einem Kostenanteil des Substrates von 50% ein Modulpreis von 1 DM/W<sub>p</sub> möglich ist.

Für den Zusammenhang dieser Arbeit erweist sich die Klassifizierung von Gläsern anhand ihrer Temperaturstabilität als zweckmäßig:

( $\alpha$ ) Niedertemperaturbeständige Gläser: Großflächig und billig läßt sich Natron-Kalk-Glas (Fensterglas) mit Hilfe des Floatprozesses herstellen [Pfa96]. Diese Gläser haben einen oberen Kühlpunkt  $T_{\text{anneal}} \approx 554^\circ\text{C}$  und sind auf einer horizontalen Unterlage kurzzeitig bis  $550^\circ\text{C}$  hinreichend beständig.

Seit kurzem wird auch Borosilikatglas im Floatglasverfahren hergestellt. Die Transformationstemperatur dieses Glases liegt bei  $585^\circ\text{C}$  [Scho97]. Der industrielle Standard für Display-Gläser ist derzeit das Aluminosilikatglas 1737F der Firma Corning mit einem unteren Kühlpunkt von  $T_{\text{strain}} = 666^\circ\text{C}$  und einem oberen Kühlpunkt von  $T_{\text{anneal}} = 721^\circ\text{C}$  [Cor94].

( $\beta$ ) Hochtemperaturbeständige Gläser: Sehr dünne Si-Schichten ( $< 100$  nm) lassen sich auf Quarzglas abscheiden, obwohl der thermische Ausdehnungskoeffizient von Quarzglas fast eine Größenordnung geringer ist als der von kristallinem Si. Quarzglas ist mit  $T_{\text{strain}} = 1075^\circ\text{C}$  kompatibel mit konventioneller Si-Technologie und ist mit geringen Verunreinigungs-konzentrationen herstellbar. Quarzglas ist jedoch für photovoltaische Anwendungen zu teuer, großflächig nicht verfügbar und ist ungeeignet für Si-Schichtdicken im Mikrometer-Bereich. Die Firma Corning entwickelte in den achtziger Jahren ein Glassubstrat mit einem  $T_{\text{strain}} = 799^\circ\text{C}$ , das bis zu einer Temperatur von  $800^\circ\text{C}$  für Displayprozesse anwendbar ist [Tro86], aber nicht kommerzialisiert wurde.

Eine Übersicht über Glassubstrate für Displayanwendungen und deren Eigenschaften gibt z. B. Ref. [Feh97], Tabelle 2 faßt die für photovoltaische Anwendungen relevanten Eigenschaften von Gläsern zusammen. Mit Ausnahme von Natron-Kalk-Gläsern und Quarzglas stimmt der thermische Ausdehnungskoeffizient aller angegebenen Gläser gut mit Si überein. Aufgrund des passenden thermischen Ausdehnungskoeffizienten und des akzeptablen Preises erscheint das Borofloat-Glas von Schott als geeignetes Substratmaterial für kristalline Dünnschichtsolarzellen, während sich das Corning Glas 1737 als industrieller Standard für Display-Gläser etabliert hat. Das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Glas NK4303 läßt sich, lt. Angaben der Firma GEC, bei einer Produktionskapazität von mindestens  $0.1 \text{ km}^2/\text{Jahr}$  zu Kosten unterhalb von ca.  $20 \text{ DM}/\text{m}^2$  herstellen [Dar98].



**Tabelle 2:** Eigenschaften von Gläsern in bezug auf photovoltaische oder Display-Anwendungen. Thermischer Expansionskoeffizient  $\alpha$ , falls nicht anders angegeben, im Temperaturbereich 20 ... 600°C. Thermische Expansion von Si:  $\alpha_{Si} = 2.6 \dots 4.2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{K}$  bei 20 ... 600°C. Gute Übereinstimmung von Expansionskoeffizienten  $\alpha$  mit Si durch Schattierung hervorgehoben.  $T_{\text{strain}}$  = unterer Kühlpunkt (Viskosität des Glases =  $10^{14.9}$  dPas),  $T_{\text{anneal}}$  = oberer Kühlpunkt (Viskosität =  $10^{13.3}$  dPas),  $T_{\text{soft}}$  = Erweichungstemperatur (Viskosität =  $10^{11.5}$  dPas).

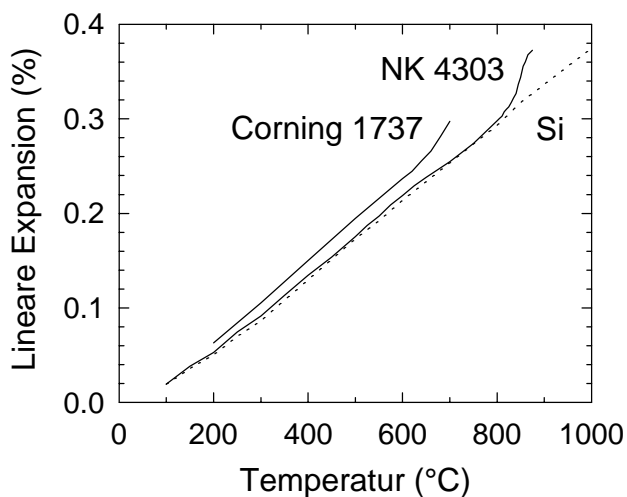
Glastyp	Hersteller	Bezeichnung (Hersteller)	$\alpha$ ( $10^{-6}/^{\circ}\text{K}$ )	$T_{\text{strain}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_{\text{anneal}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_{\text{soft}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Bestandteile nach Herstellerangaben (wt %)	Preis (DM/m <sup>2</sup> )	Referenz
Natron-Kalk	Schott	Durax	9.0	530*		720	71% SiO <sub>2</sub> , 15% Na <sub>2</sub> O, 13-16% CaO+MgO, <2% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	≈ 5 §	Sch81
Borosilikat	Asai	AS	8.1	511	554	740			Feh97
	Schott	Tempax (=Borofloat 33)	3.3 (.. 300°C)	525*			81% SiO <sub>2</sub> , 13% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 4% Na <sub>2</sub> O / K <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 2% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Sch81
Borosilikat (aus Floatprozeß)	Schott	Borofloat 33	3.3 (.. 300°C)	530*	560	815	SiO <sub>2</sub> , B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ... (keine Herstellerangaben)	≈ 50 §	Sch97
		Borofloat AF 37	3.7	708*	726	919			
		Borofloat 40	4.0	585*	609	845			
Erdalkali-Alumo-Borosilikat	Hoya	NA35	3.7 (.. 300°C)	650	700	950	SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ... (keine Herstellerangaben)		Feh97
Erdalkali-Boro-Alumosilikat	Corning	1737	3.8	666	721	975	58.8% SiO <sub>2</sub> , 15.5% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 8.84% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 5.45% CaO, 1.86% SrO, 9.39% BaO	≈ 80 - 90 #	Mof97 Cor94a
Erdalkali-Alumosilikat	Corning	1729	3.5	799	855	1107		nicht kommerziell	Feh97
Silikat	GEC/MPI	NK4303	3.9 (.. 800°C)	785	822	874	siehe Patent Ref.[Dar96]	10 - 16 <sup>§</sup>	Dar98
Quarzglas	Heraeus	Herasil	0.5	1075	1180	1730	SiO <sub>2</sub>		Her94

\* Transformationstemperatur, § unverbindliche Information der Firma Schott bei Abnahme von 1 km<sup>2</sup> Glas (Juli 1997), # Information der Firma Corning bei Abnahme von 0.01 - 1 km<sup>2</sup> Glas mit 0.7 - 1.1 mm Dicke (Okt 1997), § bei einem Produktionsvolumen von 0.1 km<sup>2</sup>/Jahr für Gerätebeschaffungskosten, Rohstoffe für die Glasschmelze, Unterhaltskosten, Overhead und Abschreibungskosten. Kosten zur Errichtung von Gebäuden und Geräten nicht einbezogen, Details siehe Ref. [Dar98].

### 2.1.1. Entwicklung eines hochtemperaturbeständigen Glassubstrates

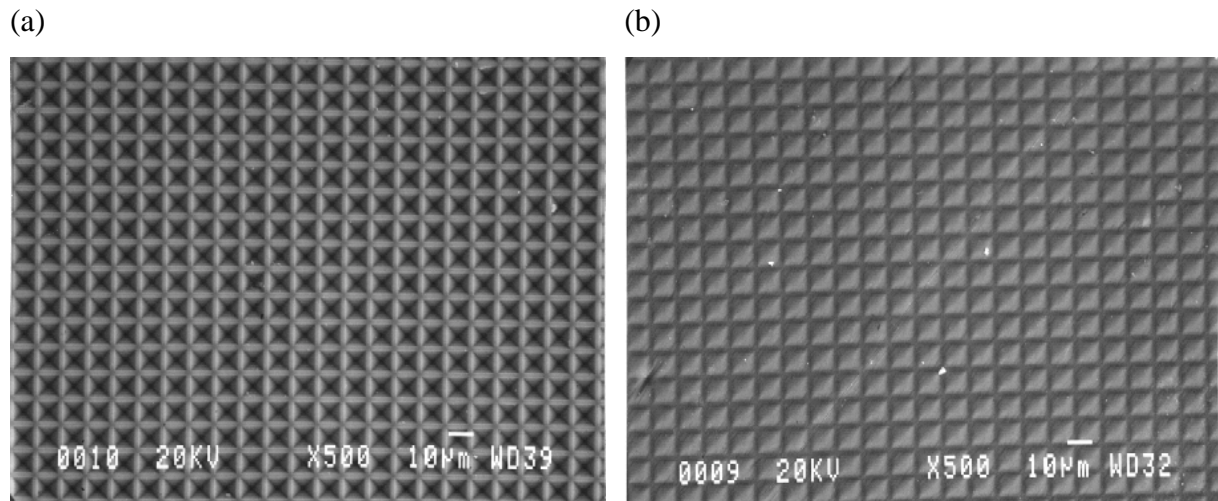
Die niedrige Transformationstemperatur  $T_g < 670^\circ\text{C}$  von kommerziell erhältlichen Gläsern begrenzt die Korngröße und die Abscheiderate bei der Deposition von kristallinem Si. Außerdem beruht die konventionelle Bauelementprozessierung von Si auf Prozeßschritten wie Oxidation und Diffusion, die Temperaturen im Bereich von  $800$  bis  $1100^\circ\text{C}$  benötigen [Sze88]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher in Zusammenarbeit mit der britischen Firma GEC ein neues, hochtemperaturbeständiges Silikatglas für Halbleiteranwendungen entwickelt [Berg97e]. Dieses Glas hat eine Transformationstemperatur von  $T_g = 822^\circ\text{C}$  und ist in seiner thermischen Expansion an kristallines Si angepaßt [Dar96]. Durch seine hohe Transformationstemperatur ermöglicht dieses Glas erstmals die Anwendung konventioneller Si-Technologie auf Si-Schichten auf Glas im Temperaturbereich von  $800$  bis  $1000^\circ\text{C}$ .

Abbildung 1 zeigt die thermische Expansion des hochtemperaturbeständigen Glases mit der Laborbezeichnung NK4303 im Vergleich zu kristallinem Si. Die Zusammensetzung und die Herstellung des Glases werden in Ref. [Dar96] beschrieben. Bis zur Transformationstemperatur von  $T_g = 822^\circ\text{C}$  ist die thermische Expansion sehr gut an die von polykristallinem Si angepaßt. Versuche zur Abscheidung von Si aus  $\text{SiCl}_3\text{H}$  zeigen überdies, daß das Glas ca. 30 min lang Temperaturen um  $1000^\circ\text{C}$  standhält und in Zonenschmelzprozessen kurzzeitig und lokal bis zum Schmelzpunkt von Si erhitzt werden kann (siehe Abschnitt 2.2.4). Unser Glas übertrifft daher in seiner Temperaturstabilität bei weitem das derzeit beste, kommerziell erhältliche Substratglas Corning 1737 mit einer Transformationstemperatur von  $T_g = 666^\circ\text{C}$  [Cor94].



**Abbildung 1:** Thermische Expansion des Hochtemperaturglases NK 4303 im Vergleich zur thermischen Expansion von Corning 1737-Glas und kristallinem Si (gestrichelte Linie). Transformationstemperaturen:  $T_g$  (NK 4303) =  $822^\circ\text{C}$ ,  $T_g$  (Corning 1737) =  $666^\circ\text{C}$ .

Abbildung 2 zeigt erste Ergebnisse von Versuchen zur Oberflächenstrukturierung von Glasoberflächen des Glases Nk4303 mit Hilfe texturierter Si-Wafer. Oberflächen der gezeigten Art eignen sich zur Herstellung von Lichteinfangstrukturen, siehe Kapitel 2.7. Weitere Eigenschaften des Glases NK4303 sind in Ref. [Dar98] zusammengestellt.



**Abbildung 2:** Oberflächenprofilierung des Glases NK4303 mittels Heisspressen. a) Pyramidal texturierter Si-Wafer. b) Texturierte Glasoberfläche nach Abformung der Si-Oberfläche bei 975°C und 14 min in einem Durchlaufofen unter Stickstoff-Atmosphäre. Details siehe Ref. [Dar98].

Neben der Anwendung als Substratglas für kristalline Si-Dünnschicht-Solarzellen ist dieses Glas auch für andere Anwendungen interessant, wie z. B. das Bonden von Wafern. So lassen sich z. B. H-implantierte SiC-Schichten bei 560°C auf unserem Hochtemperaturglas anodisch bonden. Ein anschließender Temperschritt bei 725°C führt zur Abspaltung einer SiC-Schicht auf dem Glas vom Wafer [Ton97]. Weitere Anwendungen im Bereich von Silicon-on-Insulator (SOI)-Schaltungen oder auch mikromechanischen Bauelementen sind denkbar [Dar96].

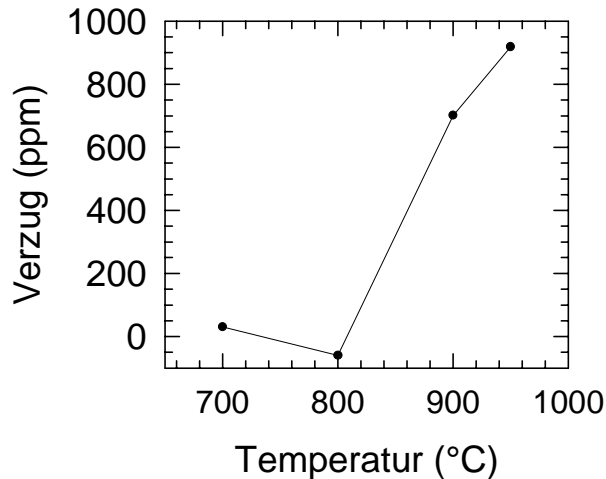
## 2.1.2. Dünnschichttransistoren auf Hochtemperaturglas

Neben den oben genannten Anwendungen des Hochtemperaturglases ist die Herstellung von Dünnschichttransistoren für Displays von besonderem industriellem Interesse. Im Rahmen einer Zusammenarbeit mit dem *Labor für Bildschirmtechnik (Lfb)* wurden daher Dünnschichttransistoren auf festphasenkristallisierten Si-Schichten auf dem Hochtemperaturglas NK4303 hergestellt.

Zur Bestimmung der Verbiegung und des Verzugs des Glases NK4303 wurden Temperversuche an Glassubstraten mit einer Dicke von 0.7 mm und Abmessungen von  $50 \times 50 \text{ mm}^2$  durchgeführt. Tabelle 3 zeigt die Verbiegung Si-beschichteter Gläser in Abhängigkeit von den Temperbedingungen. Zur Messung des Verzugs wurde eine amorphe Si-Schicht auf das Glas aufgebracht und photolithographisch strukturiert, um Justiermarken mit definiertem Abstand herzustellen. Mit einer weiteren strukturierten Schicht aus Chrom, die nach der Temperung aufgebracht wurde, konnte aus den Abständen der Justiermarken zueinander der Verzug berechnet werden. Abbildung 3 zeigt die Abhängigkeit des Glasverzugs von der Temperatur. Die Ergebnisse zeigen, daß das Glas NK4303 bei Temperaturen oberhalb von  $800^\circ\text{C}$  für Displayanwendungen ungeeignet ist, da hier eine hohe Formstabilität für die Photolithographie während des Herstellungsprozeß entscheidend ist. Das Displayglas NA35 von Hoya hat einen Verzug von  $<30 \text{ ppm}$  nach einer Temperbehandlung von  $600^\circ\text{C}$  und 10h. Da Dünnschicht-Solarzellen aus Kostengründen ohne photolithographische Prozeßschritte hergestellt werden müssen, ist eine Prozessierung bei Temperaturen oberhalb von  $800^\circ\text{C}$ , wie im Fall der Zonenschmelzrekristallisation, siehe Abschnitt 2.2.4, jedoch durchaus vorstellbar.

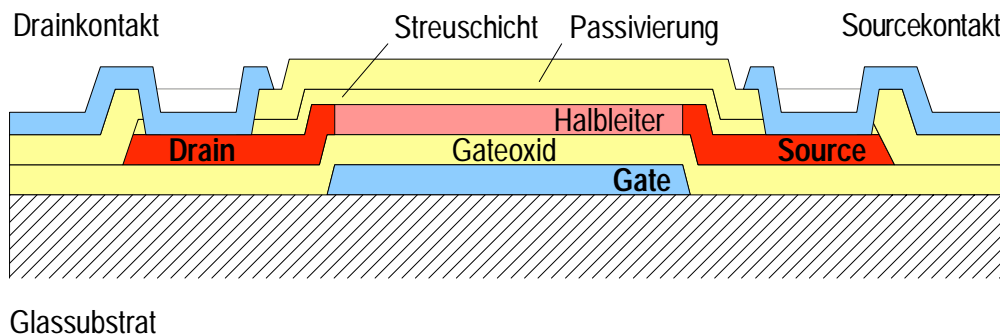
**Tabelle 3:** Verbiegung des Hochtemperaturglases NK4303 in Abhängigkeit von der Temperbehandlung in Ar. Die Glassubstrate mit Abmessungen von  $50 \times 50 \times 0.7 \text{ mm}^3$  wurden vor der Temperbehandlung mit 360 nm  $\text{SiO}_2$  und 70 nm amorphem Si beschichtet.

Temperatur ( $^\circ\text{C}$ )	Dauer (h)	Verbiegung (mm)
900	0.5	1 ... 2
850	0.5	0.5 ... 1
800	1	$<0.2$
700	2	nicht optisch erkennbar



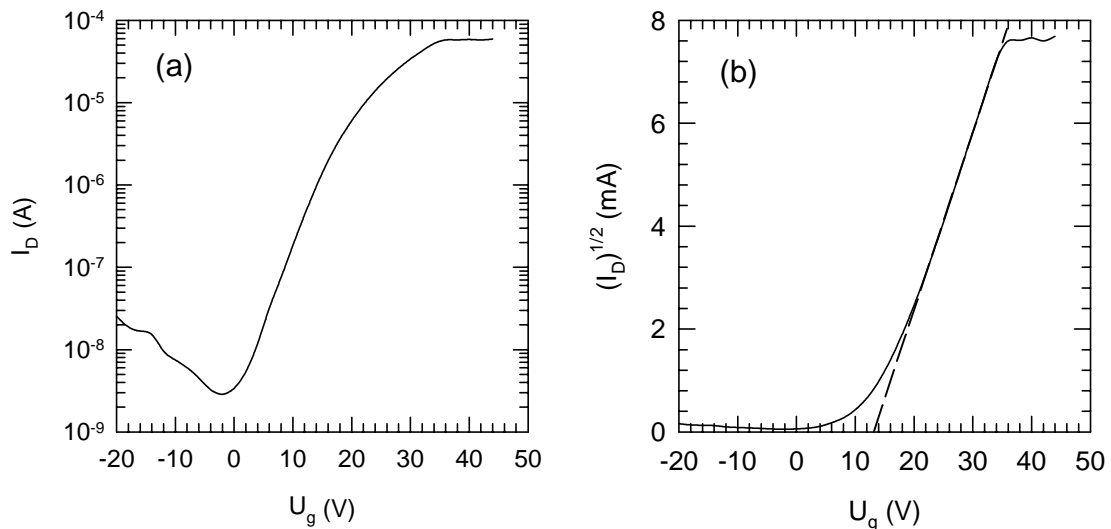
**Abbildung 3:** Verzug des Hochtemperaturglases NK4303 nach Temperbehandlung als Funktion der Temperatur nach 2 stündiger Temperung. Der Vorzeichenwechsel des Verzugs zwischen 700 und 800°C wird evtl. durch eine gleichzeitige Verbiegung verursacht.

Zur Herstellung von Dünnschichttransistoren auf NK4303 wurde ein Bottomgate-Prozeß verwendet, der standardmäßig am LfB eingesetzt wird [LfB97]. Abbildung 4 zeigt eine schematische Darstellung der Schichtfolge. Auf das Glassubstrat wird zunächst mittels PECVD eine 360 nm dicke SiO<sub>2</sub>-Schicht abgeschieden und darauf eine 100 nm dicke Cr-Schicht als Gateelektrode aufgebracht. Nach der Strukturierung der Gateelektrode wird das Gateoxid mit einer Dicke von 250 nm gefolgt von einer 70 nm dicken, amorphen Si-Schicht abgeschieden. Im folgenden wird die Si-Schicht kristallisiert und strukturiert. Nach der Abscheidung und Strukturierung einer insgesamt 300 nm dicken SiO<sub>2</sub>-Deckschicht sowie der Implantation der Source- und Draingebiete werden zur Herstellung der Source- und Drainkontakte 50nm Cr gefolgt von 100 nm Al gesputtert.



**Abbildung 4:** Schematische Darstellung der Schichtfolge beim Aufbau eines Bottomgate-Dünnschichttransistors auf Glas.

Abbildung 5 zeigt die Eingangskennlinie eines Bottomgate-Transistors, bei dem die kristalline Si-Schicht des Transistors durch 10 stündige Festphasenkristallisation einer amorphen Si-Schicht bei 600°C erzeugt wurde. Die Auswertung der Eingangskennlinie ergibt eine Schwellspannung des Transistors von 13.4 V und eine Kanalbeweglichkeit der Elektronen von 9.1 cm<sup>2</sup>/Vs.



**Abbildung 5:** Eingangskennlinie eines Bottomgate-Transistors auf NK4303-Glassubstrat mit festphasenkristallisierter Si-Schicht. a) Abhängigkeit des Drainstromes  $I_D$  von der Gate-Spannung  $U_g$ . b) Abhängigkeit von  $\sqrt{I_D}$  als Funktion der Gatespannung  $U_g$  zur Bestimmung der Schwellspannung.

Mit einem vergleichbaren Bottomgate-Prozeß auf dem Displayglas NA35 von Hoya werden am LfB typischerweise Schwellspannungen von 2 bis 5 V und Kanalbeweglichkeiten von 20 bis 30 cm<sup>2</sup>/Vs erreicht [LfB97]. Eine Verbesserung der Kenndaten von Transistoren auf NK4303 erscheint nicht ausgeschlossen, erfordert jedoch Prozeßoptimierungen, die weit über den Rahmen der hier dargestellten Aktivitäten hinausgehen.

## **2.2. Saatschichten**

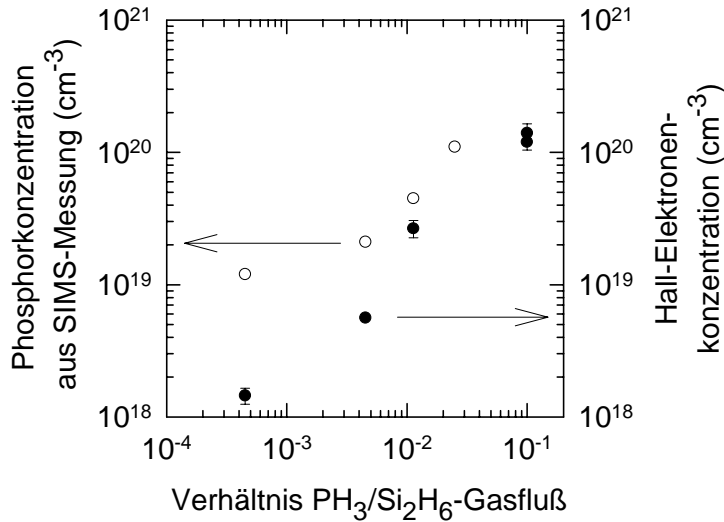
Die Herstellung möglichst grobkristalliner Keimschichten auf Glassubstraten bildete einen Schwerpunkt des Projektes. In diesem Kapitel werden die Ergebnisse zur Herstellung von Keimschichten auf Glas vorgestellt und vergleichend bewertet, die im Rahmen des Projektes erzielt wurden. Untersuchungen zur Nutzung grobkristalliner Silizidschichten [Berg94, Wer94P] und einer neuen Technik zur Herstellung von Si-Schichten aus einer Al/Si-Legierung [Berg94, Berg94P] erwiesen sich als untauglich und werden daher hier nicht im Detail dargestellt.

### **2.2.1. Festphasenkristallisation**

Die Abscheidung amorpher, Phosphor-dotierter Si-Schichten erlaubt erstmals die Herstellung von festphasenkristallisierten poly-Si-Schichten mit einer maximalen Korngröße deutlich oberhalb von 10  $\mu\text{m}$  ohne spezielle Vorkehrungen wie der Anwendung von Ionenimplantation zur Amorphisierung der Schicht. Phosphor erniedrigt die Nukleationsrate und erhöht die Wachstumsrate während der Festphasenkristallisation [Ols88]. Da die Korngröße durch das Verhältnis von Wachstums- und Nukleationsrate bestimmt wird (siehe z. B. [Chr70]), erhöht die Anwesenheit von Phosphor die Korngröße im Vergleich zu der von undotierten Schichten [Mats93]. Bei der Kristallisation undotierter Si-Schichten erhalten wir Korngrößen unterhalb von 10  $\mu\text{m}$ , siehe Ref. [Berg96a, Berg97a].

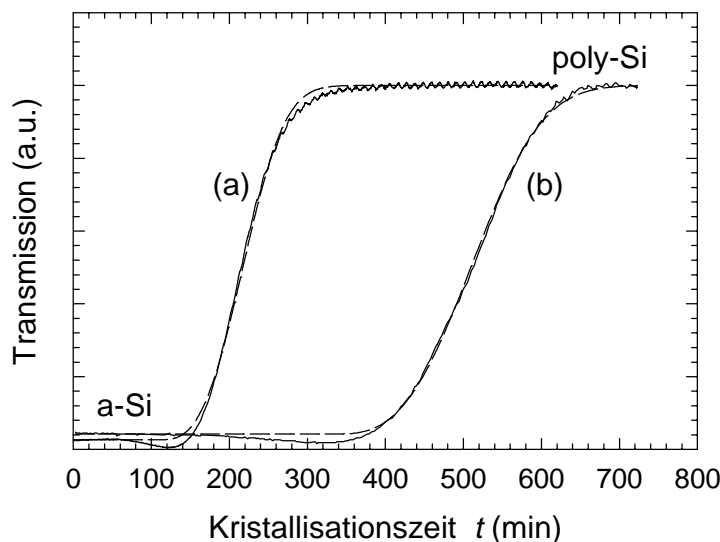
Amorphe Si-Schichten mit einer Dicke bis zu 0.5  $\mu\text{m}$  wurden, mit Niederdruckgasphasenabscheidung (LP-CVD) aus  $\text{Si}_2\text{H}_6$  abgeschieden. Die Abscheideversuche fanden am Daimler Benz Forschungszentrum in Frankfurt statt. Um die Phosphor-Dotierung einzustellen, verwenden wir in Ar verdünntes  $\text{PH}_3$ . Der Gesamtgasfluß beträgt 900 sccm mit einer  $\text{Si}_2\text{H}_6$ -Konzentration von ca. 25%. Abbildung 6 zeigt die mit SIMS-Messungen bestimmte Phosphor-Konzentration und die mit Hall-Effekt bei Raumtemperatur nach vollständiger Festphasenkristallisation gemessene Ladungsträgerkonzentration im Bereich von  $n_e = 10^{18}$  bis  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  als Funktion des Verhältnisses des  $\text{PH}_3/\text{Si}_2\text{H}_6$ -Gasflusses. Die Wachstumsrate liegt im Bereich von 1 bis 2 nm/min, die Schichtdicke im Bereich von 0,2 bis 0,5  $\mu\text{m}$ . Die Schichten werden, wie oben beschrieben, in einem Rohrofen bei 600°C kristallisiert. Optische in-situ Beobachtung des Kristallisationsvorganges [Berg96b] zeigt, siehe Abbildung 7, daß Schichten mit einem Phosphorgehalt oberhalb von  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  innerhalb von ca. 6 h vollständig

kristallisieren, während undotierte Schichten ca. 11 h zur vollständigen Kristallisation benötigen. Diese Beobachtungen stehen in Einklang mit der oben beschriebenen Erhöhung der Wachstumsrate durch eine Phosphor-Dotierung [Ols88].



**Abbildung 6:** Phosphorkonzentration laut SIMS-Messung an amorphen Si-Schichten und Elektronenkonzentration in festphasenkristallisierten Si-Schichten als Funktion des Verhältnisses des  $\text{PH}_3/\text{Si}_2\text{H}_6$ -Gasflusses.

Abbildung 8 zeigt, daß die Korngröße von poly-Si-Schichten mit der Phosphor-Dotierung zunimmt. Korngrenzen sind nach 5 s Secco-Ätzung [Sec72] im optischen Nomarski-Differential-Interferenz-Kontrast (NDIC)-Mikroskop deutlich sichtbar. Die maximale laterale Ausdehnung von Körnern, die mit optischer Mikroskopie beobachtet wurden, beträgt 7  $\mu\text{m}$  bei undotierten Schichten, 9  $\mu\text{m}$  bei  $n_e = 1.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , 13  $\mu\text{m}$  bei  $n_e = 3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  und 15  $\mu\text{m}$  bei  $n_e = 1.4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ .



**Abbildung 7:** Optische in-situ Beobachtung der Festphasenkristallisation von Phosphor-dotierten a-Si Schichten bei 600°C. Zeitabhängige Transmission: durchgezogene Linien. (a) Schicht mit einer Elektronenkonzentration  $n_e = 1,4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  gemessen mit Hall-Effekt bei Raumtemperatur nach der Kristallisation, b) Schicht mit  $n_e = 1,5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Dicke beider Schichten ca. 0,4  $\mu\text{m}$ . Gestrichelte Linie: Anpassung an Avrami-Mehl-Johnson Gleichung.

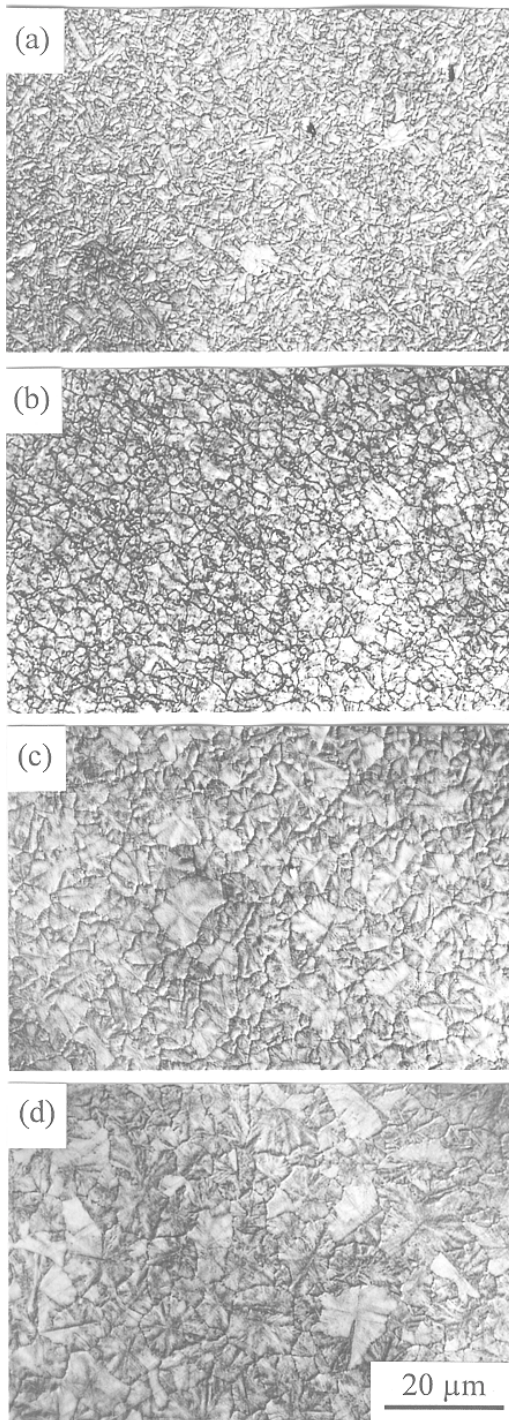


Abbildung 9 zeigt eine TEM-Aufsichtsaufnahme auf eine hoch Phosphor-dotierte poly-Si-Schicht auf Glas, in der die Korngrenzen als schwarz-weiß gepunktete Linien gekennzeichnet sind. Nach der Kennzeichnung der Korngrenzen wird die Fläche  $A$  einzelner Körner mit Computer-unterstützter Bildauswertung ermittelt [NIH95]. Wir definieren den Äquivalenzdurchmesser  $g_{eq}$  eines Kornes als

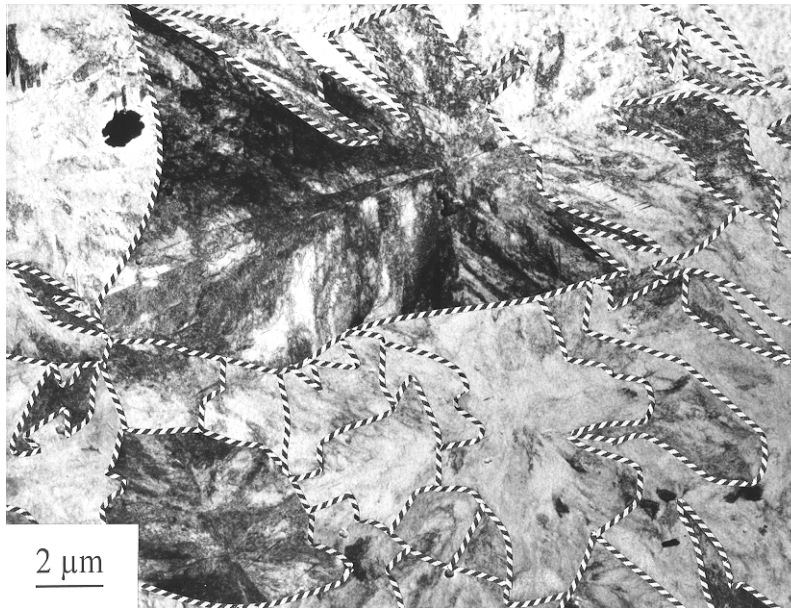
$$g_{eq} = 2\sqrt{A/\pi}. \quad (1)$$

Aus der Auswertung mehrerer hundert Korngrößen ergibt sich die Korngrößenverteilung  $n(g_{eq})$  und der mittlere Korndurchmesser  $\bar{g}$ . Um den Flächenanteil von Körnern der Größe  $g_{eq}$  an der Schicht zu ermitteln, bestimmen wir außerdem die flächengewichtete Korngrößenverteilung

$$N(g_{eq}) \propto g_{eq}^2 n(g_{eq}). \quad (2)$$

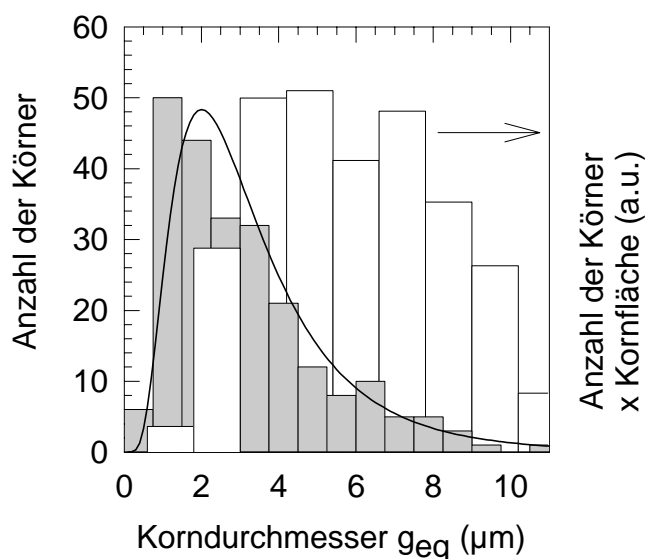


**Abbildung 8:** Die Korngröße in festphasenkristallisierten Si-Schichten mit  $0,4\ \mu\text{m}$  Dicke steigt mit zunehmender Elektronenkonzentration  $n_e$ . Secco-Ätzung von ca. 5 s Dauer macht die Lage von Korngrenzen und anderen kristallographischen Defekten sichtbar. Optische NDIC-Aufnahmen. a) Nominell undotierte Schicht, b) Elektronenkonzentration  $n_e = 1,5 \times 10^{18}\ \text{cm}^{-3}$ , c)  $n_e = 3 \times 10^{19}\ \text{cm}^{-3}$ , d)  $n_e = 1,4 \times 10^{20}\ \text{cm}^{-3}$ . Abbildung aus [Berg97e].



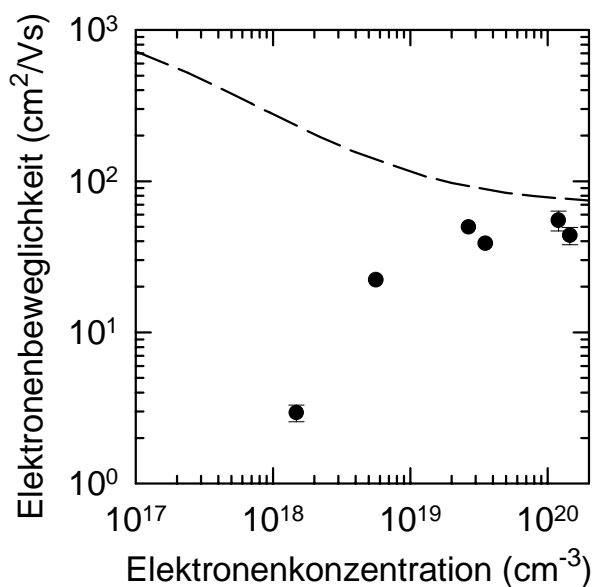
**Abbildung 9:** Aufsichtsaufnahme mit TEM auf eine bei 600°C festphasenkristallisierte poly-Si-Schicht auf Glas. Die Lage der Korngrenzen ist durch schwarz-weiß gekennzeichnete Linien betont. Die größten Körner haben eine laterale Ausdehnung von 15 µm. Abb. aus [Berg97e].

Die mittlere Korngröße der undotierten Schichten, siehe Abbildung 8a, ist  $\bar{g} = 1,7 \pm 0,4 \mu\text{m}$ , während bei hoch Phosphor-dotierten Schichten, siehe Abbildung 8d, mit einer Ladungsträgerkonzentration von  $n_e = 1,4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  die mittlere Korngröße  $\bar{g} = 3,1 \pm 0,2 \mu\text{m}$  beträgt. Die Korngrößenverteilung  $n(g_{eq})$  dieser Schicht ist in Abbildung 10 zusammen mit der flächengewichteten Verteilung  $N(g_{eq})$  aufgetragen, die einen Mittelwert von  $\bar{g}_{aw} = 5,9 \pm 0,4 \mu\text{m}$  hat. Die durchgezogene Linie zeigt die Anpassung einer log-normalen Korngrößenverteilung an die experimentell bestimmte Verteilung.



**Abbildung 10:** Korngrößenverteilung  $n(g_{eq})$  (graue Balken) der in Abb. 8d gezeigten Si-Schicht aus TEM-Aufsichtsaufnahmen. Die durchgezogene Linie zeigt die Anpassung einer logarithmischen Normalverteilung an die gemessene Verteilung  $n(g_{eq})$ . Weiße Balken: Flächengewichtete Verteilung  $N(g_{eq})$ . Si-Schicht kristallisiert bei 600°C für 12h, Phosphorkonzentration  $1,4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ .

Abbildung 11 zeigt die mit Hall-Effekt bei Raumtemperatur gemessene Elektronenbeweglichkeit in den kristallisierten Si-Schichten als Funktion der Ladungsträgerkonzentration im Vergleich zur Elektronenbeweglichkeit in monokristallinem Si [Sel90]. Die Elektronenbeweglichkeit erreicht ca.  $50 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  bei Ladungsträgerkonzentrationen oberhalb von  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Es ist wohlbekannt, daß die elektrischen Eigenschaften von poly-Si-Schichten sowohl von Dotierung als auch von der Korngröße abhängen [Yan84]. Wir schließen daher, daß die Zunahme der Beweglichkeit mit der Dotierung in unseren Schichten nicht nur von der Dotierung selbst, sondern auch von der höheren Korngröße bei höherer Dotierung herrührt.



**Abbildung 11:** Elektronenbeweglichkeit (Punkte) aus Hall-Effekt-Messungen bei Raumtemperatur als Funktion der Elektronenkonzentration im Vergleich zur Majoritätsträgerbeweglichkeit in monokristallinem Si (gestrichelte Linie). Abbildung aus Ref. [Berg97b].

Bor-dotierte Si-Schichten wurden durch Zugabe von  $\text{B}_2\text{H}_6$  bei der LP-CVD hergestellt. Bei einem Verhältnis des  $\text{B}_2\text{H}_6/\text{Si}_2\text{H}_6$ -Flusses von  $1,7 \times 10^{-5} : 1$  und den bei den Phosphor-dotierten Si-Schichten genannten Abscheidparametern messen wir mittels Hall-Effekt nach vollständiger Festphasenkristallisation eine Löcherkonzentration von ca.  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  und eine Löcherbeweglichkeit von  $31 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Die Kristallisationsgeschwindigkeit entspricht der in Abbildung 7 gezeigten Kinetik der hoch Phosphor-dotierten Schicht.

Durch systematische Untersuchung der Festphasenkristallisation mittels *in-situ* optischen Transmissionsmessungen, TEM, SIMS und Hall-Messungen konnten die Parameter, die für das Wachstum relativ großer Körner von Bedeutung sind, ermittelt und der Kristallisationsvorgang gegenüber früheren aus der Literatur bekannten Ergebnissen deutlich beschleunigt werden.

### 2.2.2. Laserkristallisation

In den letzten Jahren wurden verschiedene Methoden zur Laserkristallisation von amorphen Siliciumschichten untersucht und entwickelt. Als Strahlungsquellen kamen insbesondere Excimer-Laser zum Einsatz, die sich aufgrund ihres relativ hohen Wirkungsgrades von ca. 1 %, ihrer kurzen Pulsdauer von ca. 20 ns und dem Wellenlängenbereich von 153 nm bis 358 nm sowie ihrer geringen räumlichen und zeitlichen Kohärenz auszeichnen [Im93, Kim96, Kur93].

Diese Untersuchungen zielten auf die Herstellung polykristalliner Siliciumschichten für Dünnschichttransistoren (TFTs) in Displays. Während für TFTs eine hohe Majoritätsträgerbeweglichkeit erforderlich ist, benötigt man für Solarzellen eine hohe Minoritätsträgerdiffusionslänge und damit i.A. einen möglichst großen Korndurchmesser ( $\gg 1 \mu\text{m}$ ) und eine geringe Defektdichte. Untersuchungen zur Kristallisation mit Excimerlasern zeigten, daß in einem schmalen Fenster der Energiedichte, dem sogenannten *Super Lateral Growth* (SLG) Bereich, bei Energiedichten um  $500 \text{ mJ/cm}^2$  mittlere Korngrößen von ca.  $2 \mu\text{m}$  erzielt werden können. Das schmale Energiedichtefenster ergibt sich aus der Tatsache, daß die Voraussetzung für das Wachstum großer Körner ein *nahezu* vollständiges Aufschmelzen der zu kristallisierenden Si-Schicht ist. Wird die Schicht vollständig oder unvollständig aufgeschmolzen ergeben sich um ca. eine Größenordnung kleinere Körner. Geringe Puls zu Puls Schwankungen ( $\pm 5\%$ ) der Laserenergie sowie Inhomogenitäten in der Schichtdicke führen dazu, daß die Korngröße zwischen ca. 50 nm und  $2 \mu\text{m}$  schwankt [Im93], wodurch eine praktische Anwendung ausgeschlossen ist.

Im et. al. [Im96, Im97] lösten das Problem der durch spontane Nukleation begrenzten maximalen Korngröße beim SLG-Prozeß, indem sie den sogenannten *Sequential Lateral Solidification* (SLS) Prozeß entwickelten. Hierbei schmilzt ein entsprechend geformter Strahl eines Excimer Lasers einen ca.  $5 \mu\text{m}$  schmalen und mehr als  $100 \mu\text{m}$  hohen Streifen amorphen Siliciums vollständig auf. Durch sequentielles Aufschmelzen und gleichzeitige laterale Translation des Substrats um weniger als  $1 \mu\text{m}$  zwischen zwei Laserpulsen wachsen Körner von der Grenzfläche des zuvor kristallisierten Gebiets während der Abkühlphase in das aufgeschmolzene Gebiet. Das Kornwachstum ist wiederum durch die spontane Nukleation begrenzt, so daß die Körner nur ca.  $1 \mu\text{m}$  von Laserpuls zu Laserpuls wachsen können. Auf

diese Weise können langgezogene Körner mit einer Breite von 1 - 5  $\mu\text{m}$  und einer Länge von mehreren 10  $\mu\text{m}$  erzeugt werden.

Die Verwendung eines Excimer Lasers für den SLS-Prozeß erscheint jedoch für eine praktische Anwendung ungeeignet: Die niedrige maximale Pulsrate von Excimerlasern von 400 Hz begrenzt die maximale Translationsgeschwindigkeit des Substrats auf nur 0,4 mm/s. Wird der Laserstrahl in einer Richtung auf eine Breite von 5  $\mu\text{m}$  fokussiert, ergibt sich eine Höhe von 4 m bei einer Pulsenergie von 100 mJ und einer Energiedichte von 500  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ . Das in der praktischen Anwendung maximal erzielbare Aspektverhältnis ist aufgrund der Tiefenschärfe der verwendeten Abbildungsoptik und der Ebenheit von Glassubstraten auf  $1:10^4$  begrenzt, wodurch die Höhe des abgebildeten Laserstrahls auf 50 mm limitiert ist. Beim Einsatz von Excimer Lasern für den SLS Prozeß ist also nur etwa 1 % der Laserenergie nutzbar. Die pro Zeiteinheit kristallisierbare Fläche beträgt 0,2  $\text{cm}^2/\text{s}$ , was für eine praktische Anwendung in einer Solarzellenproduktion bei weitem nicht ausreicht.

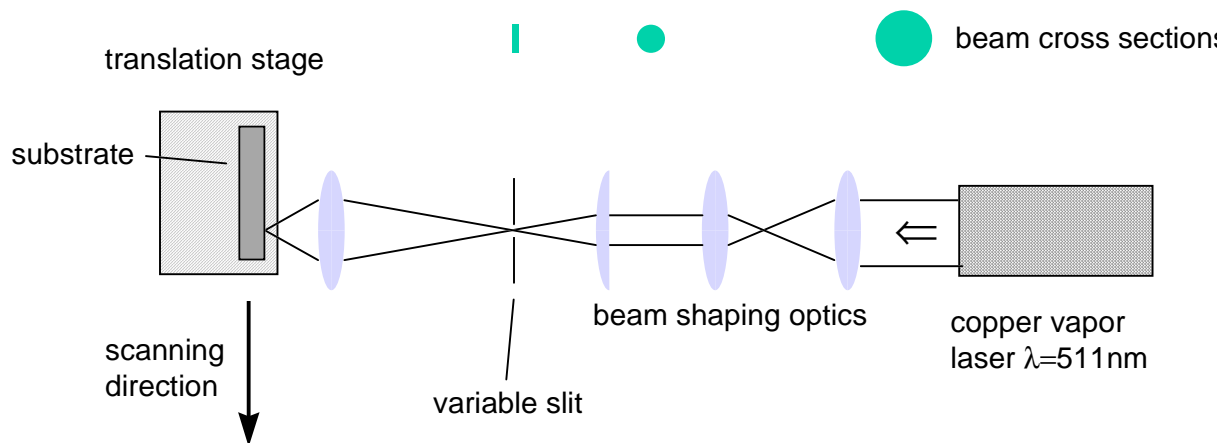
Zur Entwicklung eines industrierelevanten SLS-Prozesses wird ein Laser mit geringer Pulsenergie und hoher Pulsrate benötigt. Aus der energetischen Betrachtungen des Prozesses ergibt sich eine maximal nutzbare Pulsenergie in Höhe von 1,25 mJ und eine möglichst hohe Pulsrate. Im Hinblick auf eine Anwendung des SLS-Prozesses im Rahmen einer Solarzellenproduktion muß die kristallisierbare Fläche pro Zeiteinheit mindestens 0,1  $\text{m}^2/\text{min}$  betragen. Hieraus ergibt sich eine Pulsrate von mindestens 34 kHz. Nur wenige Lasertypen erfüllen die oben genannten Anforderungen.

Im Rahmen des Projektes wurde zur Kristallisation von amorphen Si-Schichten auf Glas ein Kupferdampf-Laser verwendet, der die oben genannten Anforderungen in nahezu idealer Weise erfüllt. In der Materialbearbeitung und für die Isotopentrennung zur Anreicherung von Uran werden Kupferdampf-Lasersysteme bereits seit mehreren Jahren eingesetzt. Sie zeichnen sich durch ihre hohe Pulsrate von bis zu 50 kHz und einer Pulsenergie von über 1 mJ aus. Ein weiterer Vorteil gegenüber Excimerlasern liegt in der größeren Wellenlänge der emittierten Laserstrahlung bei 511 nm oder 578 nm. Bei diesen Wellenlängen lassen sich Si-Schichten mit einer Dicke über 300 nm kristallisieren.

Abbildung 12 zeigt den experimentellen Aufbau zur Kristallisation von amorphem Silizium mit Hilfe des SLS-Prozesses. Der Kupferdampf-Laser vom Typ Cu 10 von der Firma Oxford Lasers kann mit einer Pulsfrequenz von bis zu 20 kHz betrieben werden. Hierbei emittiert er Laserpulse mit einer Pulsenergie von 0,1 mJ bei einer Wellenlänge von 511 nm und einer Pulsdauer von ca. 30 ns. Eine Laseroptik bestehend aus mehreren zylindrischen und



sphärischen Linsen formen den Laserstrahl zu einem Lichtband, welches von einer Blende mit einer Öffnung von  $10\text{ mm} \times 100\text{ }\mu\text{m}$  raumgefiltert wird. Eine weitere Optik bildet die Blende auf die Substratoberfläche um den Faktor 10 verkleinert, also mit den Abmessungen  $1000\text{ }\mu\text{m} \times 10\text{ }\mu\text{m}$  ab. Verluste in der Blende und der Abbildungsoptik reduzieren die Pulsenergie auf  $0,06\text{ mJ}$ , wodurch sich eine Energiedichte von  $600\text{ mJ/cm}^2$  ergibt. Das Substrat ist auf einem Verschiebetisch befestigt, dessen Translationsgeschwindigkeit mit der Pulsfrequenz des Lasers synchronisiert ist.



**Abbildung 12:** Experimenteller Aufbau zur Kristallisation von Si-Schichten auf Glas nach dem SLS-Prozeß. Der Kupferdampf-Laser emittiert Pulse von  $50\text{ ns}$  Dauer bei einer Wellenlänge von  $511\text{ nm}$  und einer Pulsfrequenz von  $10\text{ kHz}$ . Der Laserstrahl wird mittels einer Optik zu einem schlitzförmigen Gebiet von  $10\text{ }\mu\text{m}$  Breite und  $1000\text{ }\mu\text{m}$  Höhe geformt. Das Substrat befindet sich auf einem Verschiebetisch und wird mit einer Geschwindigkeit von  $5\text{ mm/s}$  senkrecht zur Längsrichtung des Laserstrahles verschoben. Abb. aus Ref. [Berg98c].

Abbildung 13a zeigt eine Rasterelektronenmikroskopaufnahme einer laser-kristallisierten,  $400\text{ nm}$  dicken, undotierten mittels LPCVD abgeschiedenen amorphen Si-Schicht. Bei diesem Experiment beträgt die Translation des Substrats zwischen zwei aufeinanderfolgenden Laserpulsen  $5\text{ }\mu\text{m}$ , so daß die von den einzelnen Laserpulsen kristallisierten Bereiche deutlich voneinander getrennt sind. Um Korngrenzen sichtbar zu machen, wird die kristallisierte Si-Schicht mit der präferentiell ätzenden Secco-Ätzlösung [Sec72] behandelt. Die elektronenmikroskopische Aufnahme zeigt einzelne kristallisierte Streifen. Jeder Streifen besteht aus drei Gebieten unterschiedlich polykristallinen Materials.

Im ersten Gebiet, dem Zentrum der kristallisierten Streifen, bilden sich ca.  $1\text{ }\mu\text{m}$  große Körner. In diesem Gebiet, das durch den Laserstrahl vollständig aufgeschmolzen wird, beginnen die Körner, ausgehend von der Grenzfläche zum nicht vollständig aufgeschmol-

zenen Silicium am Randbereich eines jeden Streifens lateral in Richtung Streifenmitte zu wachsen. Die schmale Linie im Zentrum der Streifen besteht aus aneinandergereihten Korngrenzen, welche dadurch entstehen, daß dort von beiden Seiten wachsende Korngrenzen nach Abschluß des Kristallisationsprozesses zusammenstoßen.

Das zweite Gebiet besteht aus Körnern, welche eine Größe von ca. 100 nm besitzen, und umgibt das erste Gebiet. Hier schmilzt das Silicium nicht vollständig auf. Das Kornwachstum beginnt, ausgehend vom oben beschriebenen explosivkristallisierten, nicht aufgeschmolzenen, nanokristallinen Material, in zur Substratoberfläche normaler Richtung.

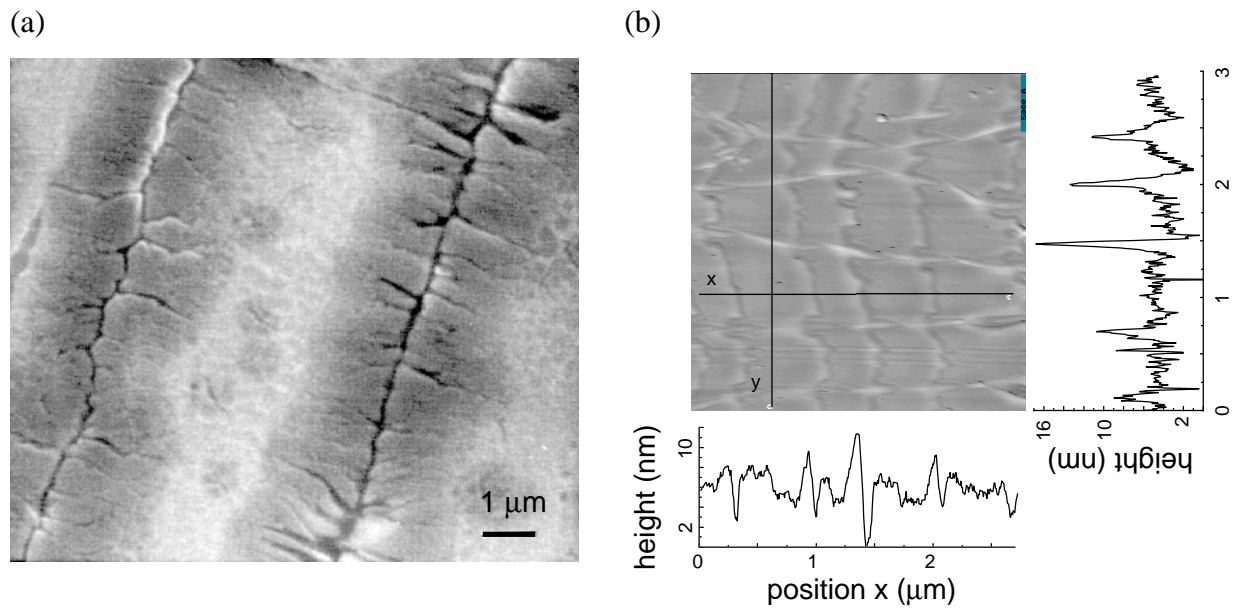
Das dritte Gebiet besteht aus Körnern, welche nicht aufgeschmolzen wurden, sondern aufgrund einer direkten Phasenumwandlung amorph-kristallin durch Explosivkristallisation entstanden sind. Die mittlere Korngröße liegt im Bereich von einigen 10 nm.

Die hier gezeigten Ergebnisse sind vergleichbar mit Ergebnissen aus der Laser Interferenzkristallisation insbesondere in Bezug auf die den verschiedenen Bereichen innerhalb der Interferenzstreifen zugrunde liegenden physikalischen Vorgänge während der Kristallisation [Aich98].

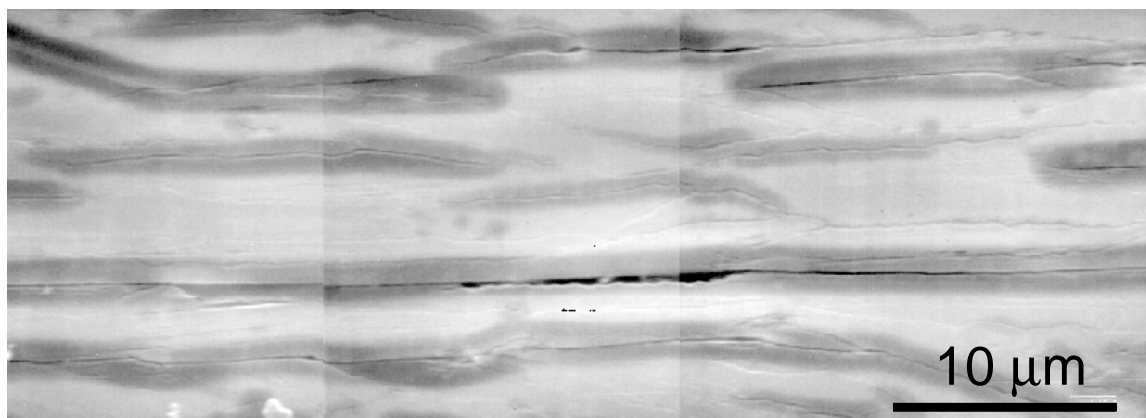
Abbildung 13b zeigt eine rasterkraftmikroskopische Abbildung einer Probe, welche bei einer lateralen Translation des Substrats um 0,5 µm zwischen zwei aufeinanderfolgenden Laserpulsen kristallisiert wurde. Das dargestellte Linienprofil der Probenoberfläche in x-Richtung zeigt periodische Erhöhungen, welche einen mittleren Abstand von 0,5 µm besitzen. Dieser Abstand entspricht der lateralen Translation des Substrats und wird durch Oberflächenkapillarwellen bedingten Materialtransport im flüssigen Silicium während der Abkühlphase verursacht [Fork96]. Nichtsdestoweniger beträgt die Oberflächenrauigkeit nur 3,1 nm (mittlere quadratische Abweichung vom Mittelwert), was weniger als 1 % der Filmdicke entspricht.

Abbildung 14 zeigt eine rastermikroskopische Aufnahme einer Secco-geätzten Probe, welche unter den gleichen Bedingungen wie die in Abbildung 13b dargestellte Probe kristallisiert wurde. Die Aufnahme zeigt in Translationsrichtung des Substrats langgezogene Körner. Die Körner besitzen eine Länge von mehreren 10 µm und eine Breite von mehreren Mikrometern.





**Abbildung 13:** Aufsichten auf Kupferdampf-laser-kristallisierte, 400 nm dicke Si-Schichten auf Glas, Energiedichte =  $600 \text{ mJ/cm}^2$ , Pulsfrequenz = 10 kHz. Probenverschiebung in horizontaler Richtung senkrecht zur Orientierung des schlitzförmigen Laserstrahles. a) Verschiebung um  $5 \mu\text{m}$  zwischen aufeinanderfolgenden Laserpulsen: keine Wechselwirkung zwischen den kristallisierten Gebieten. Rasterelektronenmikroskopie nach Secco-Ätzung. b) Verschiebung von  $0,5 \mu\text{m}$  zwischen aufeinanderfolgenden Laserpulsen erforderlich für SLS-Prozeß. Rasterkraftmikroskopische Aufnahme (ohne Ätzung). Abb. aus Ref.[Berg98c].



**Abbildung 14:** Aufsicht auf eine 400 nm dicke Si-Schicht auf Glas, Kristallisationsbedingungen siehe Abb. 13b. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme nach Secco-Ätzung. Langgestreckte Kristallite mit einer Länge von einigen  $10 \mu\text{m}$  einer Breite von einigen  $\mu\text{m}$  bilden sich entlang der Vorschubrichtung des Laserstrahles. Abb. aus Ref.[Berg98c].

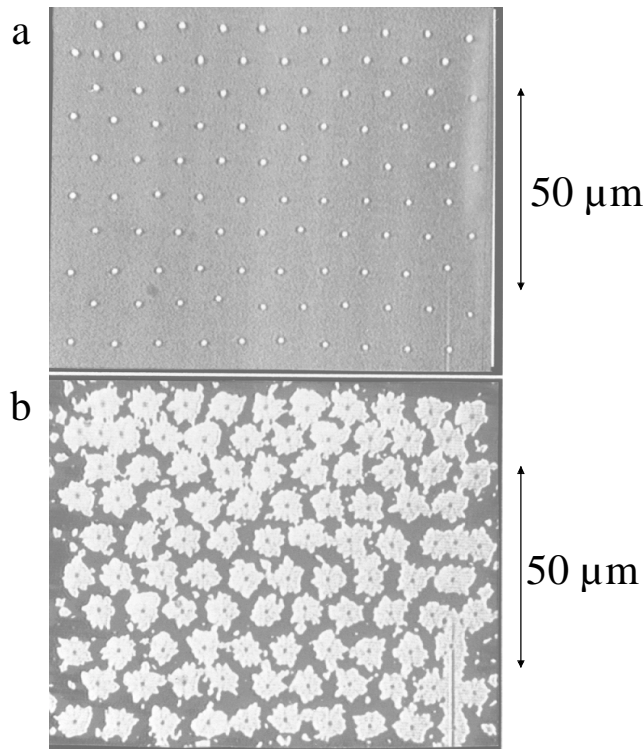
### 2.2.3. Induzierte Kristallisation

Der vorliegende Abschnitt beschreibt die *induzierte* Festphasenkristallisation von amorphen Si-Schichten, d. h. die Kristallisation unter Vorgabe räumlich definierter Kristallisationskeime mittels laserinduzierter Kristallisation (Laser Induced Crystallization, LIC) und mittels strukturierter Si-Wafer zur Übertragung der kristallinen Orientierungsinformation (Orientation Induced Crystallization, OIC) auf die zu kristallisierende, amorphe Si-Schicht. Während der erste Ansatz auf eine Verkürzung des Kristallisationsprozesses durch Vermeidung der Inkubationszeit und die Erzeugung räumlich definierter, einheitlicher Kristallite zielt, öffnet der zweite Ansatz eine Möglichkeit zur Erzeugung einkristalliner Si-Schichten auf Glas.

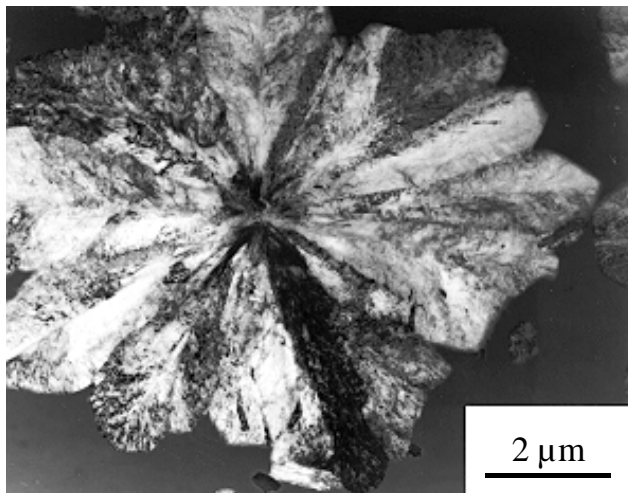
Die laserinduzierte Kristallisation (Laser Induced Crystallization, LIC) von amorphen Si-Schichten aus der LP-CVD wurde von Herrn D. Toet am MPI für Festkörperforschung in Stuttgart mit einem Ar<sup>+</sup>-Laser vorgenommen [Toe96]. Bei diesem Verfahren wird durch einzelne Laserpulse ein Gitter von kristallisierten, punktförmigen Bereichen in einer amorphen Si-Schicht erzeugt, die dann mit Hilfe einer Ofenkristallisation bei Temperaturen um 600°C vollständig kristallisiert wird. Dieses Verfahren läßt sich im Prinzip durch Laserholographie auch auf größere Flächen übertragen.

Abbildung 15 zeigt eine Aufsichtsaufnahme einer mit einem periodischen Muster räumlich begrenzt laserkristallisierten amorphen Si-Schicht und einer mit nachfolgender Ofenkristallisation bei 600°C für 6 h kristallisierten Si-Schicht. Nach dieser Kristallisationszeit beobachten wir sowohl das Wachstum großer, periodisch angeordneter, kristalliner Bereiche, als auch die Bildung einzelner, spontan nukleierter Kristallite. Die laserinduzierten Kristallite erreichen bei diesem Prozeß eine räumliche Ausdehnung von ca. 8 µm.

Eine Analyse der LIC-Schichten mittels TEM beweist, daß es sich bei den in Abbildung 15b gezeigten großen, hellen Bereichen nicht um Kristallite mit einheitlicher Orientierung handelt. Abbildung 16 zeigt eine TEM-Aufsichtsaufnahme eines einzelnen, induziert gewachsenen Bereiches, der aus mehreren, radial gewachsenen Kristalliten besteht, die durch Korngrenzen voneinander getrennt sind.



**Abbildung 15:** Laserinduzierte Kristallisation einer amorphen Si-Schicht: (a) Periodische Anordnung kristalliner Si-Bereiche (helle Punkte) nach Laserinterferenzkristallisation. (b) Wachstum von Si-Kristalliten ausgehend von laserkristallisierten Bereichen (große, periodisch angeordnete helle Bereiche) sowie Wachstum spontan kristallisierter Bereiche (kleine helle Bereiche) nach Ofenkristallisation bei 600°C und 6h. Optische transmissionsmikroskopische Aufnahme aus [Toe96].

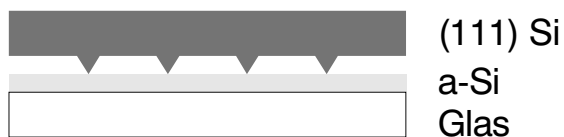


**Abbildung 16:** Aufsichtsaufnahme eines kristallinen Bereiches nach laserinduzierter Festphasenkristallisation bei 600°C und 6 h. Die TEM-Aufnahme zeigt die Zusammensetzung des kristallinen Bereiches aus Kristalliten unterschiedlicher Orientierung, die durch Korngrenzen voneinander getrennt sind.

Eine Optimierung der Geometrie der laserinduzierten Kristallisation und des nachfolgenden Festphasenkristallisationsprozesses sollte eine Unterdrückung der spontanen Kristallisation und so einen flächendeckenden LIC-Prozess ermöglichen. Da die einzelnen induziert kristallisierten Bereiche jedoch nicht aus Kristalliten einer einheitlichen Orientierung bestehen, ist im Moment fraglich, ob dieser Prozess eine entscheidende Verbesserung der Materialqualität im Vergleich zur spontanen Kristallisation ermöglicht.

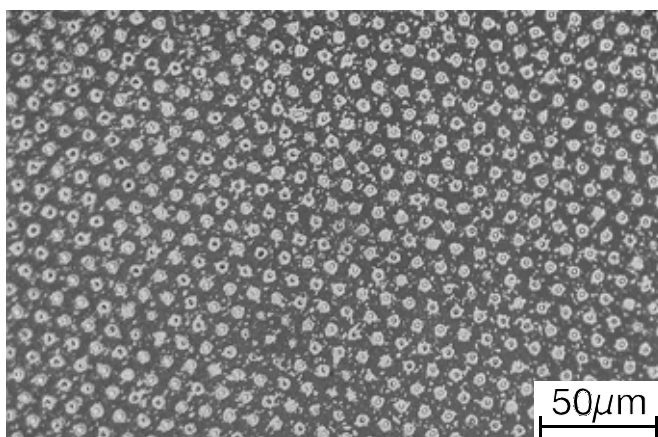
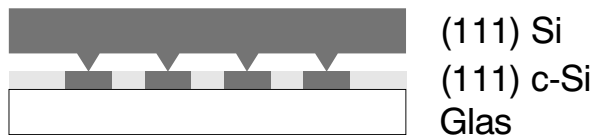
Die Induzierung einer definierten Kristallorientierung bei der Kristallisation von amorphem Si erfordert, wie auch bei der Festphasenepitaxie (Solid Phase Epitaxy, SPE) [Ols88], eine epitaktische Keimvorgabe. Zu diesem Zweck strukturieren wir monokristalline Si-Wafer, so daß eine periodische Anordnung von Si-Spitzen entsteht, die nach einer chemischen Wasserstoffpassivierung der Oberfläche mit einer amorphen Si-Schicht auf Glas in Kontakt gebracht wird, siehe Abbildung 17. Die Kristallisation vollzieht sich nun epitaktisch, ausgehend von den Si-Spitzen des Wafers in der amorphen Si-Schicht. Abbildung 18 zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme einer solchen bei 600°C und 2 h induziert kristallisierten Si-Schicht. Untersuchungen der kristallisierten Bereiche mit TEM, siehe Abbildung 19, zeigen, daß diese Bereiche, wenn auch stark gestört, mit der durch die Saat vorgegebenen kristallographischen Orientierung wachsen.

(a) Raumtemperatur



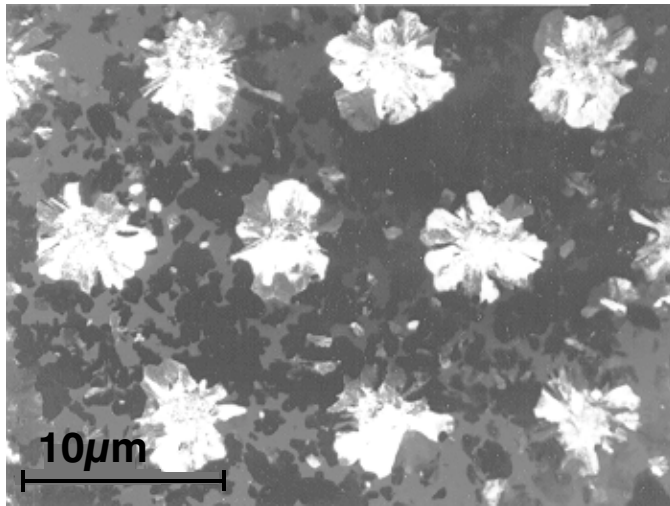
**Abbildung 17:** Orientierungsinduzierte Kristallisation einer a-Si-Schicht, schematische Darstellung. a) Ein Si-Wafer wird photolithographisch strukturiert, um eine periodische Anordnung von Si-Spitzen zu erhalten, und mit einer a-Si-Schicht in Kontakt gebracht. b) Die Festphasenkristallisation bei 600°C beginnt an den Si-Spitzen des Wafers mit der durch den Wafer vorgegebenen Orientierung.

(b) 600°C



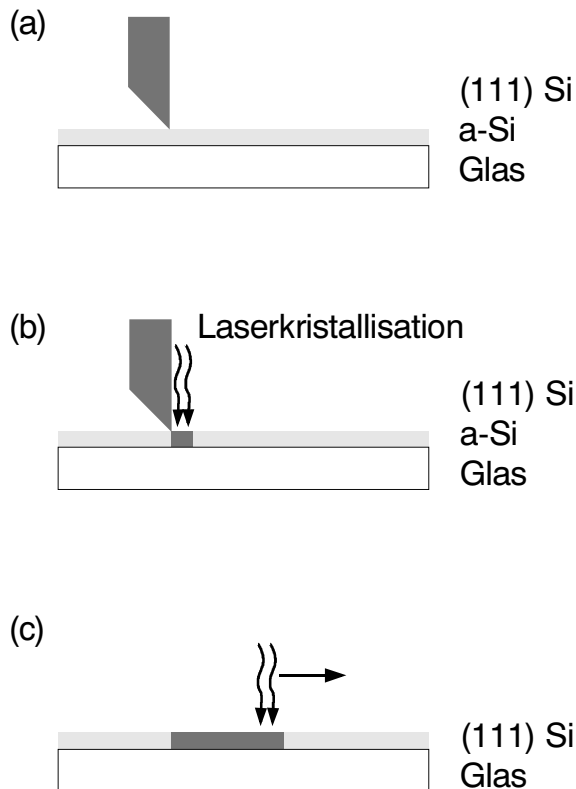
**Abbildung 18:** Aufsichtsaufnahme auf eine orientierungsinduziert kristallisierte Oberfläche einer Si-Schicht nach Kristallisation bei 600°C für 2 h. Helle Bereiche kristallisiert. NDIC-Aufnahme.





**Abbildung 19:** Orientierungsinduziertes Wachstum einer amorphen Si-Schicht in TEM-Aufsichtsaufnahme. Die großen, hellen Bereiche sind durch induzierte Kristallisation bei 600°C für 2 h mit der Orientierung des Wafers gewachsen und sind relativ stark gestört.

Das Konzept der orientierungsinduzierten Kristallisation ist nicht auf die Festphasenkristallisation begrenzt. Wie in Abbildung 20 schematisch dargestellt, könnten z. B. große, monokristalline Si-Bereiche auf Glas durch Laserkristallisation mit Hilfe geeignet vorgebehandelter, monokristalliner Si-Streifen mit einer definierten Orientierung kristallisiert werden [Berg97P]. Damit eröffnet sich die Möglichkeit zur Herstellung monokristalliner Si-Schichten direkt auf Glas.

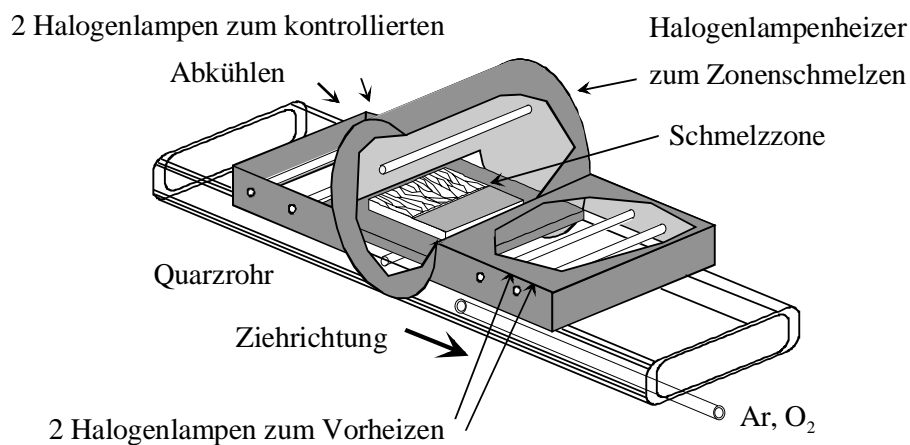


**Abbildung 20:** Orientierungsinduzierte Laserkristallisation, schematische Darstellung. a) Ein geeignet strukturierter Si-Wafer wird mit einer amorphen Si-Schicht auf Glas in Kontakt gebracht. b) Die amorphe Si-Schicht in Kontakt mit dem Si-Wafer wird durch Einstrahlung eines Laserpulses oder alternativ durch Festphasenkristallisation mit der Orientierung des Wafers kristallisiert. c) Die amorphe Si-Schicht wird durch laterale Epitaxie mit der Orientierung des in (b) erzeugten kristallinen Streifens kristallisiert.

#### 2.2.4. Zonenschmelzrekristallisation

Die Rekristallisation mittels Zonenschmelzen (Zone Melting Recrystallization, ZMR) erlaubt die Herstellung von poly-Si-Schichten mit Korngrößen von 100  $\mu\text{m}$  bis zu Zentimetern, je nach thermischer Belastbarkeit des Substrates. Bisher hat jedoch die begrenzte thermische Beständigkeit kommerziell erhältlicher Gläser die Nutzung von ZMR-Prozessen auf Glas nicht zugelassen. Mit dem in Kap. 2.1.1 beschriebenen hochtemperaturbeständigen Glas besteht nun erstmals die Möglichkeit, auch bei Si-Schichten auf Glas einen ZMR-Prozeß anzuwenden [Berg97b].

Der in dieser Arbeit genutzte ZMR-Ofen wurde am Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme (ISE) in Freiburg konstruiert und gebaut, die Kristallisationsversuche wurden in Zusammenarbeit mit C. Hebling vom ISE durchgeführt. Abbildung 21 zeigt eine schematische Darstellung des Ofens [Heb96]. Die Rekristallisationslampe ist in einem Focus eines hochreflektiven, ellipsoiden Lampengehäuses montiert, das die Strahlung der Lampe auf den anderen Focus des Ellipsoids konzentriert, in dem sich die Probe befindet. Eine Linse projiziert das Bild der geschmolzenen Si-Zone auf einen Schirm und ermöglicht so eine Beobachtung des Rekristallisationsprozesses.



**Abbildung 21:** Schema des Zonenschmelz-Ofens. Die Probe befindet sich in einer geschlossenen Quarzröhre, die mit Argon und einer Beimischung Sauerstoff gespült wird und mit Halogenlampen vorgeheizt bzw. kontrolliert abgekühlt werden kann.

Während des Umschmelzprozesses muß die strukturelle Stabilität der Si-Schicht auf Glas gewährleistet bleiben. Außerdem sollten Verunreinigungen aus dem Glassubstrat nicht in die Si-Schicht gelangen. Zu diesem Zweck benutzen wir dielektrische Schichten zwischen dem Glas und der Si-Schicht und eine Deckschicht auf der Si-Schicht. Diese dielektrischen

Schichten müssen die folgenden Anforderungen erfüllen: (i) Mechanische und chemische Stabilität bei Prozeßtemperaturen um 1400°C, (ii) gute Benetzung sowohl des Glases als auch der Si-Schicht, (iii) Kompatibilität mit dem Umschmelzprozeß und (iv) Blockierung der Diffusion von elektrisch aktiven Verunreinigungen vom Glas ins Si.

Die technologisch wichtigsten Diffusionsbarrieren sind das Siliciumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ) und das Siliciumnitrid (stöchiometrisches Nitrid:  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , nicht stöchiometrisches Nitrid:  $\text{SiN}_x$  oder Nitrid mit nennenswertem Wasserstoffgehalt  $\text{SiN}_x\text{:H}$ ), deren Eigenschaften stark vom Herstellungsprozeß abhängen. Der thermische Expansionskoeffizient  $\alpha$  der Dielektrika steigt in der Reihenfolge  $\alpha(\text{SiO}_2) < \alpha(\text{Si}_2\text{N}_4) < \alpha(\text{SiN}_x) < \alpha(\text{Si})$ , Tabelle 4 [Shin78]. Die intrinsischen Spannungen in dielektrischen Schichten sind stark vom Herstellungsprozeß abhängig [Claa85, Tom92].

**Tabelle 4:** Thermische Expansion dielektrischer Pufferschichten nach Ref. [EMIS88] im Vergleich zu kristallinem Si.

	Thermischer Expansionskoeffizient $\alpha$ ( $10^{-6}/\text{K}$ )
Si	3,5
$\text{SiO}_2$	0,55
$\text{Si}_3\text{N}_4$	2,44

Tabelle 5 zeigt einen Vergleich von Diffusionskonstanten verschiedener Verunreinigungen in dielektrischen Schichten nach Ref. [Lem82]. Aufgrund der Erfahrungen bei der Laserkristallisation von Si auf verschiedenen Corning-Gläsern schlagen die Autoren der Studie eine Kombination einer 0,1µm dicken  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schicht auf Glas als Diffusionsbarriere in Verbindung mit einer 1 bis 2 µm dicken  $\text{SiO}_2$ -Schicht zur Erhaltung der strukturellen Integrität der Si-Schicht vor. Die Kombination einer  $\text{SiO}_2$ -Schicht und einer  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schicht führt auch bei der Laserkristallisation von Si auf einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substrat zu einer erheblichen Reduzierung von Verspannungen [Ish93] und wird auch bei Zonenschmelzrekristallisationsprozessen standardmäßig genutzt, siehe z. B. Ref. [Ishi95]. Einige neuere Arbeiten zeigen, daß die Effektivität von Diffusionsbarrieren entscheidend von der chemischen Zusammensetzung der verwendeten Glassubstrate abhängt [Wak93, Feh96, Ara96, Feh97] und daher an den jeweiligen Substrattyp angepaßt werden muß. Wegen der für Glas untypischen Prozeßbedingungen bei der ZMR existieren jedoch bisher keine verlässlichen experimentellen Anhaltspunkte für die Eignung von Diffusionsbarrieresystemen auf hochtemperaturbeständigem Glas.

**Tabelle 5:** Diffusionskonstanten von B und Na in SiO<sub>2</sub> und Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nach Ref. [Lem82].

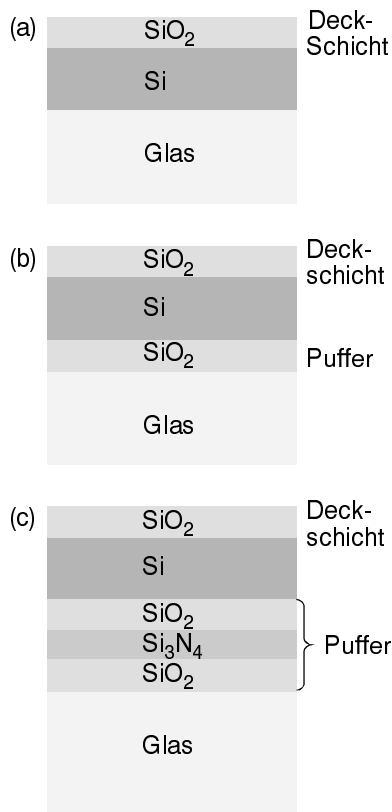
Element	Diffusionsbarriere	Temperatur (°C)	Diffusionskonstante [cm <sup>2</sup> /s]
B	SiO <sub>2</sub>	600	10 <sup>-22</sup>
B	"	1400	10 <sup>-15</sup>
Na	"	600	5×10 <sup>-7</sup>
Na	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	600	10 <sup>-19</sup>

Aufgrund der am ISE bestehenden Erfahrungen beim Zonenschmelzen auf Keramiksubstraten wurden in dieser Studie Kombinationen von SiO<sub>2</sub>- und SiN<sub>x</sub>-Schichten verschiedener Dicken benutzt. Die Schichten sind am ISE mittels PE-CVD bei niedriger Depositionstemperatur (40 bis 380°C) aus Gasmischungen bestehend aus SiH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O und N<sub>2</sub> abgeschieden worden. Mit einem Parallelplattenreaktor, betrieben bei einer Frequenz von 13,56 Mhz, lassen sich Depositionsraten bis zu 0,25 µm/min einstellen. Der Wasserstoffgehalt, besonders in den SiN<sub>x</sub>-Schichten, der Brechungsindex und die chemische Beständigkeit können kontrolliert eingestellt werden [Sche95]. Abbildung 22 zeigt ein Schema der verwendeten Schichtfolgen.

Zur Abscheidung µc-Si-Schichten mit Dicken im Bereich von 2,5 bis 30 µm bei einer Temperatur von 600°C benutzen wir die Ionen-assistierte Deposition (IAD), siehe Ref. [Oelt95, Küh97a] und Kap. 2.3.3. Die Si-Schichten werden während der Abscheidung G-dotiert und sind p-leitend mit Dotierstoffkonzentrationen zwischen 2 × 10<sup>17</sup>cm<sup>-3</sup> und 5 × 10<sup>18</sup>cm<sup>-3</sup>. Zur Vermeidung von Tröpfchenbildung (Agglomeration) aus flüssigem Si während des Aufschmelzprozesses werden die Si-Schichten mit einer 2 µm dicken SiO<sub>2</sub>-Deckschicht abgedeckt.

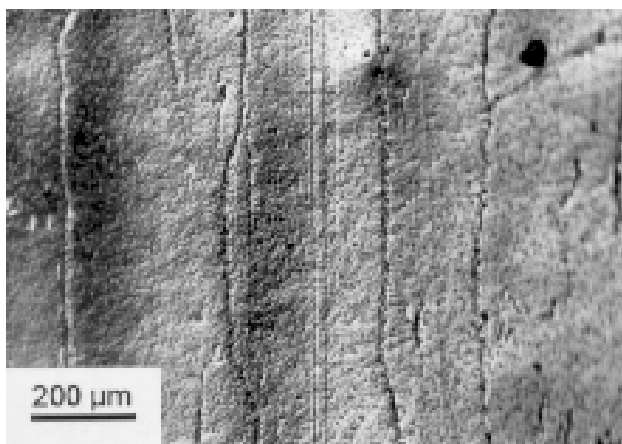
Das Zonenschmelzen der Si-Schichten vollzieht sich mit einer Geschwindigkeit von 25 bis 50 mm/min. Die thermische Stabilität des Glassubstrates setzt dabei ein unteres Limit der Ziehgeschwindigkeit um ca. 30 mm/min. Dabei erweist sich die SiO<sub>2</sub>-Deckschicht auf der Oberfläche der Si-Schicht (siehe Abbildung 22a) als essentiell, um eine Agglomeration von Si zu vermeiden. Die SiO<sub>2</sub>-Schicht zwischen Si und Glas verbessert die strukturelle Integrität der Schicht. Um die Diffusion von Verunreinigungen aus dem Glas in die Si-Schicht zu verringern, wurde außerdem ein SiO<sub>2</sub>/SiN<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>(ONO)-Pufferschichtsystem abgeschieden (siehe Abbildung 22c). In diesem Fall zeigte sich jedoch eine starke Rißbildung in der Si-Schicht während des ZMR-Prozesses.





**Abbildung 22:** Schichtfolge für ZMR-Prozess. a)  $\text{SiO}_2$ -Deckschicht, Si direkt auf Glas, b)  $\text{SiO}_2$ -Pufferschicht zwischen Si und Glas, c)  $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x/\text{SiO}_2(\text{ONO})$ -Pufferschicht zwischen Si und Glas. Dicke aller  $\text{SiO}_2$ -Schichten  $2\ \mu\text{m}$ , Dicke der  $\text{SiN}_x$ -Schicht  $0,25\ \mu\text{m}$ .

Eine Aufsicht auf eine rekristallisierte,  $10\ \mu\text{m}$  dicke Si-Schicht zeigt Abbildung 23. Während die Korngröße in der Schicht vor der Rekristallisation im sub- $\mu\text{m}$ -Bereich liegt, siehe [Küh97a], hat die rekristallisierte Schicht eine Korngröße im Bereich von  $50$  bis  $200\ \mu\text{m}$ . In einigen Bereichen der Schicht erreichen wir durch gerichtetes Zonenschmelzen Kornabmessungen von  $300\ \mu\text{m}$  Breite und bis zu  $2\ \text{mm}$  Länge. Vergleichende Versuche zum Zonenziehen von Si auf Corning 1737-Glassubstraten und Quarzglas waren nicht erfolgreich.



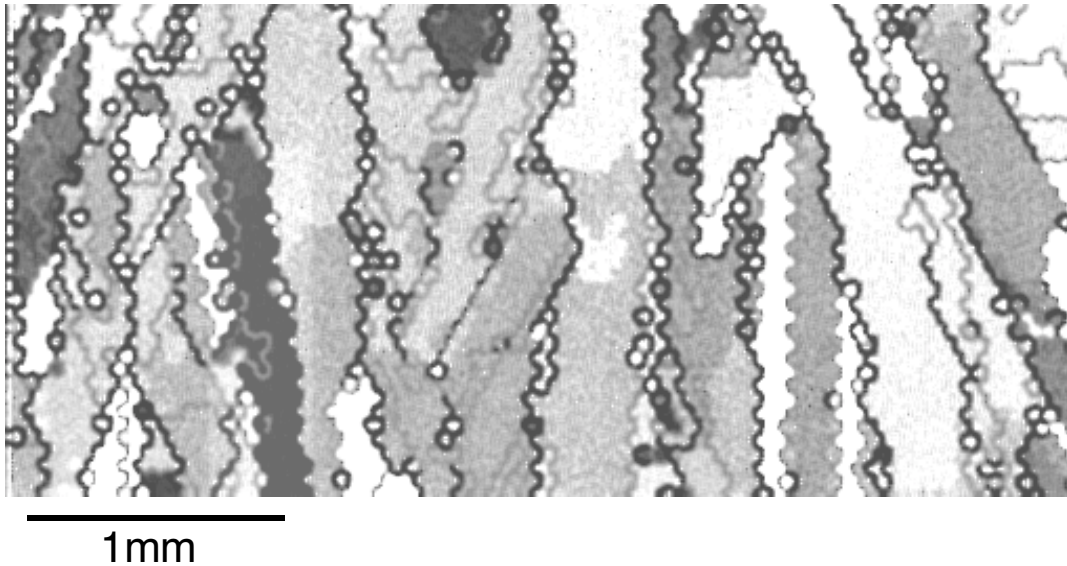
**Abbildung 23:** Aufsicht auf eine rekristallisierte Si-Oberfläche (Nomarski-Differential-Interferenz-Kontrast Aufnahme). Schichtfolge siehe Abbildung 22b,  $\text{SiO}_2$ -Deckschicht entfernt. Große Körner mit einer Breite von ca.  $300\ \mu\text{m}$  erstrecken sich bis zu  $2\ \text{mm}$ .

Eine Übersicht über viele, relativ große Körner einer rekristallisierten Si-Schicht ist mit TEM praktisch nicht durchführbar, da der durchstrahlbare Bereich viel kleiner ist als einzelne Körner. Wir benutzen daher zur strukturellen Charakterisierung rekristallisierter Si-Schichten ein rasterelektronenmikroskopisches Verfahren, die Orientierungsabbildungsmikroskopie (Orientation Imaging Microscopy, OIM). Mit dieser Technik läßt sich die Lage von Korngrenzen auf der Oberfläche polykristalliner Materialien bestimmen, indem ein Elektronenstrahl die Probenoberfläche in geeigneten Rasterschritten überstreicht und an jedem Punkt der Oberfläche eine Orientierungsbestimmung anhand eines Pseudo-Kikuchi-Beugungsbildes vorgenommen wird [Wri93]. Das Resultat einer solchen Messung ist in Abbildung 24 dargestellt. Die Lage von Großwinkelkorngrenzen wird durch dicke schwarze Linien angedeutet, schwache schwarze Linien zeigen Kleinwinkelkorngrenzen und graue Linien stehen für  $\Sigma 3$ - und  $\Sigma 9$ -Korngrenzen [Bol70]. Die OIM-Abbildung bestätigt die Existenz von ca. 300  $\mu\text{m}$  breiten und bis zu 2 mm langen Körnern, wie sie in der optischen Mikroskopabbildung (Abbildung 23) zu sehen sind.

Um die Effizienz der  $\text{SiO}_2$ - bzw. ONO-Pufferschichten in ihrer Funktion als Diffusionsbarrieren zu ermitteln, wurden SIMS-Messungen zur Bestimmung der chemischen Konzentration von Fremdatomen durchgeführt. Dabei wird aus der Messung von Tiefenprofilen der Verunreinigungen ein Konzentrationsmittelwert im Bereich von etwa 30 bis 70% der Tiefe der 10 bis 20  $\mu\text{m}$  dicken Schichten bestimmt. Tabelle 6 zeigt eine Zusammenstellung der Konzentrationen einiger Elemente, die in je einer rekristallisierten Si-Schicht ohne Pufferschicht, mit  $\text{SiO}_2$ -Pufferschicht und ONO-Pufferschicht nachgewiesen werden konnten. Die Fehler der absoluten Konzentrationen der angegebenen Elemente betragen ca. eine halbe Größenordnung, der relative Fehler der Konzentrationen der Elemente von Probe zu Probe ist im Rahmen der angegebenen Genauigkeit vernachlässigbar.

**Tabelle 6:** Verunreinigungskonzentrationen in rekristallisierten Si-Schichten in Abhängigkeit von der Schichtfolge. Konzentrationen der Elemente aus SIMS-Tiefenprofilen (siehe Text).

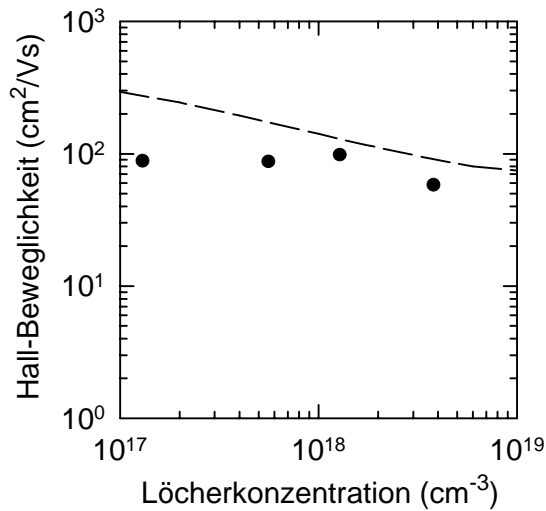
Element	Si ohne Pufferschicht	Si auf $\text{SiO}_2$ -Schicht	Si auf ONO-Schichtsystem
Al	$5,3 \times 10^{18}$	$9,0 \times 10^{18}$	$5,7 \times 10^{18}$
Mg	$7,6 \times 10^{17}$	$1,1 \times 10^{17}$	$8,1 \times 10^{16}$
Ca	$1,8 \times 10^{17}$	$3,4 \times 10^{17}$	$2,2 \times 10^{17}$
K	$4,0 \times 10^{18}$	$5,2 \times 10^{18}$	$4,2 \times 10^{18}$
Na	$1,2 \times 10^{16}$	$5,2 \times 10^{15}$	$3,1 \times 10^{15}$
Fe	$1,5 \times 10^{19}$	$2,7 \times 10^{19}$	$1,8 \times 10^{19}$



**Abbildung 24:** Übersicht der kristallographischen Orientierungen auf der Oberfläche einer zonengezogenen, 10 µm dicken Si-Schicht auf Glas (Orientation Imaging Microscopy, OIM). Körner haben einen Durchmesser bis zu ca. 300 µm und eine Länge bis zu 2 mm. Dicke schwarze Linien: Großwinkelkorngrenzen; schmale Linien: Kleinwinkelkorngrenzen; graue Linien:  $\Sigma 3$  und  $\Sigma 9$  Korngrenzen.

Die Oxid- bzw. ONO-Schichten bewirken eine Verringerung der Verunreinigungskonzentration um ca. eine Größenordnung bei den Elementen Mg und Na, bei allen anderen angegebenen Elementen ist die Konzentration fast unabhängig von der verwendeten Schichtfolge. Die hohe Konzentration von Fe in den rekristallisierten Si-Schichten ist für die Herstellung von Dünnschicht-Solarzellen problematisch und muß durch geeignete Maßnahmen gesenkt werden. Die Konzentration von Eisen, das als Spurenverunreinigung in Quarzsand vorhanden ist, der als Hauptkomponente von Glasschmelzen benötigt wird, siehe Ref. [Pfa96, Seite 26], muß entweder durch Verwendung reinerer Ausgangsmaterialien beim Erschmelzen des Glases oder durch Anwendung effizienterer Diffusionsbarrieren verringert werden.

Die Löcherbeweglichkeit in den rekristallisierten Si-Schichten, gemessen mit Hall-Effekt bei Raumtemperatur, liegt bei ca. 100 cm<sup>2</sup>/Vs bei Ladungsträgerkonzentrationen im Bereich von 10<sup>17</sup>cm<sup>-3</sup> bis 10<sup>18</sup>cm<sup>-3</sup> und fällt auf 60 cm<sup>2</sup>/Vs bei Ladungsträgerkonzentrationen von 4 × 10<sup>18</sup>cm<sup>-3</sup> ab, siehe Abbildung 25. Die Beweglichkeit von Löchern in hochdotierten, rekristallisierten Si-Schichten (> 10<sup>18</sup>cm<sup>-3</sup>) ist vergleichbar mit der in monokristallinem Si [Kla92]. Damit sind die hier vorgestellten Schichten die ersten Si-Schichten auf Glas mit einer Korngröße deutlich über 100 µm und daher aufgrund ihrer Korngröße und Majoritätsträgerbeweglichkeit als Saatschichten für die epitaxiale Abscheidung einer poly-Si-Absorberschicht sehr interessant.

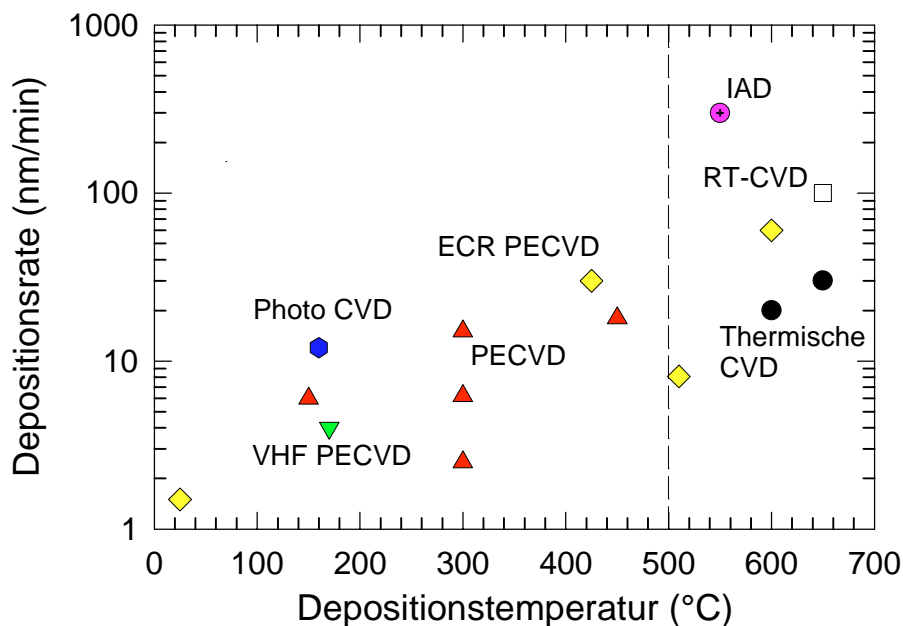


**Abbildung 25:** Löcherbeweglichkeit in rekristallisierten Si-Schichten (Punkte) bestimmt durch Raumtemperatur-Hall-Effekt-Messung mit van-der-Pauw-Geometrie (unter Annahme eines Streufaktors  $r = 1$ ). Beweglichkeiten sind vergleichbar mit Werten von monokristallinem Si (gestrichelte Linie) bei Löcherkonzentrationen oberhalb von  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .

Die Rekristallisation von Si auf hochtemperaturbeständigem Glas muß für eine praktische Anwendung optimiert werden, um große Flächen reproduzierbar und ohne Verwellung des Glases rekristallisieren zu können. Zur Reduzierung der Verunreinigungskonzentration muß entweder die Herstellung von Diffusionsbarrieren so modifiziert werden, daß diese den Rekristallisationsprozeß ohne Rißbildung überstehen, oder die thermische Belastung während der Rekristallisation muß reduziert werden. Die Rekristallisation mittels Elektronenstrahlannealing [Pau96, Kun97] könnte dazu wegen der höheren Kristallisationsgeschwindigkeit als schonendere Prozeßvariante dienen. Entsprechende Arbeiten an der Technischen Universität Hamburg-Harburg befinden sich derzeit in Vorbereitung.

### 2.3. Absorberschichten

Neben der Evaluierung geeigneter Methoden zur Herstellung kristalliner Saatschichten bestand ein weiterer Schwerpunkt des Projektes in der Evaluierung des Potentials und des Vergleiches verschiedener Techniken zur Abscheidung von Absorberschichten auf vorbekeimten Glassubstraten. Im folgenden werden nun zunächst die Methoden vorgestellt, die in diesem Projekt zur Anwendung kamen und anschließend einem systematischen Vergleich unterzogen wurden. Während bei Abscheidetemperaturen oberhalb von 1000°C Abscheideraten von mehreren  $\mu\text{m}/\text{min}$  erreicht werden, war die Realisierung technisch relevanter Abscheideraten im Bereich unterhalb von 650°C bisher nicht zufriedenstellend gelöst. Abbildung 26 zeigt einen Vergleich der epitaxialen Abscheideraten verschiedener Methoden, die in der Literatur veröffentlicht wurden und die von uns im Rahmen des Projektes in Zusammenarbeit mit der Firma ANTEC untersuchte Ionen-assistierte Deposition (IAD). Die Ionen-assistierte Abscheidung erwies, nicht nur in Bezug auf die Abscheiderate, als besonders vielversprechend und wird daher in einem separaten Abschnitt ausführlich behandelt.



**Abbildung 26:** Vergleich der epitaxialen Depositionsraten verschiedener Abscheidemethoden als Funktion der Depositionstemperatur. Daten überwiegend aus Ref.[Berg98d].

### 2.3.1. Methoden zur Herstellung kristalliner Si-Absorberschichten

Dieser Abschnitt behandelt zunächst die Epitaxie von Si-Absorberschichten auf vorbekeimtem, hochtemperaturbeständigem Glas mittels thermischer CVD bei Temperaturen um 1000°C und dann die Methoden zur Niedertemperaturepitaxie bei Temperaturen unterhalb von 650°C.

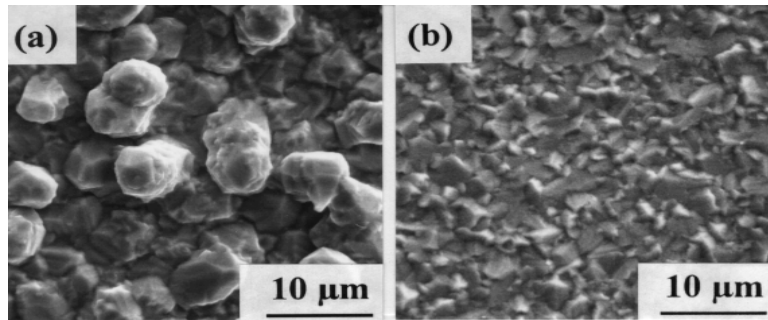
#### 2.3.1.1. Thermische Gasphasenabscheidung von kristallinem Si

Die Entwicklung des in Kapitel 2.1 beschriebenen hochtemperaturbeständigen Glases erlaubt die Abscheidung von Si aus Trichlorsilan ( $\text{SiCl}_3\text{H}$ ) bei Temperaturen um 1000°C. Damit wird erstmals die Nutzung von hohen Abscheideraten in der Größenordnung von 1  $\mu\text{m}/\text{min}$  für Dünnschicht-Solarzellen auf Glas möglich. Das vorliegende Kapitel beschreibt sowohl die direkte Abscheidung von poly-Si-Schichten auf Glas als auch die epitaktische Verdickung von Saatschichten auf vorbekeimten Gläsern.

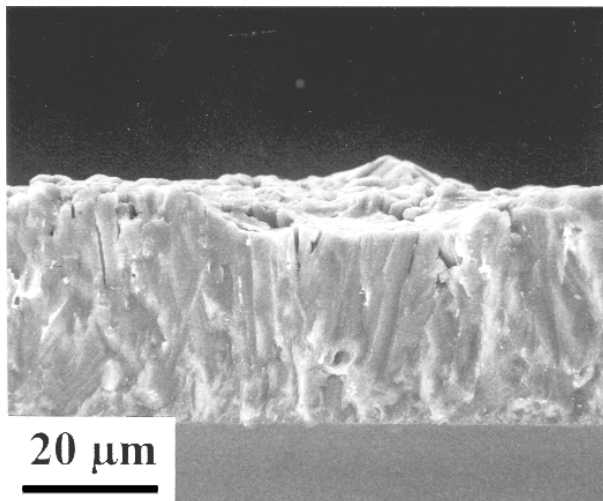
Die CVD bei atmosphärischem Druck (AP-CVD) zur Abscheidung einer mehrere  $\mu\text{m}$  dicken Absorberschicht erfolgt bei Temperaturen zwischen 900 und 1000°C mit einer Rate von etwa 1  $\mu\text{m}/\text{min}$  in einem kommerziellen Epitaxie-Reaktor der Firma Moore. Bei Depositionstemperaturen oberhalb von 900°C dampft das natürliche Oxid der Saatschicht ab, so daß eine epitaktische Abscheidung von Si auf den poly-Si-Saatschichten möglich ist. Die Abscheidungsversuche in dieser Anlage wurden von Herrn Dr. W. Appel am Institut für Mikroelektronik in Stuttgart (IMS) im Auftrag des MPI durchgeführt.

Abbildung 27 zeigt rasterelektronenmikroskopische Aufsichtsaufnahmen von Si-Schichten, die (a) direkt und (b) auf Saatschichten abgeschieden wurden. Während die direkt auf Glas abgeschiedenen Schichten sehr rauh sind, bilden die auf einer Saatschicht abgeschiedenen Schichten eine vergleichsweise glatte Oberfläche. Die mittlere Rauigkeit der in Abbildung 27b gezeigten, 10  $\mu\text{m}$  dicken Si-Schicht beträgt 3.4  $\mu\text{m}$ .

Die Si-Schichten haften fest auf dem Glassubstrat und haben keine Risse. Abbildung 28 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Querbruchs einer ca. 35  $\mu\text{m}$  dicken Si-Schicht auf Glas, die bei 1000°C mit einer Rate von ca. 1  $\mu\text{m}/\text{min}$  abgeschieden wurde.



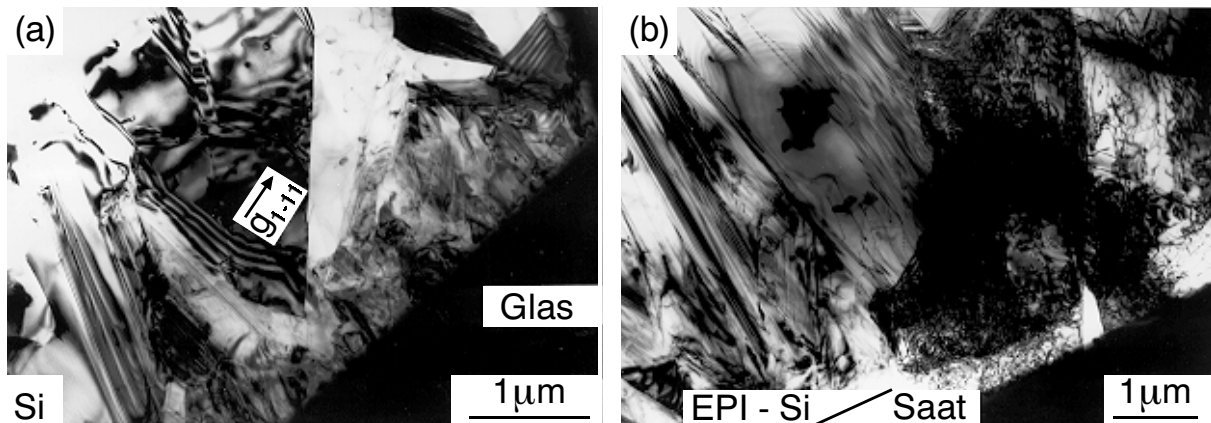
**Abbildung 27:** Polykristallines Si auf Hochtemperaturglas. a) Si direkt auf Glas. Die großen Strukturen auf der Oberfläche bestehen jeweils aus mehreren Körnern. b) Si auf Saatschicht. Schichtdicken ca. 10 µm. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen.



**Abbildung 28:** Poly-Si-Schicht mit 35 µm Dicke auf Hochtemperaturglas. Abscheidung mit Atmosphärendruck-CVD bei 1000°C aus  $\text{SiCl}_3\text{H}$  Wachstumsrate ca. 1 µm/min. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Querbruchs.

Abbildung 29 vergleicht zwei TEM-Querschnitte von Si-Schichten, die (a) direkt auf Glas und (b) auf einer Saatschicht abgeschieden wurden. Bei der direkten Abscheidung bildet sich zunächst eine feinkörnige Schicht, bei der sich im Verlauf des Dickenwachstums geeignet orientierte Körner auswachsen, während andere Körner nicht weiterwachsen. Beim Wachstum auf einer Saatschicht setzen sich Korngrenzen und ausgedehnte kristallographische Defekte der Saatschicht in der APCVD-Schicht fort. Wegen der hohen Depositionstemperatur läßt sich kein natürliches Oxid zwischen der Saat- und der Absorberschicht feststellen.





**Abbildung 29:** Polykristalline Si-Schichten auf Glas. a) Direkt auf Glas abgeschiedene Schicht, b) auf Saatschicht abgeschiedene Schicht. TEM-Querschnittsaufnahmen.

Abbildung 30 zeigt eine-TEM-Aufnahme in Aufsicht auf ein Korn einer poly-Si-Schicht auf Glas. Die Auswertung dieser und anderer Aufsichtsaufnahmen ergibt eine Defektdichte von  $> 10^8 \text{ cm}^{-2}$  innerhalb der Körner.



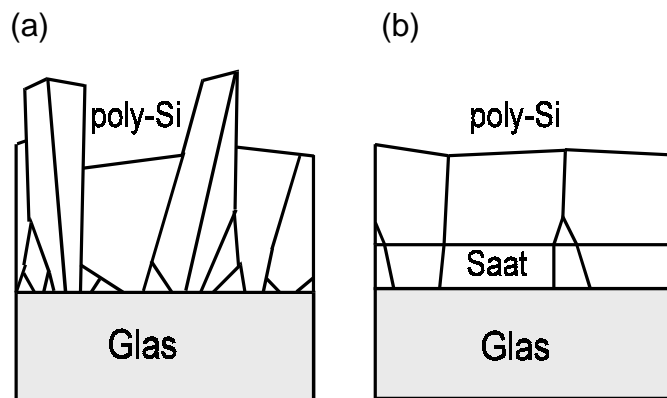
**Abbildung 30:** Aufsicht auf ein Korn einer poly-Si-Schicht auf Glas mit TEM. Die Körner enthalten Defektdichten von  $> 10^8 \text{ cm}^{-2}$ .

Röntgendiffraktometrische Untersuchungen zeigen, daß direkt auf Glas abgeschiedene Schichten mit  $5 \mu\text{m}$  Dicke eine statistische Verteilung der Kornorientierung haben, während Schichten mit einer Dicke von  $25 \mu\text{m}$  eine starke (110)-Textur aufweisen. Im Gegensatz dazu haben die auf Saatschicht epitaxial abgeschiedenen Schichten unabhängig von der Dicke stets eine (110)-Textur. Diese Analyse ergänzt die Beobachtung an den TEM-Querschnittsaufnahmen: Während die Schichtabscheidung auf Saatschichten die Korngröße und Textur der Saat im wesentlichen reproduziert, bildet sich beim direkten Wachstum auf Glas zunächst



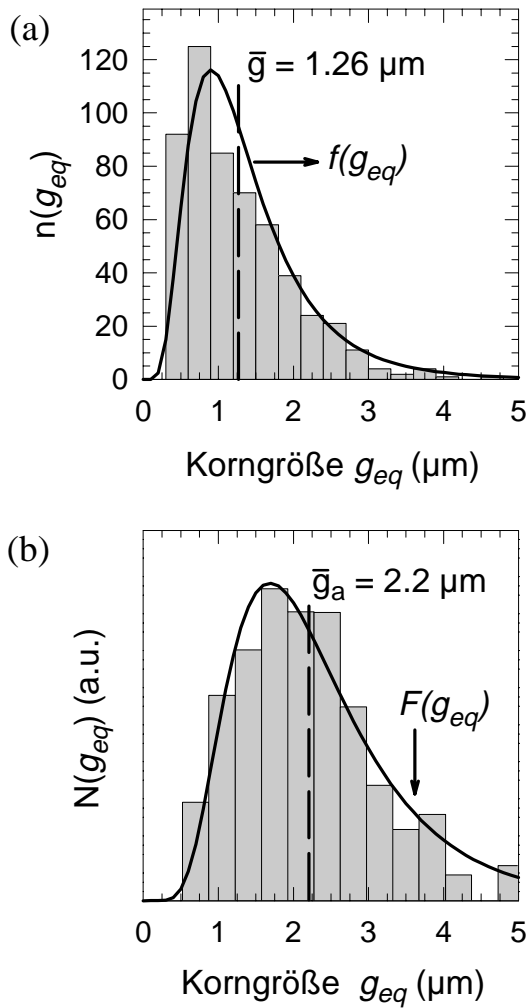
eine feinkristalline Schicht, in der dann diejenigen Kristallite weiterwachsen, die eine (110)-Orientierung senkrecht zur Oberfläche haben und deren Wachstum damit gegenüber den anderen Kristalliten begünstigt ist (siehe Abschnitt 5.1.4). Die Abbildung 31 vergleicht schematisch den Wachstumsmechanismus von direkt und auf Saatschicht abgeschiedenen Schichten.

Aus TEM-Aufnahmen in Aufsicht, die mittels computerunterstützter Bildanalyse ausgewertet werden, bestimmen wir die Korngröße von Körnern in den poly-Si-Schichten, berechnen den Äquivalenzdurchmesser  $g_{eq}$  einzelner Körner und bestimmen schließlich die mittlere Korngröße  $\bar{g}_{eq}$  (siehe Ref.[Berg97a]). Um den Flächenanteil einer Schicht zu bestimmen, der mit Körnern einer bestimmten Größe  $g_{eq}$  bedeckt ist, berechnen wir außerdem die flächengewichtete Korngrößenverteilung. Die Verteilung  $n(g_{eq})$ , siehe Abbildung 32a, hat eine mittlere Korngröße von  $\bar{g}_{eq} = 1,26 \pm 0,07 \mu\text{m}$ , während die flächengewichtete Verteilung  $N(g_{eq})$ , siehe Abbildung 32b, einen Mittelwert von  $\bar{g}_a = 2,2 \pm 0,1 \mu\text{m}$  hat.



**Abbildung 31:** Schematische Darstellung des Wachstums von Si auf Glas aus AP-CVD: a) Si direkt auf Glas abgeschieden nukleiert feinkörnig, geeignet orientierte Körner wachsen aus. b) Auf Saatschicht abgeschiedene Si-Schichten reproduzieren die Korngröße der Saat.

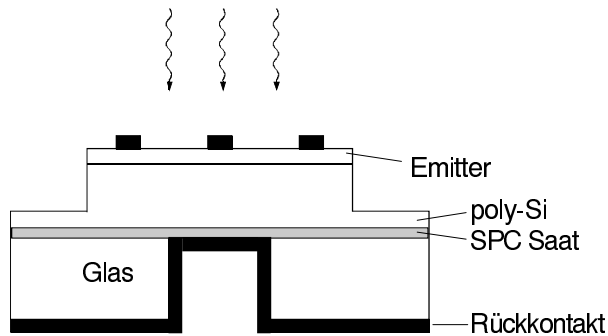
Die Si-Schichten aus der Gasphasenepitaxie sind Bor-dotiert und daher p-leitend. Die Majoritätsträgerbeweglichkeit läßt sich durch Hall-Effekt-Messung bei Raumtemperatur bestimmen. Bei einer Ladungsträgerkonzentration von ca.  $7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , beträgt die Löcherbeweglichkeit  $37 \pm 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Bei geringeren Ladungsträgerkonzentrationen um  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  sinkt die Hall-Beweglichkeit auf wenige  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ . Wasserstoffpassivierung [Pan91] mit einem DC-Plasma verbessert die Löcherbeweglichkeit auf  $68 \pm 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  bei einer Ladungsträgerkonzentration von  $7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Diese Beweglichkeit beträgt etwa ein Drittel der Löcherbeweglichkeit in monokristallinem Si der gleichen Dotierung.



**Abbildung 32:** a) Korngrößenverteilung  $n(g_{eq})$  (Balken) in einer 10  $\mu\text{m}$  dicken poly-Si-Schicht, die auf einer 1  $\mu\text{m}$  dicken Saatschicht abgeschieden wurde. Statistik aus der Auswertung von TEM-Aufnahmen von 538 Körnern. Mittlere Korngröße  $\bar{g} = 1,26 \mu\text{m}$ . Durchgezogene Linie: Anpassung einer log-normal-Verteilung an die experimentellen Daten. b) Flächengewichtete Korngrößenverteilung  $N(g_{eq})$  (Balken) und Anpassung einer flächengewichteten log-normal-Verteilung (durchgezogene Linie) an die experimentellen Daten, Mittelwert der flächengewichteten Verteilung  $\bar{g}_a = 2,2 \mu\text{m}$ . Abbildung aus Ref. [Berg97c].

### 2.3.1.2. Testsolarzellenstrukturen auf Hochtemperaturglas

Mit der oben beschriebenen Hochtemperatur-CVD wurden für die Herstellung von Dünnschichtsolarzellenstrukturen poly-Si-Schichten mit Dicken von ca. 5 bis 10  $\mu\text{m}$  auf Glas des Typs NK4303 abgeschieden. Abbildung 33 zeigt einen schematischen Querschnitt einer solchen Teststruktur, die Tabelle 7 gibt die Prozeßfolge zur Herstellung der Strukturen wieder. Testsolarzellen dieser Art ermöglichen die Charakterisierung der Si-Schichten im Hinblick auf ihre Eignung als Basismaterial für Dünnschichtsolarzellen, sind aber, wie im vorigen Abschnitt dargestellt, nicht geeignet für die Realisierung effizienter Solarzellen.



**Abbildung 33:** Solarzellenteststruktur mit Kontaktierung der Basis auf der Rückseite der Zelle und Kontaktfingerstruktur auf der lichtzugewandten Seite.

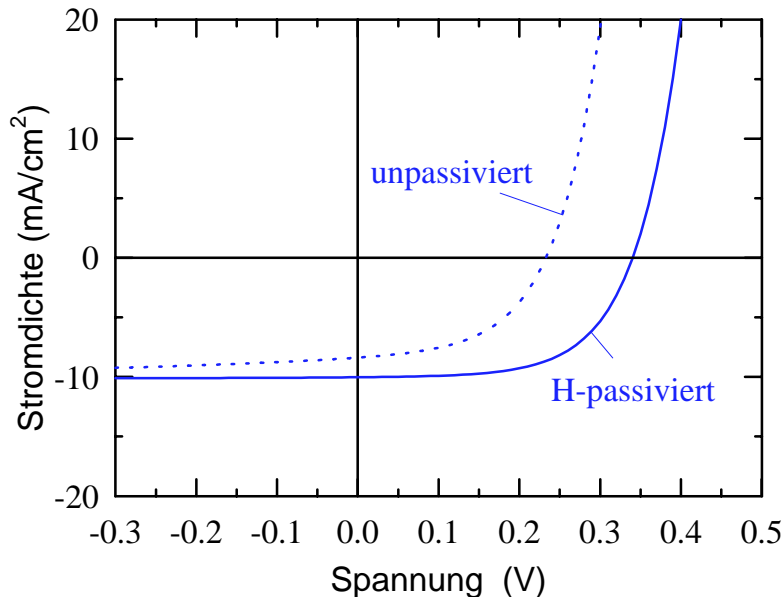
**Tabelle 7:** Prozeßablauf zur Herstellung von Dünnschicht-Testsolarzellenstrukturen aus polykristallinen Si-Schichten aus der HT-CVD auf Hochtemperaturglas.

Prozeßschritt	Parameter / Kommentar
Si-Schicht polieren	nur für optische Messungen wichtig
ganzfällige Diffusion des Emitters	aus Bor-haltiger Feststoffquelle bei 900°C, 30 min
Oxidation	900°C für 90 min
Oxid ätzen	in HF zur Entfernung von Bor-Silikatglas
Ti/Pd/Ag-Kontaktfinger Vorderseite	aufdampfen durch Schattenmaske
Mesaätzen der aktiven Zellfläche	Definition des Emittergebietes
Glas lokal rückseitig durchätzen	Kontakt zur Schichtrückseite
Al-Rückseitenkontakt	Al aufdampfen und bei 420°C für 10 min in Formiergas tempern
Wasserstoffpassivierung (optional)	mit atomarem Wasserstoff mittels H <sub>2</sub> -Dissoziation bei 50 Pa an heißem Draht (1700°C) bei 350°C Substrattemperatur für 30 min

Die detaillierte elektrische Charakterisierung der Testsolarzellen wurde von Dr. R. Brendel durchgeführt und kürzlich veröffentlicht [Bre97b]. Mit dem oben dargestellten Prozeß läßt sich vor allem das Leerlaufspannungspotential der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Schichten ermitteln. Der Kurzschlußstrom der Strukturen ist wegen des Fehlens von Lichtfallen gering und läßt keine Rückschlüsse auf zu erwartende Wirkungsgrade zu. Die Leerlaufspannung einer Teststruktur kann als Indikator für das Wirkungsgradpotential einer Solarzelle bestehend aus einer Si-Schicht gleicher elektronischer Qualität und einem optimierten optischen und elektrischen Design dienen.

Abbildung 34 zeigt Strom-Spannungskennlinien (IV-Kennlinien) einer Testsolarzelle vor und nach Wasserstoffpassivierung [Plie97]. Mit Zellen wie dieser erhalten wir maximale

Leerlaufspannungen von  $V_{oc} = 362$  mV nach Wasserstoffpassivierung. Aus der gezeigten Kennlinie ergibt sich eine Leerlaufspannung von 233 mV vor und 340 mV nach Wasserstoffpassivierung. Die Messung der internen Quantenausbeute ergibt eine Diffusionslänge von  $2,0 \pm 0,6$   $\mu\text{m}$  vor und  $3,2 \pm 0,6$   $\mu\text{m}$  nach Wasserstoffpassivierung.



**Abbildung 34:** *Hellkennlinie einer Testsolarzellenstruktur bei Beleuchtung mit Halogenlampe bei 298 K. Leerlaufspannung 233 mV vor H-Passivierung und 340 mV nach H-Passivierung. Aktive Zellfläche 0.5 cm<sup>2</sup>. Abbildung nach [Bre97b].*

Temperaturabhängige Messungen des Dunkelstroms im Temperaturbereich zwischen 275 und 364 K ergeben einen Diodenidealitätsfaktor von  $n_{id} \approx 2$  und zeigen damit, daß die Rekombination von Minoritätsladungsträgern in den Strukturen durch die Rekombination in der Raumladungszone bestimmt wird. Der Dunkelstrom der Zellen verringert sich nach Wasserstoffpassivierung um ca. eine Größenordnung und beträgt bei Raumtemperatur  $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  vor und  $6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  nach der Pasivierung [Bre97b].

Die Herstellung von Testsolarzellenstrukturen mit CVD-Schichten, die auf Saatschichten unterschiedlicher Phosphordotierung und damit unterschiedlicher Korngröße abgeschieden wurden, zeigt keine Abhängigkeit der Leerlaufspannung von der Korngröße. Es liegt daher der Schluß nahe [Bre97b], daß die Leerlaufspannung der hier beschriebenen Testsolarzellen nicht durch die Korngröße, sondern durch die hohe Defektdichte innerhalb der Körner begrenzt wird. Die Existenz flächenhafter Gebiete mit einer hohen Rekombinationsrate, wie sie im E-BIC-Kontrast, siehe Abbildung 35, sichtbar sind, legt darüber hinaus den Schluß nahe, daß kleinere Kristallite, wie sie in der log-normalen Korngrößenverteilung der hier beschriebenen Schichten stets vorkommen, oder Ansammlungen von Kristalliten die Leerlaufspannung der gesamten Schicht begrenzen.

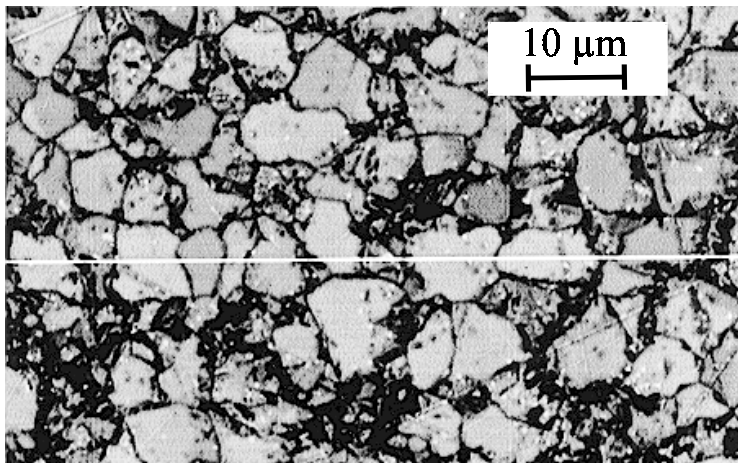
Die Leerlaufspannung der hier vorgestellten Testsolarzellenstrukturen wird durch Rekombination in der Raumladungszone begrenzt, die wahrscheinlich durch eine hohe Dichte ausgedehnter Defekte innerhalb der Körner hervorgerufen wird. Die mikroskopische Ursache für das Auftreten flächenhafter rekombinationsaktiver Gebiete ist noch nicht aufgeklärt. Die oben beschriebenen Si-Schichten sind daher zur Realisierung praktisch relevanter Solarzellenwirkungsgrade ungeeignet. Zur Verbesserung der Si-Schichtqualität bietet sich die Herstellung von zonenrekristallisierten poly-Si-Schichten (siehe Kap. 4.3) auf Hochtemperaturglas als eine interessante Alternative zur Realisierung eines Dünnschicht-Solarzellenprozesses auf Glas bei hohen Temperaturen an.

Die Minoritätsträgerdiffusionslänge in den Si-Schichten läßt sich nach der Herstellung einfacher Test-Diodenstrukturen durch Messung der internen Quantenausbeute bestimmen [Bre97b]. Bei direkt auf Glas abgeschiedenen Schichten steigen die Diffusionslänge und die Korngröße mit der Schichtdicke. Bei einer Schichtdicke von  $3,5 \mu\text{m}$  erhalten wir eine Diffusionslänge von  $0,4 \pm 0,2 \mu\text{m}$ , während die Diffusionslänge bei einer  $20 \mu\text{m}$  dicken Schicht  $3,1 \pm 0,5 \mu\text{m}$  beträgt. Im Gegensatz dazu haben die Schichten, die auf einer Saatschicht abgeschieden wurden, unabhängig von der Schichtdicke eine Diffusionslänge im Bereich von  $L = 1,6$  bis  $3,2 \mu\text{m}$ .

Da die direkt auf Glas abgeschiedenen Si-Schichten eine Diffusionslänge haben, die stets kleiner ist als die Schichtdicke, ist die direkte Abscheidung von poly-Si für Dünnschicht-Solarzellen ungeeignet. Die Vorbekeimung des Glassubstrates mit einer hinreichend grobkörnigen Saatschicht ist somit eine Voraussetzung zur Herstellung von Absorberschichten mit einer Diffusionslänge, die größer ist als die Schichtdicke. Simulationsrechnungen des Wirkungsgradpotentials von kristallinen Si-Dünnschicht-Solarzellen haben gezeigt, daß eine Diffusionslänge von ca.  $2 \mu\text{m}$  ausreicht, um bei sehr gutem Lichteinfang mit einer Si-Schichtdicke von  $< 1 \mu\text{m}$  und einer Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit  $S < 3 \times 10^4 \text{ cm/s}$  einen Solarzellenwirkungsgrad von 14,1% und eine Leerlaufspannung von 591 mV zu erreichen [Bre97d]. Diese Simulationsrechnungen setzen allerdings einen ein-dimensionalen Ladungsträgertransport und damit homogene Materialeigenschaften der Si-Schicht voraus.

Untersuchungen am Rasterelektronenmikroskop unter Verwendung orts aufgelöster Elektronenstrahl-induzierter Messungen des Stromes (Electron-Beam Induced Current, E-BIC) an Test-Diodenstrukturen erlauben die räumliche Auflösung rekombinationsaktiver Gebiete einer Solarzelle. Abbildung 35 zeigt das E-BIC-Bild einer poly-Si-Schicht, die auf

einer Phosphor-dotierten Saatschicht abgeschieden wurde [Bre97b]. Bei den schwarzen Linien handelt es sich, in Übereinstimmung mit den aus TEM-Messungen bestimmten Korngrößen, um Korngrenzen. Neben diesen Korngrenzen existieren noch weitere dunkle, also rekombinationsaktive Gebiete, deren Ursprung z. Zt. ungeklärt ist. Um den mikroskopischen Ursprung der Ladungsträgerrekombination in diesen im E-BIC Bild dunklen Gebieten zu klären, sind TEM-Zielpräparationen erforderlich, bei denen ein mit E-BIC untersuchter Bereich bei der Abbildung im TEM durchstrahlt wird.



**Abbildung 35:** Oberfläche einer poly-Si-Schicht auf Glas im E-BIC-Kontrast. Dunkle Gebiete sind Bereiche erhöhter Minoritätsträgerrekombination. Dunkle Linien: Korngrenzen. Ursprung der dunklen, nicht linienförmigen Bereiche ungeklärt. Abb. aus [Bre97b].

Die hier vorgestellten Ergebnisse zeigen, daß die elektrischen Eigenschaften der bei hoher Temperatur auf Glas abgeschiedenen Si-Schichten räumlich sehr inhomogen sind. Diese Inhomogenität, die wahrscheinlich durch die hohe Defektdichte innerhalb der Körner der poly-Si-Schicht und die breite Korngrößenverteilung hervorgerufen wird, beeinträchtigt die Anwendbarkeit des Materials für Dünnschicht-Solarzellen. Eine deutliche Erhöhung der Korngröße und Reduzierung der Defektdichte innerhalb der Körner erscheint im Moment als unumgängliche Voraussetzung zur Realisierung effizienter Dünnschicht-Solarzellen aus poly-Si-Schichten, die bei hoher Temperatur abgeschieden werden.

### 2.3.1.3. Niedertemperaturepitaxie-Verfahren

Zur Verdickung von Saatschichten auf kommerziellen Glassubstraten werden Abscheidetechniken benötigt, mit denen sich Si auf dünnen, polykristallinen Si-Schichten epitaktisch mit hoher Rate und bei niedriger Temperatur abscheiden läßt. Die Si-Abscheidung kann dabei aus einer metallischen Lösung oder aus der Gasphase erfolgen. Bei epitaktischer Abscheidung aus der Lösung spricht man von Flüssigphasenepitaxie (LPE, Liquid Phase Epitaxy). Bei der Abscheidung aus der Gasphase gibt es zwei grundsätzliche Varianten, i) die chemische Gasphasenabscheidung (CVD, Chemical Vapor Deposition), bei der Silane entweder thermisch aktiviert oder plasmaunterstützt (PE-CVD, Plasma Enhanced-CVD) gespalten werden, und ii) die physikalische Gasphasenabscheidung, bei der, wie bei der Molekularstrahlepitaxie (MBE, Molecular Beam Epitaxy), Si im Ultrahochvakuum verdampft wird. Die Wachstumsrate bei der MBE ist sehr gering und der technologische Aufwand hoch, daher kommt die MBE für die Si-Solarzellentechnologie nicht in Betracht. Bei der Ionen-assistierten Deposition (Ion-assisted Deposition, IAD) wird ein Teil der verdampften Si-Atome ionisiert, um eine höhere Beweglichkeit der Adatome auf der Wachstumsfläche zu erreichen. Durch diese Maßnahme läßt sich die Qualität von Si-Schichten erheblich verbessern.

In den folgenden Abschnitten werden zunächst die charakteristischen Eigenschaften der oben dargestellten Verfahren diskutiert und die Abscheideraten zusammengestellt, die mit den Verfahren in der Literatur und eigenen Arbeiten erreicht wurden. Nach einer Diskussion der Techniken zur Oxidentfernung bei niedrigen Temperaturen vor der Epitaxie folgt eine ausführliche Beschreibung der IAD, die wegen ihrer hohen epitaktischen Abscheideraten bei niedrigen Temperaturen für kristalline Si-Dünnschicht-Solarzellen auf Glas besonders interessant erscheint.

*Flüssigphasenepitaxie:* Die LPE aus Ga-Lösung erlaubt die epitaktische Abscheidung von Si-Schichten auf (111)-orientierten Si-Substraten bei Temperaturen um 450°C. Epitaktisches Wachstum tritt jedoch nur auf (111)-orientierten Si-Oberflächen ein, die mit einer gepufferten Flußsäure-Lösung vorbehandelt sind [Berg94a]. Um den Temperaturbereich der Epitaxie bei der LPE zu erweitern, haben wir ein spezielles Oberflächenpassivierungsverfahren entwickelt, das auf einer chemischen Passivierung mittels aufgedampfter Metallfilme basiert. Hiermit gelang die Epitaxie auf (111)-Si bei Temperaturen um 570°C [Küh96a]. Im Gegensatz zur Epitaxie auf einkristallinem Si ist aber die Epitaxie mit LPE auf poly-Si bei

niedrigen Temperaturen nicht möglich. Diese Ergebnisse haben nicht etwa technologische, sondern thermodynamische Ursachen: Die Übersättigung der Nährlösung ist bei der LPE mit einigen Prozent vergleichsweise gering. Diese Nähe der Abscheidemethode zum thermodynamischen Gleichgewicht verhindert nicht nur die Bildung einer geschlossenen Schicht auf einer dünnen, feinkörnigen Saatschicht, sondern führt auch zur teilweisen Auflösung der Saatschicht selbst [Küh97]. Die Erklärung dieser Beobachtung wird sowohl wegen der grundsätzlichen als auch technologischen Relevanz des Phänomens in Abschnitt 2.3 behandelt. Als unmittelbare Konsequenz ergibt sich, daß Depositionsmethoden zur Niedertemperaturabscheidung von poly-Si-Schichten mit einer hohen Übersättigung der Nährphase arbeiten müssen, um die Herstellung geschlossener und für Bauelement-Anwendungen hinreichend glatter Schichten auf Glas zu ermöglichen.

Wegen der hohen Löslichkeit von Ga in Si lassen sich bei der LPE aus Ga relativ hohe Abscheideraten erreichen. Bei einer Wachstumstemperatur von 670°C ergibt sich auf einer (111)-orientierten Si-Oberfläche eine Wachstumsrate von 0,4 µm/min, die Dotierung der Si-Schicht liegt aufgrund des Ga-Einbaus während des Wachstums bei einigen 10<sup>18</sup>cm<sup>-3</sup>. Die Rate sinkt auf 0,04 µm/min bei einer Temperatur von 440°C, wobei sich bei dieser Wachstumstemperatur eine Dotierung von einigen 10<sup>19</sup>cm<sup>-3</sup> einstellt [Oga95]. Die LPE von Si aus Ga erlaubt nur bei Temperaturen um 650°C Dotierungen, die für Bauelemente hinreichend niedrig sind, daher müssen bei höheren Wachstumstemperaturen andere Lösungsmittel benutzt werden. Im Temperaturbereich von 900 bis 1000°C eignen sich Sn und In als Lösungsmittel. Mit Sn läßt sich in konventionellen LPE-Anlagen bei einer Wachstumstemperatur um 950°C eine Wachstumsrate von 0,2 µm/min erzielen. Neuere Arbeiten zur Erhöhung der Abscheideraten zeigen, daß mit Hilfe großer Temperaturgradienten und Vibrationsanregung durch Schalleinwirkung bei einer Depositionstemperatur von 930°C eine Wachstumsrate von 2 bis 4 µm/min mit sog. R-LPE (Rapid - LPE) erreicht werden kann [Höt97].

*Chemische Gasphasenabscheidung:* Thermische CVD aus SiCl<sub>2</sub>H<sub>2</sub> oder SiH<sub>4</sub> [Sze88, S. 62] läßt sich für die Si-Epitaxie bei Temperaturen oberhalb von ca 500°C einsetzen [Sed92], allerdings nur mit Raten in der Größenordnung von 10 nm/min. Die Abscheiderate bei der thermischen CVD nimmt naturgemäß mit der Temperatur stark zu. Die Abscheidung aus der Gasphase durch Plasmaanregung bei sehr hohen Frequenzen (Very High Frequency Plasma Enhanced-Chemical Vapor Deposition, VHF PE-CVD) ermöglicht epitaktisches Wachstum bei Temperaturen unterhalb von 200°C, jedoch nur mit Raten von 4,4 nm/min



[Tor95]. Photochemische CVD erreicht bei 200°C epitaktische Wachstumsraten von 12 nm/min [Osh94], während konventionelle PE-CVD Systeme mit Raten im Bereich von 6 bis 18 nm/min bei Temperaturen zwischen 150 und 450°C arbeiten [Fuj95].

Eine Schwierigkeit sowohl bei der Niedertemperaturepitaxie z. B. mit Plasma-Verfahren als auch bei der MBE besteht im Zusammenbruch des epitaktischen Wachstums nach Erreichen einer kritischen Schichtdicke, die von der Abscheidetemperatur abhängt. Das Phänomens wird in Ref.[Eag93, Eag95] ausführlich behandelt.

Tabelle 8 vergleicht die in der Literatur dokumentierten Abscheideraten für die Epitaxie von Si. Die Deposition einer 5 µm dicken, kristallinen Si-Schicht bei Temperaturen unterhalb von 600°C dauert mit den oben beschriebenen Verfahren mehrere Stunden und ist daher für eine industrielle Anwendung untauglich. Die *Ionen-assistierte Deposition* erscheint für die Anwendung in kristallinen Si-Dünnschicht-solarzellen wegen ihrer relativ hohen epitaxialen Abscheiderate bei Temperaturen um 600°C sehr interessant und wurde daher im Rahmen dieser Arbeit ausführlich untersucht.

**Tabelle 8:** Vergleich von Abscheideraten bei der Epitaxie von Si mit verschiedenen Plasma-CVD Methoden, der LPE, der IAD und der thermischen CVD.

Depositionsmethode	Temperatur (°C)	Abscheiderate (µm/min)	Referenz
VHF-PE-CVD	< 170	0.0044	Tor95
Photo-CVD	< 200	0.012	Osh94
PE-CVD	150 ... 450	0.006 ... 0.018	Fuj95
LPE aus Ga	440	0.04	Oga95
„	670	0.4	„
LPE aus Sn	950	0.2	Berg94a
R-LPE aus In	930	2 ... 4	Höt97
IAD	550	0.3	diese Arbeit
Thermische CVD	600	0.02	Sed92
„	650	0.06	Sang 93
„	750	0.3	„
„	1000	0.7 ... 1	Berg97c
„	1200	5 ... 10	Heb97

### 2.3.2. Vergleich der Si-Abscheidung aus der Lösung und der Gasphase

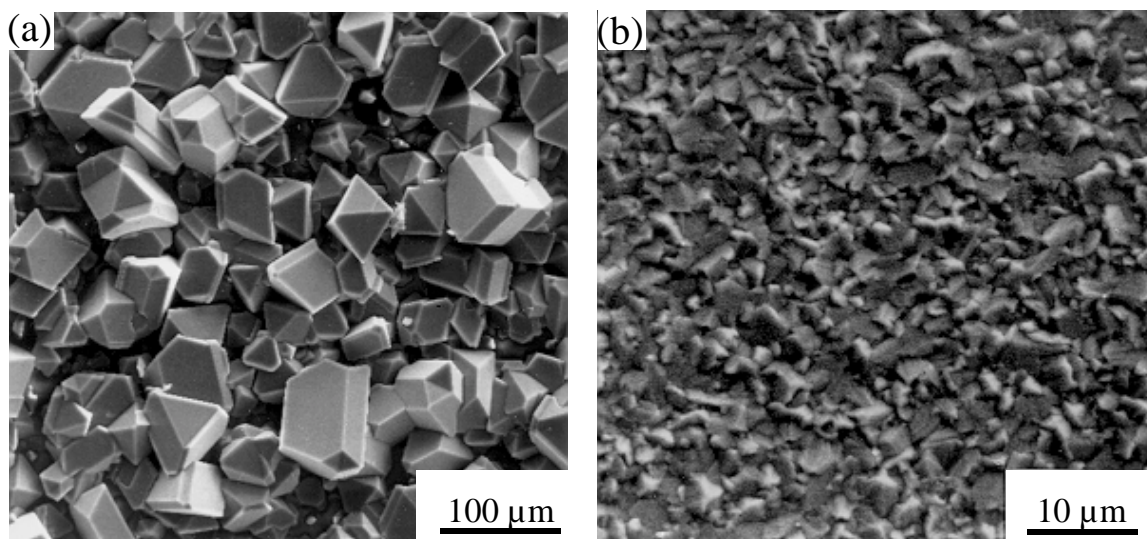
Die epitaktische Abscheidung auf dünnen Saatschichten zielt auf die schnelle Verdickung der Saatschicht unter Erhaltung der kristallinen Eigenschaften der Saat. Mit CVD erhalten wir bei Abscheidetemperaturen um 1000°C relativ glatte, geschlossene Si-Schichten. Experimente zur Abscheidung mittels LPE bei Temperaturen um 900°C zeigen aber, daß sich sehr rauhe, nicht geschlossene Schichten bilden. Dieses Ergebnis steht in Kontrast zu früheren Experimenten zur Abscheidung von Si aus der LPE auf monokristallinen [Wer93] oder grobkörnigen poly-Si-Substraten [Wagn94, Web95] und weisen darauf hin, daß die Korngröße auch bei der Epitaxie eine fundamentale Rolle spielt. Unsere Experimente zeigen erstmals, daß die kritische Keimgröße eine entscheidende Rolle bei der LPE auf dünnen, feinkörnigen Saatschichten spielt. Der Betrag der kritischen Keimgröße kann aufgrund thermodynamischer Betrachtungen bestimmt werden und legt die untere Grenze für die Stabilität von Kristalliten fest [Eer93]. Kristallite der Saatschicht, die kleiner als die kritische Keimgröße sind, sind thermodynamisch instabil und werden während des Wachstumsprozesses aufgelöst. Wir zeigen sowohl experimentell als auch theoretisch, daß die LPE auf feinkörnigen Saatschichten durch den Effekt der kritischen Keimgröße bestimmt wird. Die Deposition mittels LPE findet nahe am thermodynamischen Gleichgewicht statt, daher ist die kritische Keimgröße hier im Vergleich zu anderen Depositionstechniken groß. Die Korngrößenverteilung in den festphasenkristallisierten Si-Schichten ist sehr breit, und ein großer Anteil an Kristalliten in diesen Schichten ist kleiner als die kritische Keimgröße und verschwindet während des LPE-Prozesses. Wir bestätigen den oben dargestellten Mechanismus quantitativ durch einen Vergleich der Keimdichten der LPE-Schichten mit den Keimdichten der ursprünglichen Korngrößenverteilung in der Saatschicht.

Flüssigphasenepitaxie aus In-Lösungen dient zur Abscheidung einer mehrere zehn Mikrometer dicken Si-Schicht auf den festphasenkristallisierten Saatschichten. Vor der Epitaxie wird das Substrat mit einer RCA-Reinigung vorbehandelt [Ker87], auf die ein HF-Ätzschritt zur Entfernung des Oxides folgt. In einer Kippiegelanlage [Bau74] werden das Substrat und die Lösung in einer hochreinen Wasserstoffatmosphäre auf die Sättigungstemperatur  $T_S$  der metallischen Lösung erhitzt. Eine Abkühlung der Lösung um wenige Grad  $\delta T$  unter die Sättigungstemperatur erzeugt eine Übersättigung der Lösung. In diesem Zustand wird die Lösung auf das Substrat aufgekippt. Die Übersättigung wird durch eine kontinuierliche Abkühlung der Lösung aufrechterhalten. Der Wachstumsprozeß wird durch Abkippen

der Lösung vom Substrat nach Abkühlung um ein paar Grad unterbrochen, um die Keimbildung auf dem Substrat zu untersuchen.

Zur Atmosphärendruck-CVD von Si auf Saatschichten nutzen wir Trichlorsilan ( $\text{SiHCl}_3$ ) verdünnt in  $\text{H}_2$  als Quellgas. Vor der Abscheidung werden die Substrate ebenfalls mit einer RCA-Reinigung, gefolgt von einem HF-Ätzschritt, behandelt und für 10 min bei  $1000^\circ\text{C}$  in  $\text{H}_2$ -Atmosphäre vorgeheizt, um natürliches Oxid zu desorbieren.

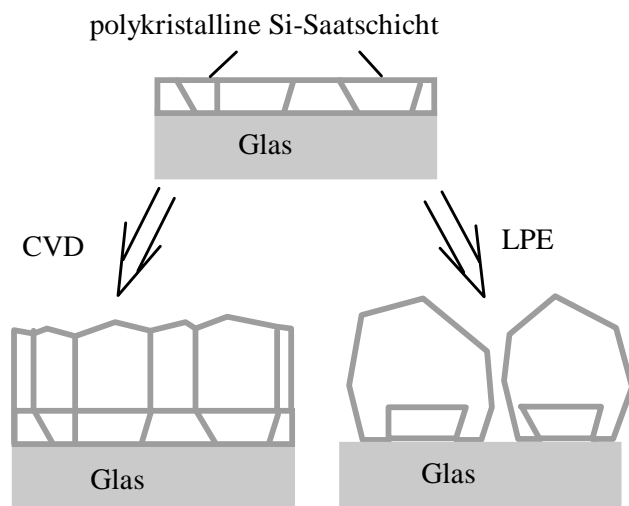
Abbildung 36 zeigt Si-Schichten, die mit beiden Verfahren abgeschieden wurden. Die mit LPE abgeschiedenen Schichten sind sehr rau, bestehen aus stark facettierten Kristalliten mit einem Durchmesser von über  $100\ \mu\text{m}$  und sind diskontinuierlich. Die in Abbildung 36a gezeigte Schicht wurde aus einer übersättigten In-Lösung in einem Temperaturintervall zwischen  $900$  und  $600^\circ\text{C}$  gezüchtet. Die Morphologie der mit CVD abgeschiedenen Schichten unterscheidet sich erheblich von der der aus der LPE abgeschiedenen Schichten. Abbildung 36b zeigt eine wesentlich glattere, geschlossene Si-Schicht mit nur wenig Facettierung. Während die CVD-Schichten mittels Hall-Effekt-Messungen elektrisch charakterisiert werden konnten, war dies bei den Schichten aus der LPE wegen deren Diskontinuität nicht möglich.



**Abbildung 36:** Si-Schichten abgeschieden auf  $1\ \mu\text{m}$  dicken poly-Si-Saatschichten. a) Über  $100\ \mu\text{m}$  große, facettierte Si-Kristallite beim Wachstum mit LPE aus In-Lösung in einem Temperaturintervall von  $900$  bis  $600^\circ\text{C}$ . b) Poly-Si-Schicht mit einer Dicke von  $10\ \mu\text{m}$  gezüchtet mit CVD bei  $1000^\circ\text{C}$ . Relativ glatte, geschlossene Schicht. Rasterelektronenmikroskopische Aufsichten. Abb. aus Ref.[Küh96b].

Abbildung 37 zeigt einen schematischen Querschnitt des Wachstums bei der LPE und der CVD: Die feinkörnigen Saatschichten mit einer maximalen Korngröße von  $7\ \mu\text{m}$  und einer breiten Korngrößenverteilung enthalten eine große Anzahl von Kristalliten mit

unterkritischer Größe und verhalten sich daher nicht wie eine einheitliche Substratunterlage. Teile der Saatschicht, nämlich solche Kristallite mit einem Durchmesser  $< 0,5 \mu\text{m}$ , werden während der LPE aufgelöst. Die verbleibenden Saatkristallite dienen als Nukleationszentren für die Si-Abscheidung aus der flüssigen Phase und geben Anlaß zur Entstehung einzelner Kristallite, die teilweise auf einen Durchmesser von ca.  $100 \mu\text{m}$  anwachsen (siehe Abbildung 36a). Die Schicht ist daher nicht kontinuierlich. Bei der CVD ist die kritische Keimgröße mindestens 25-mal kleiner als bei der LPE. Die Kristallite in den Saatschichten übertreffen die kritische Größe bei der CVD, die Saatschicht wird daher beim Wachstum aus der Gasphase nicht angelöst, und es entsteht eine kontinuierliche Schicht (siehe Abbildung 36b), deren Korngrößenverteilung der der darunterliegenden Saatschicht entspricht. Die stark unterschiedliche Morphologie der Schichten aus der flüssigen Phase bzw. aus der Gasphase ist jedoch nicht nur eine Konsequenz des Unterschiedes der kritischen Keimgröße, sondern ist auch auf eine unterschiedliche Variationsbreite der Anisotropie der Wachstumsraten als Funktion der Oberflächenorientierung der Kristallite zurückzuführen. Beide Effekte werden im Folgenden ausführlich diskutiert.



**Abbildung 37:** Schematische Darstellung des Wachstums von Si auf Saatschichten mit CVD und LPE: Bei der CVD wird die Korngrößenverteilung der Saatschicht reproduziert, während bei der LPE wegen der großen kritischen Keimgröße viele Kristallite während des Wachstums aufgelöst werden. Verbleibende Kristallite dienen als Nukleationskeime für das Wachstum einzelner, stark facettierter Kristallite.

Der Schlüssel zum Verständnis der oben dargestellten experimentellen Ergebnisse ist die Anwendung des Konzeptes der kritischen Keimgröße auf die Deposition von feinkristallinen Si-Schichten. Aus thermodynamischen Betrachtungen ist wohlbekannt, daß die sogenannte kritische Keimgröße eine entscheidende Rolle beim Kristallwachstum spielt [Eer93]: Wenn kleine Kristallite in Kontakt mit einer übersättigten, metastabilen Lösung gebracht werden, begünstigt die Freisetzung von Energie während der Bildung des Kristallit-

volumens den Wachstumsprozeß, während die Aufwendung von Oberflächenenergie die Bildung der Kristallitoberfläche behindert [Eer93]. Die Konsequenz der Konkurrenz dieser beiden Energieterme ist die Existenz einer kritischen Keimgröße, die die Stabilität von Kristalliten bestimmt. Nur Kristallite, die größer sind als die kritische Keimgröße, sind thermodynamisch stabil und wachsen, während unterkritische Keime sich während des Wachstumsprozesses auflösen. Um die Ergebnisse von Abscheidungsexperimenten auf feinkörnigen Saatschichten quantitativ zu erklären, berechnen wir im folgenden die kritische Keimgröße für die Abscheidung von Si aus der Lösung.

Der Herleitung von Ref. [Eer93] folgend, ist die Änderung der freien Gibbschen Energie  $\Delta G$  bei der Keimbildung gegeben durch die Differenz der Energie  $\Delta G_V$ , die bei der Bildung des Kristallitvolumens freigesetzt wird, und der Energie  $\Delta G_S$ , die benötigt wird, um die Oberfläche des wachsenden Kristallites zu bilden. Damit ergibt sich  $\Delta G$  zu

$$\Delta G = \Delta G_S - \Delta G_V \quad (3)$$

Unter der Annahme runder Kristallite ergibt sich die Volumenenergie eines wachsenden Kristallites mit dem Radius  $r$  und dem Volumen der sich anlagernden Atome  $\Omega$  zu

$$\Delta G_V = \frac{4}{3} \frac{\pi r^3}{\Omega} \Delta \mu. \quad (4)$$

Die treibende Kraft der Kristallisation ist durch die Differenz  $\Delta \mu$  der chemischen Potentiale des Festkörpers und der Nährphase gegeben. Die Energie  $\Delta G_S$ , die zur Erzeugung der Oberfläche benötigt wird, ist bestimmt durch die Oberflächenenergie des Kristallites  $\gamma$  und die Größe seiner Oberfläche und ergibt sich daher zu

$$\Delta G_S = 4\pi r^2 \gamma. \quad (5)$$

Das Maximum von  $\Delta G$  bestimmt die Energie, die zur Bildung eines kritischen Keims notwendig ist und damit den Betrag des kritischen Keimradius  $R_C$ . Durch Einsetzen der Gl.(3) und (4) in Gl.(5) und Bestimmung des Maximums von  $\Delta G$  erhalten wir den kritischen Radius

$$R_C = \frac{2 \gamma \Omega}{\Delta \mu}. \quad (6)$$

Gleichung (6) zeigt die Abhängigkeit der kritischen Keimgröße  $R_C$  von  $\Delta \mu$  als der treibenden Kraft der Kristallisation. Diese Differenz der chemischen Potentiale des Fest-

körpers und der Nährphase sind bei der Abscheidung aus der flüssigen bzw. der Gasphase,  $\Delta\mu_{LPE}$  bzw.  $\Delta\mu_{CVD}$ , gegeben durch die Differenzen der chemischen Potentiale des Kristalls  $\mu_S$  und der flüssigen Phase  $\mu_L$  bzw. der Gasphase  $\mu_G$ , d.h.

$$\Delta\mu_{LPE} = \mu_S - \mu_L \quad (7a)$$

bzw.

$$\Delta\mu_{CVD} = \mu_S - \mu_G. \quad (7b)$$

Unabhängig von der speziellen Abscheidungstechnik ergibt sich die Abhängigkeit der Differenz der chemischen Potentiale von der absoluten Temperatur  $T$  und der Übersättigung der Nährlösung  $S$  zu [Cha73]

$$\Delta\mu = k_B T \ln S. \quad (8)$$

Bei der LPE ist die Übersättigung  $S_{LPE}$  gegeben durch das Verhältnis  $c/c_S$  der aktuellen Konzentration an gelösten Atomen  $c$  zur Gleichgewichtskonzentration  $c_S$  bei der Sättigungstemperatur  $T_S$ . Bei der CVD ist die Übersättigung  $S_{CVD}$  gegeben durch das Verhältnis des aktuellen Partialdruckes  $p$  zum Gleichgewichtspartialdruck  $p_0$  des Quellgases bei der Wachstumstemperatur. Damit sind die Übersättigungen bestimmt durch

$$S_{LPE} = c/c_S \quad (9a)$$

bzw.

$$S_{CVD} = p/p_0. \quad (9b)$$

Bei der LPE aus In-Lösung bei Temperaturen um 900°C erhalten wir Übersättigungen von  $S_{LPE, in} = 1,0 \dots 1,14$  und damit eine relative Übersättigung im Bereich von 0 bis 14%. Übersättigungen anderer metallischer Lösungen, die bei der LPE verwendet werden, übersteigen kaum einige 10%. Minimale Übersättigungen bei der CVD liegen dagegen bei etwa  $S_{CVD} = 4$  [Cha73]. Für die CVD von Si ergeben sich damit bei typischen Übersättigungen von 300 %, abhängig von den Abscheidebedingungen, kritische Keimgrößen von  $R_{C, CVD} = 1 \dots 10$  nm [Cha73, Giv91].

Wir berechnen nun die kritische Keimgröße bei der LPE. Die Konzentration von Si-Atomen in metallischen Lösungen, die für die LPE verwendet werden, läßt sich durch die Beziehungen

$$c = A \exp(-B/T) \quad (10a)$$

bzw.

$$c = A \exp(-B/T_s) \quad (10b)$$

annähern [App85]. Die Konstanten  $A$  und  $B$  sind materialspezifische Parameter des Si/Lösungsmetall-Systems. Aus der Kombination von Gl. (6) bis (10) ergibt sich der kritische Radius eines kugelförmigen Kristallites als Funktion der Übersättigung der Schmelze zu

$$R_C = \frac{2\gamma_{LS} \Omega}{k_B B} \cdot \frac{T_s}{\delta T}. \quad (11)$$

Wenn also die Kristallite in der Saatschicht bei der Homoepitaxie von Si als unter- bzw. überkritische Keime betrachtet werden können, wird ein Teil der Kristallite bei der Epitaxie in der metallischen Lösung aufgelöst werden. Das Konzept der kritischen Keimgröße ist auch für nicht-kugelförmige Keime gültig. In diesem Fall ändert sich der Ausdruck für die Bestimmung von  $R_C$  lediglich um einen konstanten Faktor, der das Verhältnis der Oberfläche zum Volumen der Kristallite berücksichtigt. Befinden sich Kristallite auf einem Substrat, ist noch der Einfluß der Grenzflächenenergie an der Silicium/Substrat-Grenzfläche zu berücksichtigen.

Aus Gl. (11) ergibt sich der kritische Radius eines kugelförmigen Kristallites bei der LPE aus In mit den Parametern  $B = 10914$  K [App85],  $\gamma_{LS} = 1.66$  Jm<sup>-2</sup> [B173, Lan84] und  $\Omega = 12,1$  cm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup> bei einer Temperatur von  $T_s = 920^\circ\text{C}$  und einer Unterkühlung der Schmelze von  $\delta T = 2^\circ\text{C}$  auf einem (100)-orientierten Si-Substrat zu  $2R_C = 500$  nm. Damit ist die kritische Keimgröße bei der LPE etwa 25 mal größer als bei der CVD.

Nach der obigen Herleitung der kritischen Keimgröße bei der LPE zeigen wir nun, wie sich durch Experimente zur Abscheidung von Si auf feinkörnigen Saatschichten der Effekt der kritischen Keimgröße bei der LPE quantitativ nachweisen läßt. Die oben berechnete kritische Keimgröße im Bereich von 500 nm fällt in den weiten Bereich der Korngrößenverteilung von einigen 10 nm bis zu mehreren Mikrometern, wie wir sie in unseren undotierten Saatschichten vorfinden. Während der LPE verschwinden Saatkristallite unterkritischer Größe, während solche überkritischer Größe erhalten bleiben und als Nukleationszentren zum Anwachsen größerer Kristallite dienen. Wie aus Gl. (11) ersichtlich, hängt der kritische Radius  $R_C$  von der Unterkühlung der Schmelze  $\delta T$  und der Sättigungstemperatur  $T_s$  ab. Damit läßt sich bei

bekannter Korngrößenverteilung in der Saatschicht die Keimdichte als Funktion der Übersättigung der Schmelze quantitativ vorhersagen.

Die Abbildung 38a-d zeigen rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Abscheidungsversuchen aus In-Lösung auf Saatschichten bei einer Sättigungstemperatur von  $T_S = 900^\circ\text{C}$  und Unterkühlungen der Schmelze  $\delta T$  von 2 bis  $16^\circ\text{C}$ . Die Abscheidung wurde jeweils nach einem Abkühlintervall von ca.  $20^\circ\text{C}$  beendet. Ein Teil der Kristallite der ca.  $0.2\ \mu\text{m}$  dicken Saatschicht verschwinden während der Abscheidung, obwohl die Lösung übersättigt ist, da diese Kristallite kleiner als die kritische Keimgröße sind. Eine Erhöhung der Übersättigung der Schmelze führt in Übereinstimmung mit Gl. (11) zu einer kleineren kritischen Keimgröße und damit zu einer höheren Dichte von stabilen Kristalliten in der Saatschicht. Wie in Abbildung 38 zu erkennen, steigt die Dichte der mit der LPE abgeschiedenen Kristallite mit  $\delta T$ .

Um die oben gezeigten experimentellen Ergebnisse mit der theoretisch erwarteten Abhängigkeit der Kristallitdichte von der Unterkühlung  $\delta T$  der Schmelze vergleichen zu können, berechnen wir zunächst den Anteil der beim LPE-Wachstumsprozeß stabilen Körner. Die Korngrößenverteilung der Saatschichten folgt, einer log-normalen Verteilung siehe Ref.[Kur80]. Abbildung 39a zeigt ein Beispiel einer solchen Verteilung. Alle Körner mit einer Größe  $g \geq 2R_c$  sind thermodynamisch stabil. Dieser Anteil  $P$  der stabilen Kristallite an der gesamten Verteilung kann durch Integration der log-normalen Verteilung von  $2R_c$  bis unendlich ermittelt werden. Die Integration führt auf

$$P = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{erf} \left[ \frac{\ln(m / (2R_c))}{\sqrt{2\sigma^2}} \right]. \quad (12)$$

Nach Gl. (11) ist die kritische Keimgröße umgekehrt proportional zur Unterkühlung der Schmelze

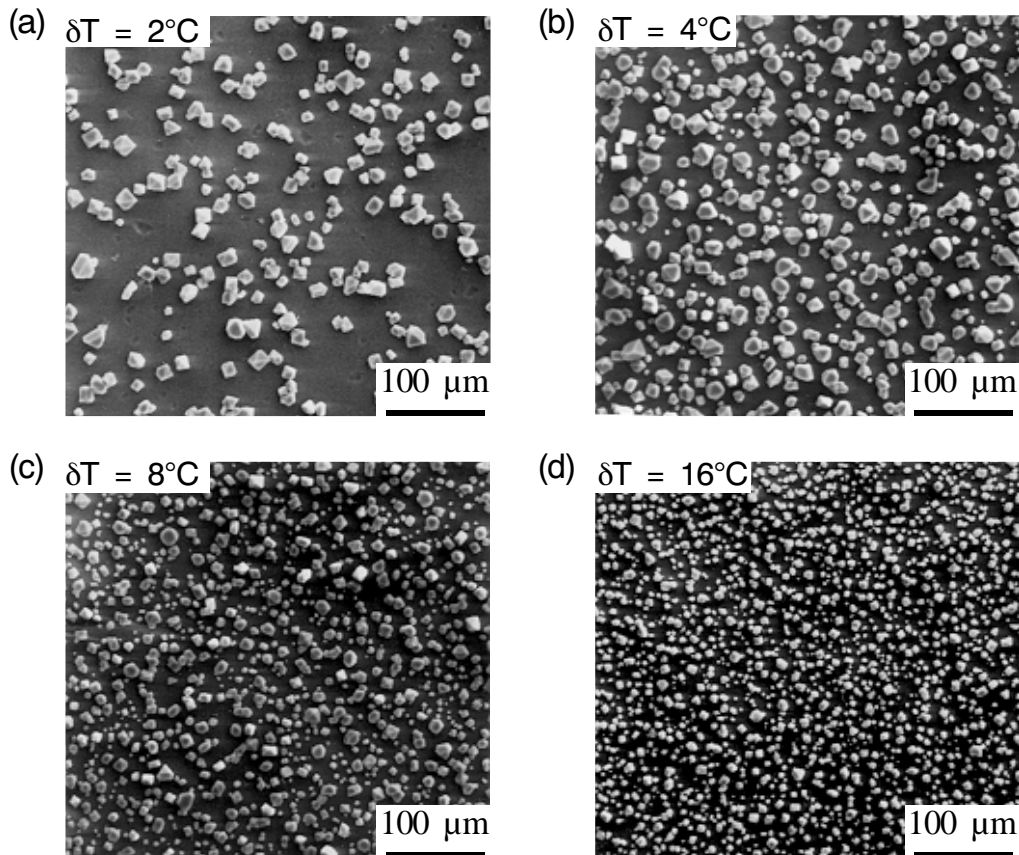
$$R_c = K / \delta T, \quad (13)$$

wobei der Proportionalitätsfaktor  $K$  durch Vergleich mit Gl. (11) bestimmt werden kann. Einsetzen von Gl. (13) in Gl. (12) führt schließlich auf die Beziehung

$$P(\delta T) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{erf} \left\{ \frac{\ln[m \delta T / (2K)]}{\sqrt{2\sigma^2}} \right\}. \quad (14)$$



Unter der Annahme, daß jeder Kristallit der Saatschicht mit überkritischer Größe zur Nukleation eines Kristallites bei der LPE führt, ist der Anteil der stabilen Kristallite in der Saatschicht  $P(\delta T)$  proportional zur experimentell beobachteten Kristallitdichte  $n(\delta T)$ .

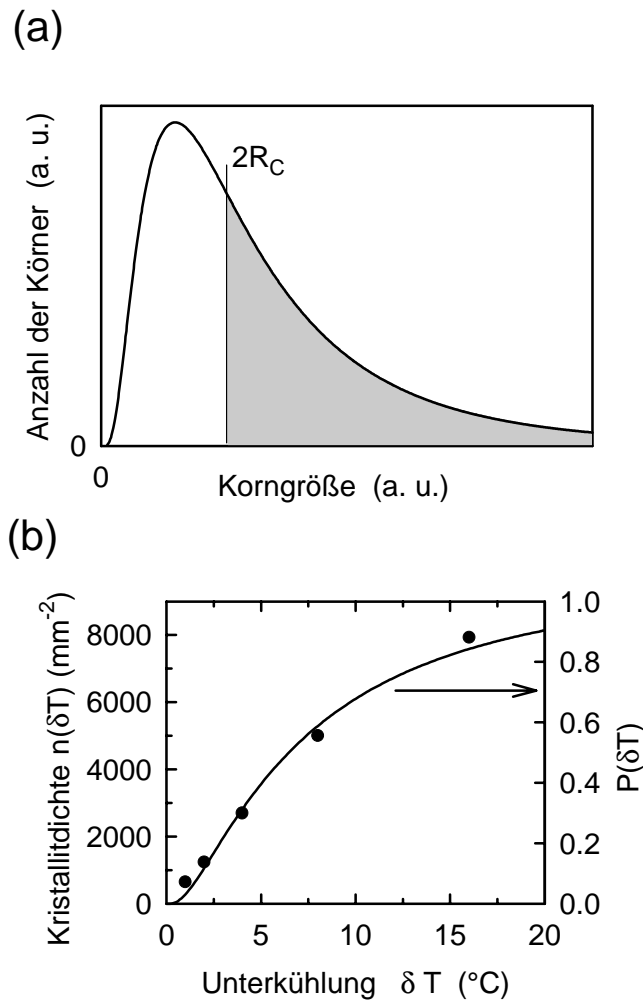


**Abbildung 38:** Dichte von Si-Kristalliten steigt mit Unterkühlung  $\delta T$  der In-Lösung bei LPE auf Saatschichten. Sättigungstemperatur  $T_S = 900^\circ\text{C}$ . Erhöhung der Unterkühlung und damit der Übersättigung führt zu abnehmender kritischer Keimgröße (siehe Text) und damit zu einer Erhöhung der Kristallitdichte bei der LPE. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen.

Abbildung 39b zeigt die experimentell ermittelte Kristallitdichte  $n(\delta T)$  als Funktion der Übersättigung  $\delta T$ . Mit einem passenden Satz von Parametern  $m$ ,  $\sigma$  und  $K$  finden wir eine gute Übereinstimmung zwischen dem Anteil der stabilen Kristallite  $P(\delta T)$  und der experimentell beobachteten Kristallitdichte  $n(\delta T)$ . Die in diesem Abschnitt dargestellten Experimente bestätigen somit erstmalig die Auswirkung der kritischen Keimgröße nicht nur auf die Kristallisation von Si, sondern auch auf die Epitaxie von Si.

Das Wachstum von Si mit der LPE auf dünnen, feinkörnigen Saatschichten wird, gemäß den oben dargestellten Ergebnissen, im wesentlichen bestimmt durch die Existenz der

kritischen Keimgröße bei der für die LPE typischen, niedrigen Übersättigung der Nährlösung. Wir erhalten daher aus thermodynamischen Gründen, und nicht technologisch bedingt, kein geschlossenes Schichtwachstum aus übersättigten Lösungen.



**Abbildung 39:** (a) Schematische Darstellung der log-normalen Korngrößenverteilung in festphasenkristallisierten Saatschichten. Die Integration der Verteilung vom kritischen Keimdurchmesser  $2R_C$  bis unendlich (schattiertes Gebiet) mit der reziproken Abhängigkeit von  $R_C \propto 1/\Delta T$  ermöglicht die Berechnung des Anteils der stabilen Kristallite  $P(\Delta T)$  der Saatschicht als Funktion der Übersättigung. (b) Gemessene Kristallitdichte  $n(\Delta T)$  (Punkte) aus LPE-Experimenten ist in Übereinstimmung mit der Berechnung von  $P(\Delta T)$  (durchgezogene Linie).

Die Anisotropie des Kristallitwachstums beeinflusst, zusätzlich zur kritischen Keimgröße, wesentlich die Morphologie von Si-Schichten. Wir zeigen, daß die Kombination der bei der LPE im Vergleich zur CVD stärker ausgeprägten Anisotropie der Wachstumsraten und die geringe Übersättigung bei der LPE für die stark unterschiedliche Schichtmorphologie der in Abbildung 36a und b gezeigten Schichten verantwortlich sind.

Die Wachstumsrate  $v$  einer kristallinen Oberfläche hängt von der spezifischen freien Oberflächenenergie  $\gamma$  der Grenzfläche zwischen dem Kristall und der Nährphase (Gasphase oder metallische Lösung) und der Übersättigung  $S$  der Nährphase mit

$$v \propto \exp\left(-\frac{\gamma^2}{\ln S}\right) \quad (15)$$

ab [Giv91, S. 17]. Da bei Kristallen die freie Oberflächenenergie anisotrop ist [Eag93], ist auch die Wachstumsrate von Kristalliten anisotrop, d. h. Wachstumsraten kristallographisch unterschiedlicher Oberflächen sind i. allg. nicht identisch [Giv91]. Die spezifische Energie  $\gamma_{LS}(hkl)$  der Grenzfläche von Saatschicht und Lösung und die spezifische Energie  $\gamma_{GS}(hkl)$  der Grenzfläche von Saatschicht und Gasphase sind gegeben durch [Han94]

$$\gamma_{LS}(hkl) = \gamma_S(hkl) - \gamma_L \quad (16a)$$

und

$$\gamma_{GS}(hkl) = \gamma_S(hkl) - \gamma_G, \quad (16b)$$

wobei die spezifische Oberflächenenergie der kristallinen Facetten mit den Miller-Indizes  $(hkl)$  durch  $\gamma_S(hkl)$  gegeben ist,  $\gamma_L$  die spezifische Oberflächenenergie der metallischen Lösung und  $\gamma_G$  die spezifische Oberflächenenergie des Quellgases bezeichnet.

Bei der Abscheidung von Si aus der LPE mittels In-Lösung erreicht  $\gamma_{LS}(hkl)$  Werte im Bereich von 0,75 bis 0,95 J/m<sup>2</sup>, während  $\gamma_{GS}(hkl)$  bei der CVD im Bereich von 1,23 bis 1,43 J/m<sup>2</sup> liegt [Mez82]. Solch ein signifikanter Unterschied zwischen  $\gamma_{LS}(hkl)$  und  $\gamma_{GS}(hkl)$  tritt bei allen Lösungsmetallen und Quellgasen bei der LPE oder CVD auf [Mez82]. Die Variation der Grenzflächenenergie liegt bei der LPE bei 27%, während sie bei der CVD etwa 16% beträgt. Die Anisotropie des Kristallitwachstums ist daher, bedingt durch die exponentielle Abhängigkeit der Wachstumsrate von der Grenzflächenenergie in Gl.(15), bei der LPE erheblich größer als bei der CVD. In Zusammenhang mit den stark unterschiedlichen Übersättigungen bei beiden Methoden ( $S_{LPE} \leq 14\%$ ;  $S_{CVD} \geq 300\%$ ), ergibt sich bei der LPE ein erheblich stärker ausgeprägtes Facettenwachstum als bei der CVD. Tabelle 9 faßt die für die Facettierung wesentlichen Bedingungen bei der Abscheidung von Si mit beiden Methoden zusammen. Zur Abscheidung dünner, geschlossener, polykristalliner Si-Schichten ist daher

die Abscheidung aus der Gasphase prinzipiell geeigneter als die Abscheidung aus der flüssigen Phase.

**Tabelle 9:** Morphologiebestimmende Bedingungen beim Wachstum von Si-Schichten aus der LPE und aus der CVD.

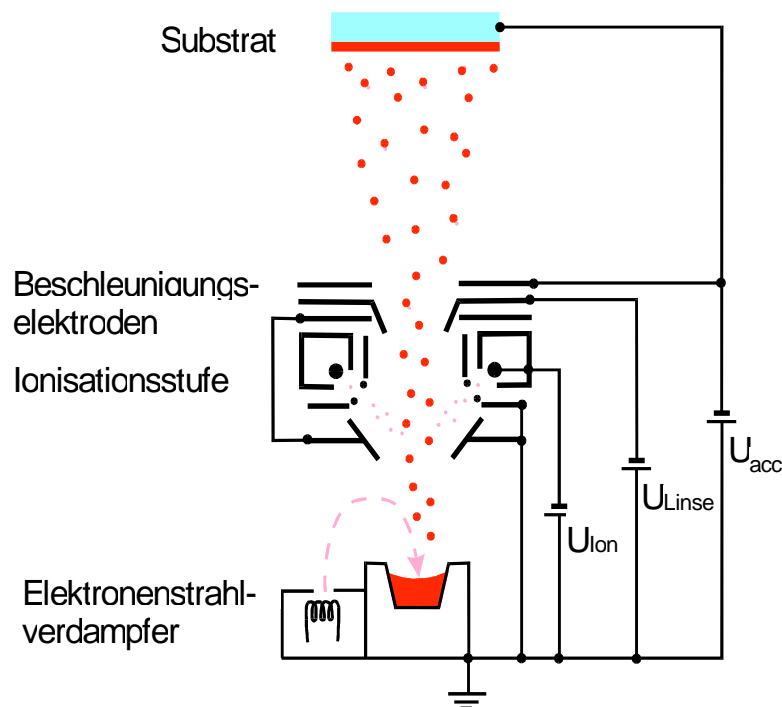
	LPE	CVD
Variation der Grenzflächenenergie	$\frac{\Delta\gamma}{\gamma} \approx 27\%$	$\frac{\Delta\gamma}{\gamma} \approx 16\%$
Übersättigung	$S_{LPE} \leq 15\%$	$300\% \leq S_{CVD}$
Morphologie	stark facettiert	schwach facettiert

### 2.3.3. Ionen-assistierte Deposition

Die IAD ist eine Depositionstechnik, die die Abscheidung kristalliner Si-Schichten bei niedriger Substrattemperatur mit hoher Rate auf großen Flächen ermöglicht. Die Methode erlaubt durch den Einsatz niederenergetischer Ionen ein epitaxiales Wachstum polykristalliner Si-Schichten bei Substrattemperaturen um 600°C [Oelt95]. Die niederenergetischen Ionen haben einen positiven Einfluß auf die strukturelle Qualität von Halbleiterschichten bei niedrigen Abscheidetemperaturen [Bon91]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. S. Oelting von der Firma ANTEC in Kelkheim bei Frankfurt a. M. erstmals eine systematische Untersuchung des Potentials dieser Methode für kristalline Dünnschicht-solarzellen durchgeführt. Das vorliegende Kapitel faßt die Ergebnisse dieser Studie zusammen. Dabei werden die Eigenschaften kristalliner Si-Schichten auf Glas, epitaktischer Schichten auf poly-Si-Saatschichten auf Glas und epitaktischer Schichten auf mono- und polykristallinen Si-Wafern aus der IAD verglichen und maximale Abscheideraten der Methode bestimmt.

Abbildung 40 zeigt ein Schema der IAD-Apparatur, die für die Abscheidungsversuche verwendet wurde. Ein Elektronenstrahl verdampft Si, dazu werden die aus einer Glühemission stammenden Elektronen auf die Si-Schmelze in einem Tiegel fokussiert [Oelt94]. Ein Anteil von ca. 1% der Si-Atome wird in einer zwischen Tiegel und Substrat befindlichen Ionisationsstufe ionisiert und mit einer Energie von 50 eV auf das Substrat hin beschleunigt.

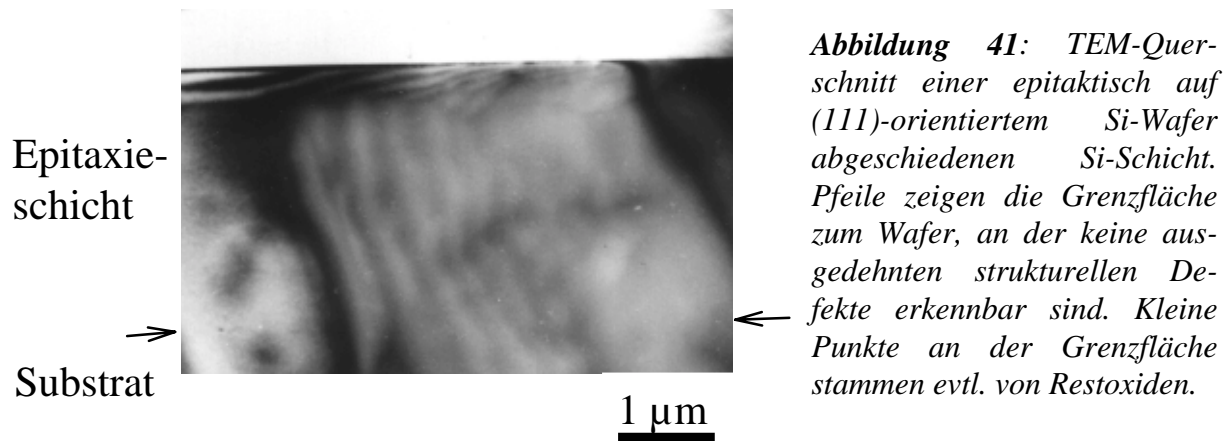
Die Substrattemperatur läßt sich mit Infrarot-Strahlern von Raumtemperatur bis zu maximal 950°C einstellen. Die kommerzielle Ultrahoch-Vakuumkammer ist zusätzlich zum Si-Elektronenstrahlverdampfer mit Effusionszellen zur in-situ Dotierung der wachsenden Schichten mit Ga und Sb ausgestattet. Die Substrate werden über eine Ladeschleuse eingefügt. Die Realisierung von UHV-Bedingungen ist für ein epitaktisches Wachstum bei Temperaturen um 600°C nicht erforderlich. Bei den hier beschriebenen Experimenten liegt der Basisdruck der Anlage, bedingt durch die Benutzung einiger großer O-Ring-Dichtungen bei  $10^{-8}$  mbar. In dieser Arbeit werden p-dotierte Si-Schichten mit einer Ga-Konzentration im Bereich von ca.  $4 \times 10^{16}$  bis  $2 \times 10^{19}$  cm<sup>-3</sup> verwendet.



**Abbildung 40:** Schematische Darstellung des IAD-Reaktors. In einer Vakuumkammer befinden sich ein Elektronenstrahlverdampfer, ein Substrathalter, eine Ionisationsstufe und Beschleunigungselektroden. In der Ionisationsstufe zwischen Verdampfer und Substrat werden aus einem Wolframglühdraht Elektronen emittiert und auf Siliciumatome zu beschleunigt, die sich auf dem Weg vom Verdampfer zum Substrat befinden. Ein Teil der Siliciumatome wird ionisiert und beim Durchgang durch die Beschleunigungselektroden durch die Spannung  $U_{Linse}$  fokussiert und durch  $U_{acc}$  zum Substrat hin beschleunigt.

Zum Nachweis epitaktischen Wachstums untersuchen wir zunächst mit Hilfe der TEM Si-Schichten, die auf (111)-orientierten Si-Wafern abgeschieden wurden. Abbildung 41 zeigt den Querschnitt einer epitaktischen Schicht, die mit einer Rate von 0.033  $\mu\text{m}/\text{min}$  auf einem (111)-orientierten Si-Wafer bei einer Substrattemperatur von 600°C abgeschieden wurde. Die

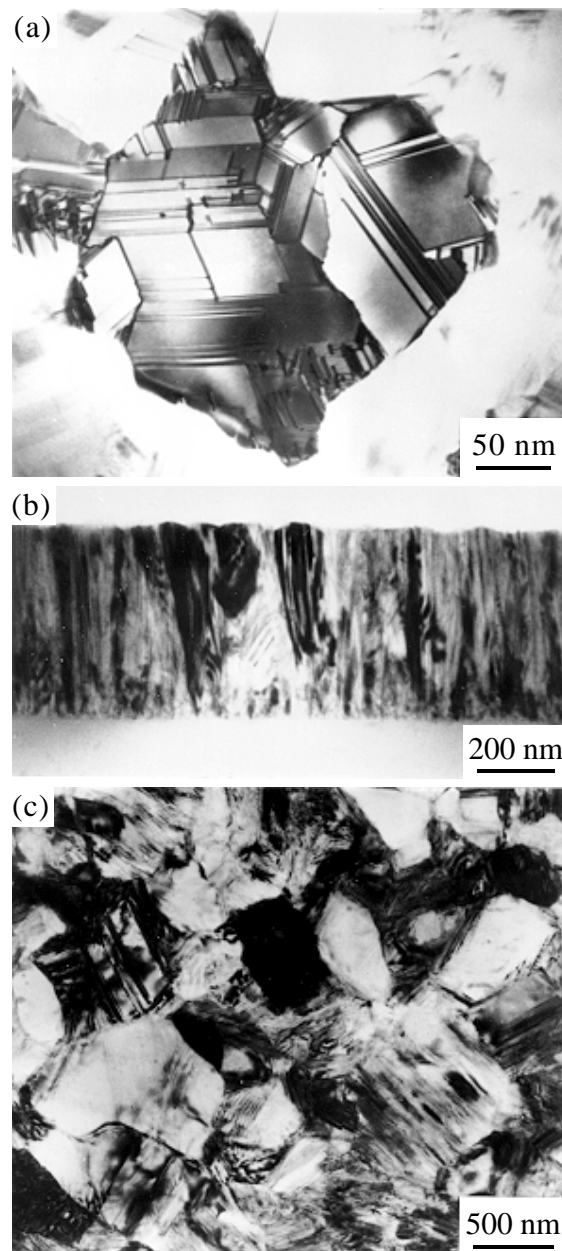
TEM-Aufnahme zeigt, abgesehen von einigen punktförmigen Strukturen, die evtl. auf Oxidreste zurückzuführen sind, ein störungsfreies Wachstum der epitaktischen Schicht. Das natürliche Oxid wurde in dieser Versuchsreihe vor der Epitaxie durch einen in-situ Heizschritt bei 850°C für 10 min im UHV entfernt.



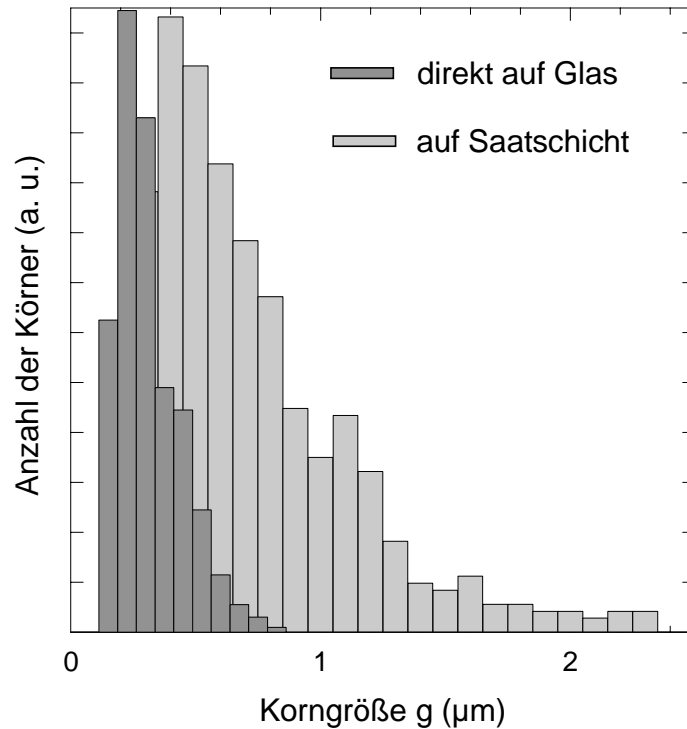
Die direkte Abscheidung von Si auf Glas bei einer Temperatur von 600°C und einer Abscheiderate von 2 µm/h führt zur Bildung kolumnarer Körner mit einer mittleren Korngröße von 0,2 µm. Bei der epitaktischen Abscheidung auf undotierten Saatschichten mit einer mittleren Korngröße von 1 bis 2 µm [Berg97a] ist die Korngröße der Si-Schicht durch diejenige der Saatschicht bestimmt. Das natürliche Oxid der Saatschicht wird vor der Epitaxie durch Abheizen bei 850°C entfernt. Wir benutzen daher in dieser Versuchsreihe das Hochtemperaturglas NK4303 mit einer Transformationstemperatur von 822°C. Epitaxie findet bei 600°C mit einer Rate von 0.033 µm/min statt.

Abbildung 42 zeigt TEM-Aufnahmen von Si-Schichten, die (a), (b) direkt auf Glas sowie (c) auf einer Saatschicht abgeschieden wurden. Die TEM-Aufsichtsaufnahme Abbildung 42a zeigt die interne Verzwilligung der Körner in der direkt auf Glas abgeschiedenen Schicht, der Querschnitt Abbildung 42b die kolumnare Struktur der Körner mit einer maximalen Korngröße von 0,2 µm. Abbildung 42c gibt eine Aufsichtsaufnahme einer Si-Schicht auf einer Saatschicht wieder. Mittels solcher Aufnahmen identifizieren wir die Lage von Korngrenzen und bestimmen die Korngrößenverteilung in der Si-Schicht [Berg97e]. Abbildung 43 zeigt, daß die Korngröße in der auf einer Saatschicht abgeschiedenen Si-Schicht deutlich größer ist als die der direkt auf Glas abgeschiedenen Schicht.

Die Korngrößenverteilung entspricht der Verteilung in der Saatschicht und zeigt damit das epitaktische Wachstum der IAD-Schicht.



**Abbildung 42:** a) Si-Schicht auf Glas. TEM-Aufsicht. b) Kolumnares Wachstum bei Si-Schichten auf Glas (siehe a), abgeschieden bei 600°C. TEM-Querschnitt. c) Si-Schicht auf Saatschicht. TEM- Aufsicht.

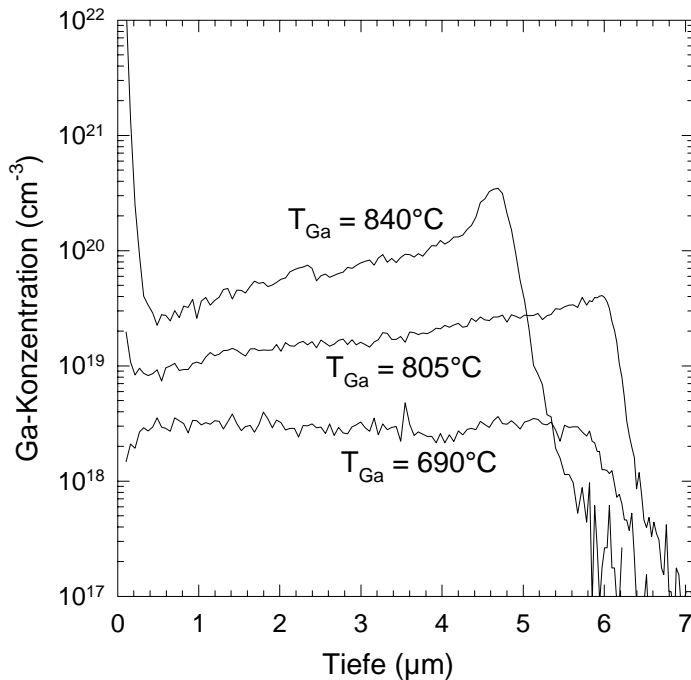


**Abbildung 43:** Korngrößenverteilung einer poly-Si-Schicht, abgeschieden bei 600°C auf Saatschicht (helle Balken), im Vergleich zur Korngrößenverteilung von direkt auf Glas abgeschiedenem Si (dunkle Balken).

Sekundär-Ionen-Massenspektroskopie (SIMS) und Hall-Effekt-Messungen dienen der Charakterisierung der elektrischen Eigenschaften der Schichten. Die Ga-Dotierung der Si-Schicht läßt sich durch die Temperatur der Ga-Effusionsquelle einstellen. Abbildung 44 zeigt die mit SIMS aufgenommenen Tiefenprofile der Verteilung der Dotierstoffkonzentration in poly-Si-Schichten, die bei 600°C auf Tempax-Glas abgeschieden wurden. Bei Ga-Konzentrationen oberhalb von  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  bildet sich ein Dotierstoffgradient, bei Konzentrationen um  $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  segregiert Ga an der Oberfläche der Si-Schicht.

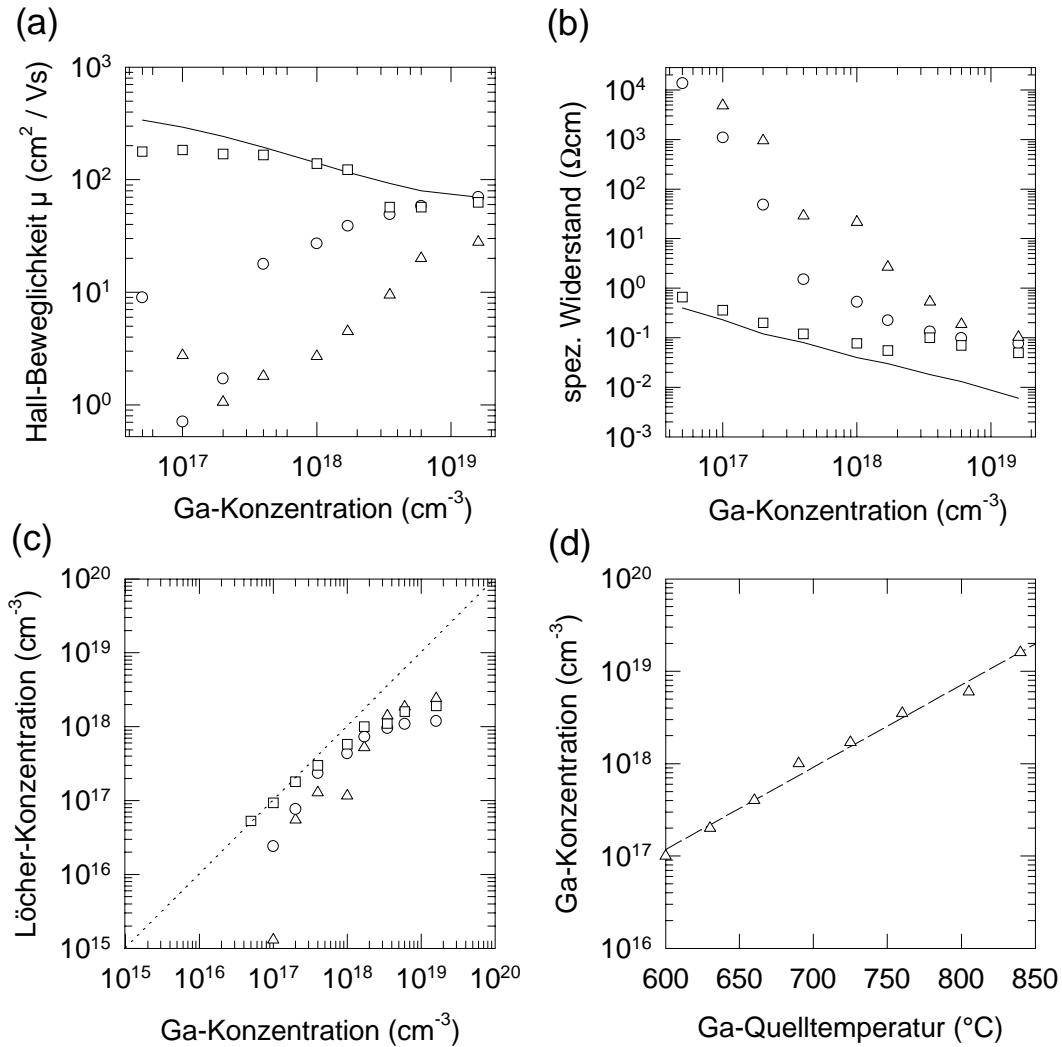
Abbildung 45 vergleicht die Eigenschaften von Si-Schichten, die epitaktisch auf (111)-orientierten Si-Wafern abgeschieden wurden, mit den Eigenschaften von Schichten, die auf Glas und auf Saatschichten hergestellt wurden. Die Abbildung 45a und b zeigen die Abhängigkeit der Löcherbeweglichkeit und des spezifischen Widerstandes von der Dotierstoffkonzentration. Die Beweglichkeit wird durch Raumtemperatur-Hall-Effekt-Messungen in Van-der-Pauw-Geometrie unter Annahme eines Streufaktors  $r = 1$  bestimmt. Die Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration von der Dotierstoffkonzentration, siehe Abbildung 45c, folgt aus SIMS-Messungen.





**Abbildung 44:** Tiefenprofil der Ga-Konzentration als Funktion der Temperatur der Ga-Quelle in poly-Si-Schichten auf Tempax-Glas abgeschieden bei 600°C. Bei Ga-Konzentrationen oberhalb  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  segregiert Ga an der Oberfläche der Si-Schicht. SIMS-Tiefenprofile.

Die Löcherbeweglichkeit in direkt auf Glas abgeschiedenen Schichten erreicht einen Maximalwert von  $30 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  bei einer Ga-Konzentration oberhalb von  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Im Gegensatz zum monokristallinen Si sinkt die Löcherbeweglichkeit mit abnehmender Dotierstoffkonzentration und erreicht ihr Minimum von  $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  bei  $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Bei auf Saatschicht abgeschiedenen Schichten mit größeren Körnern erreicht die Löcherbeweglichkeit  $70 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  bei einer Ga-Konzentration von  $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Das Minimum der Löcherbeweglichkeit verschiebt sich zu einer Konzentration von  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Diese Ergebnisse an poly-Si-Schichten auf Glas sind typisch für den elektrischen Transport in poly-Si [Kam88, S. 169]. Abbildung 45b zeigt, daß der spezifische Widerstand mit abnehmender Korngröße zunimmt und stets größer ist als der spezifische Widerstand von monokristallinem Si. Wegen des Einfangs von Ladungsträgern an Korngrenzen fällt der spezifische Widerstand der poly-Si-Schichten bei Dotierstoffkonzentrationen um  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  drastisch ab. Die Eigenschaften der auf (111)-orientierten Si-Wafern abgeschiedenen Schichten ähneln denen von monokristallinem Si. Die Beweglichkeit in Schichten mit einer Ga-Konzentration oberhalb von  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  nähert sich der Beweglichkeit in monokristallinem, Bor-dotierten Si [Kla92] der gleichen Dotierung. Die Beweglichkeitswerte dieser Ga-dotierten Schichten sind in guter Übereinstimmung mit Werten von Si-Schichten, die aus der flüssigen Phase mit Ga-Dotierung abgeschieden werden [Arc93].



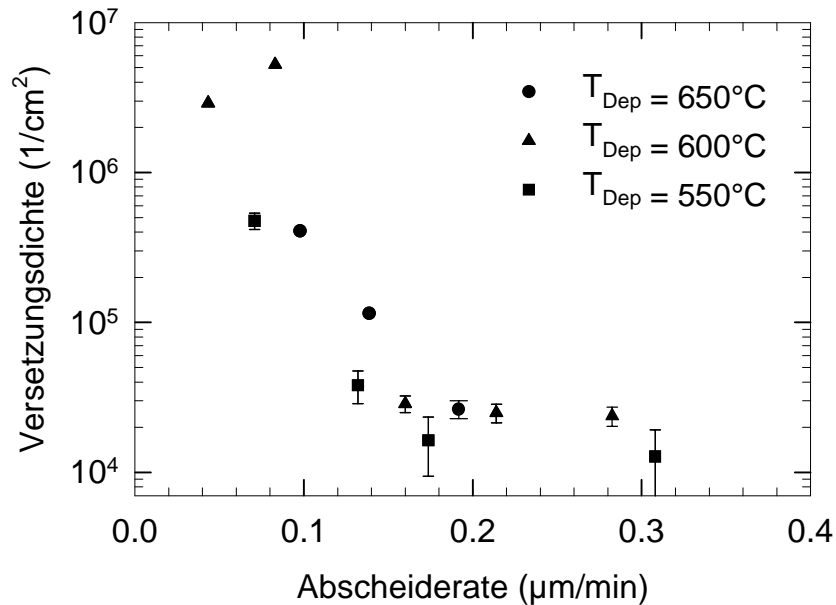
**Abbildung 45:** a) Löcher-Hall-Beweglichkeit Ga-dotierter poly-Si-Schichten aus der IAD, abgeschieden bei  $600^{\circ}\text{C}$ , im Vergleich zu Beweglichkeiten in mono-Si. b) Zunahme des spez. Widerstandes mit abnehmender Dotierstoffkonzentration und Korngröße. c) Konzentration freier Ladungsträger in poly-Si-Schichten fällt drastisch ab im Bereich von Dotierstoffkonzentrationen um  $10^{17} \text{cm}^{-3}$ . Symbole: Si direkt auf Glas (Dreiecke), Si auf poly-Si-Saatschicht (Kreise), Si auf (111)-Si (Quadrate), Daten für monokristallines, Bor-dotiertes Si (durchgezogene Linien). d) Ga-Konzentration in Si als Funktion der Temperatur der Ga-Effusionsquelle.

Um den Einfluß der Abscheidetemperaturen und Rate auf das epitaktische Wachstum zu ermitteln, haben wir eine Reihe von Experimenten bei Temperaturen im Bereich von  $525$  bis  $650^{\circ}\text{C}$  und Abscheideraten von  $0,06$  bis  $0,3 \mu\text{m}/\text{min}$  durchgeführt. Als Substrate dienen (100)-orientierte Si-Wafer und polykristalline SILSO-Wafer [SILS94]. Zur Entfernung des natürlichen Oxids werden die Substrate direkt vor der Epitaxie, wie oben beschrieben, für wenige Minuten auf  $850$  bis  $900^{\circ}\text{C}$  geheizt. Dieser Prozeßschritt schafft eine oxidfreie Si-Oberfläche, ist aber mit der Verwendung von kommerziell erhältlichen

Glassubstraten nicht vereinbar. Als Alternative erproben wir daher bei einigen der im folgenden beschriebenen Versuche die alleinige Anwendung eines Ätzschrittes in verdünnter HF (HF-Dip) zur Entfernung des natürlichen Oxids vor der Epitaxie.

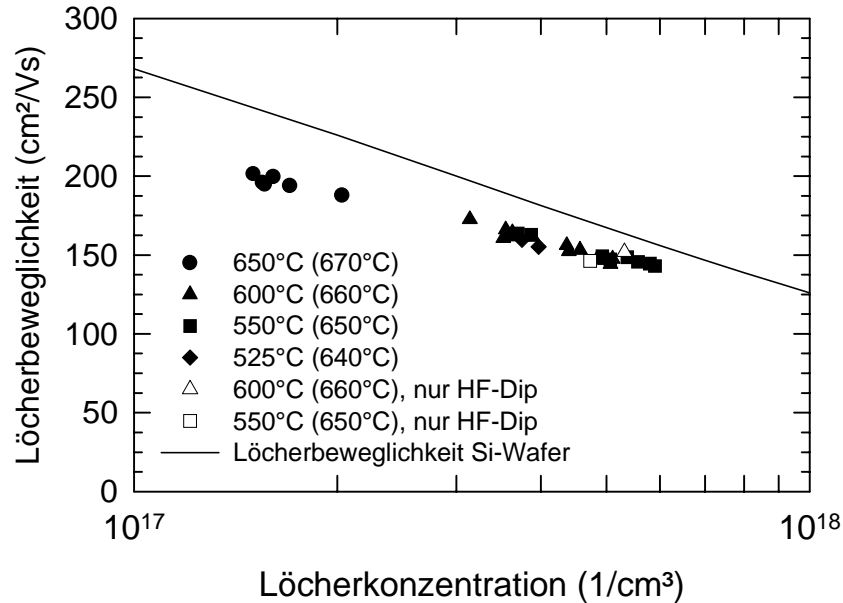
Abbildung 46 zeigt Messungen der Versetzungsdichte mittels Zählung der Ätzgrubendichte in Epitaxieschichten auf (100)-orientierten Si-Wafern nach präferentieller Secco-Ätzung [Sec72]. Die Versetzungsdichte ist bei niedrigen Abscheideraten sehr hoch, sinkt zunächst ungefähr exponentiell mit der Abscheiderate ab und erreicht dann bei Raten oberhalb von ca. 0,15  $\mu\text{m}/\text{min}$  eine Sättigung. Bei höheren Raten liegt die Versetzungsdichte nicht mehr wesentlich oberhalb der Versetzungsdichte, die wir nach Secco-Ätzung auf unbehandelten Wafern feststellen.

Während man in einem Depositionssystem, das absolut frei von Hintergrundverunreinigungen ist, eine Erhöhung der Dichte von Kristallbaufehlern mit zunehmender Abscheiderate bis hin zum völligen Zusammenbruch der Epitaxie erwarten würde, ergibt sich bei Anwesenheit von Restverunreinigungen in der Reaktoratmosphäre aufgrund der folgenden Analyse eine „optimale“ Epitaxierate: Experimente zur Si-Epitaxie mit Ultraniederdruck CVD (Ultralow-pressure CVD, U-LP-CVD) bei 775°C und Raten um 0,1  $\mu\text{m}/\text{min}$  zeigen, daß die Schichtqualität zunächst mit der Abscheiderate steigt. Durch die Erhöhung der Abscheiderate werden nämlich weniger Fremdatome (C und O) aus der Gasphase in den wachsenden Kristall eingebaut, und die Schicht wächst störungsfreier. Bei sehr hohen Abscheideraten führt schließlich eine signifikante Verminderung der Oberflächendiffusion von Si auf der wachsenden Schicht durch gegenseitige Stöße von Si-Adatomen zur Entstehung eines polykristallinen Schichtwachstums [Bur88]. Da sich die Abhängigkeit der Defektdichte von der epitaxialen Abscheiderate bei der IAD ebenso verhält wie bei der U-LP-CVD, liegt der Schluß nahe, daß bei beiden Methoden derselbe Mechanismus der Defektentstehung wirksam ist. Die maximale Rate bei der epitaktischen Abscheidung wird bei den oben beschriebenen IAD-Experimenten nur durch die maximale Rate des Elektronenstrahlverdampfers der Apparatur bestimmt. Um die Grenzen der Kinetik des epitaktischen Wachstumsprozesses selbst bestimmen zu können, ist ein Ersatz des derzeit benutzten Elektronenstrahlverdampfers erforderlich.



**Abbildung 46:** Versetzungsdichte in Si-Epitaxieschichten aus der IAD nimmt ungefähr exponentiell mit steigender Abscheiderate ab und erreicht bei ca. 0,2 µm/min eine Sättigung. Epitaxie auf (100)-orientierten Si-Wafern bei Temperaturen von 550, 600 und 650°C, natürliches Oxid bei 850°C abgeheizt. Bestimmung der Versetzungsdichte durch Messung der Ätzgrübchendichte nach 1 bis 3 minütiger Secco-Ätzung.

Abbildung 47 zeigt die Ergebnisse von Raumtemperatur-Hall-Messungen an Epitaxieschichten auf hochohmigen, (100)-orientierten Si-Wafern. Bei Abscheidetemperaturen von 525 bis 650°C ist keine Abhängigkeit der Majoritätsträgerbeweglichkeit von der Abscheiderate im Bereich von 0.07 bis 0.3 µm/min erkennbar. Die Löcherbeweglichkeit wird bei allen Abscheideversuchen durch die Dotierstoffkonzentration bestimmt. Während die mit gefüllten Symbolen dargestellten Meßergebnisse von Si-Schichten stammen, die nach vorherigem Abheizen des Substrates abgeschieden wurden, stammen die mit offenen Symbolen dargestellten Ergebnisse von Si-Schichten, bei denen das Substrat nur mit einem HF-Dip vorbehandelt wurde. Das Abheizen des natürlichen Oxids ist daher bei der Abscheidung auf (100)-orientierten Si-Wafern für die Epitaxie nicht nötig.



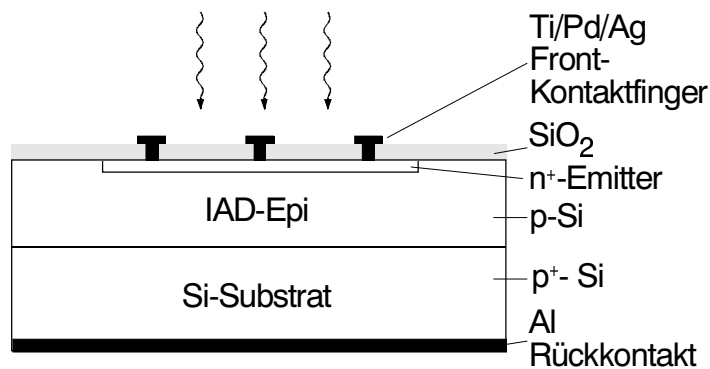
**Abbildung 47:** Löcherbeweglichkeit in Si-Epitaxieschichten (Punkte) aus der IAD auf hochohmigen, (100)-orientierten Si-Wafern. Raumtemperatur Hall-Effektmessungen im Vergleich zur Löcherbeweglichkeit in monokristallinen Si-Wafern (Linie). Die Beweglichkeit bestimmt durch die Dotierstoffkonzentration ist im Bereich von 525 bis 650°C und von 0,07 bis 0,3  $\mu\text{m}/\text{min}$  unabhängig von Temperatur und Abscheiderate bei den angegebenen Depositionstemperaturen. Gefüllte Datenpunkte: Oxid vom Substrat bei 850°C entfernt, offene Datenpunkte: nur HF-Dip vor der Abscheidung, Werte in Klammern: Ga-Quelltemperatur.

Die IAD vereint eine Reihe wichtiger Eigenschaften für die Niedertemperaturabscheidung von kristallinem Si auf Glas bei Prozeßtemperaturen unterhalb von 650°C. Die IAD ermöglicht (i) epitaktische Abscheidung bei Temperaturen ab ca. 525°C, (ii) Abscheideraten von derzeit bis zu 0,3  $\mu\text{m}/\text{min}$ , (iii) die Realisierung von Majoritätsträgerbeweglichkeiten in epitaxialen Schichten auf monokristallinem Si vergleichbar zu denen von Si-Wafern und (iv) Abscheidung geschlossener, glatter Schichten unabhängig von der Korngröße der Saatschicht.

### 2.3.3.1. Testsolarzellenstrukturen zur Optimierung der Niedertemperaturdeposition

Um die Eignung von Si-Schichten aus der IAD für Niedertemperatur-Dünnschicht-solarzellen zu erproben, haben wir mittels der Herstellung von Testsolarzellen auf Si-Substraten eine systematische Untersuchung der elektronischen Qualität der Schichten in Abhängigkeit von der Abscheiderate und der Abscheidetemperatur durchgeführt. Diese Untersuchungen vervollständigen die oben vorgestellten Ergebnisse der Charakterisierung der Majoritätsträgereigenschaften der Schichten.

Die IAD erfolgt bei den hier dargestellten Ergebnissen sowohl auf (100)-orientierten Si-Substraten als auch auf polykristallinem SILSO-Material bei Temperaturen im Bereich von 525 bis 650°C und Depositionsraten im Bereich von 0,07 bis 0,31 µm/min. Um eine systematische Beeinträchtigung der Qualität der Testsolarzellen durch die Zellprozessierung zu vermeiden, haben wir einen in unserem Labor wohletablierten Hochtemperatur-Standardprozeß zur Zellherstellung gewählt. Bei diesem Prozeß wird der Solarzellenemitter durch Phosphordiffusion hergestellt und die Solarzellenstruktur durch ein thermisch oxidiertes Passivier- und Antireflexoxid abgedeckt. Die Kontaktierung erfolgt vorderseitig durch Kontaktfinger bestehend aus Ti/Pd/Ag und rückseitig durch einen ganzflächigen Al-Kontakt. Abbildung 48 zeigt einen schematischen Querschnitt durch die Zellstruktur, Tabelle 10 beschreibt den Ablauf der Zellprozessierung.

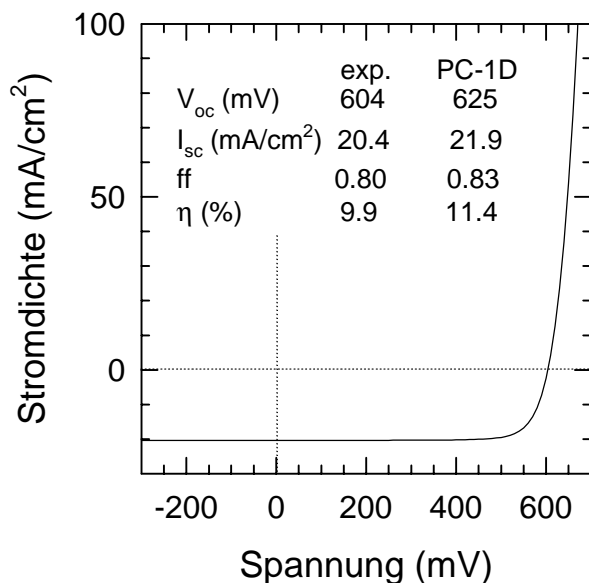


**Abbildung 48:** Solarzellenteststruktur mit IAD-Epitaxieschicht auf Si-Substrat. Konventioneller Hochtemperaturprozeß mit diffundiertem Emitter und Passivieroxid. Schematische Darstellung.

**Tabelle 10:** Prozeßablauf zur Herstellung von Dünnschicht-Testsolarzellenstrukturen aus Ionen-assistiert deponierten Epitaxieschichten auf monokristallinem Si und SILSO-Wafern.

Prozeßschritt	Parameter / Kommentar
(100)-Si und SILSO-Substrate	Dotierung: Bor (p-leitend), 0.01 ... 0.02 Ωcm
Ionen-assistierte Deposition von Si	Oxidentfernung: alternativ durch Abheizen bei 850 ... 900°C oder Ätzschritt in Flußsäure. Temperatur: 525 ... 650°C, Rate: 0,06 ... 0,31 µm/min, Schichtdicke: 9,5 ... 12,5 µm, Dotierung: $1,5 \dots 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ Ga, $\rho = 0.1 \dots 0,2 \text{ Ωcm}$
Maskieroxid	1000°C, 240 min, Definition des Emitterbereichs
Photolithographie für Diffusionsfenster	
Fenster für Diffusion öffnen	Maskieroxid ätzen im Emitterbereich mit BHF
Emitter-Phosphordiffusion	aus Phosphor-Feststoffquellen bei 830°C, 45 min
Oxidation für Passivieroxid	bei 1000°C für 120 min
Photolithographie Kontaktgitter	
Vorderseite	
Ti/Pd/Ag-Kontaktfinger Vorderseite	aufdampfen durch Schattenmaske
Al-Rückseitenkontakt	aufdampfen und bei 420°C für 10 min in Formiergas einlegieren

Abbildung 49 zeigt die Strom-Spannungskennlinie einer Testsolarzelle hergestellt auf einer 12,5 µm dicken Epitaxieschicht. Die Si-Schicht wurde nach Abheizen des natürlichen Oxids bei 900°C mit einer Rate von 0,17 µm/min bei 525°C auf einem (100)-orientierten Si-Wafer abgeschieden. Die Kenndaten der Testsolarzelle kommen den mit dem Simulationsprogramm PC-1D [Bas96] für die Geometrie dieser Zellen ermittelten maximal möglichen Werten sehr nahe und demonstrieren damit die Qualität der epitaktischen Schicht. Dabei ist die Leerlaufspannung ( $V_{oc}$ ) ein empfindlicher Indikator für die Minoritätsträgerdiffusionslänge des Solarzellenmaterials. Berechnungen mit Hilfe von PC-1D zeigen, daß die Epitaxieschichten, die nach vorherigem Oxidabheizen abgeschieden wurden, eine Minoritätsträgerdiffusionslänge von ca. 5.6 µm haben. Wir untersuchen im folgenden systematisch die Abhängigkeit der Leerlaufspannung von der Abscheidetemperatur und der Abscheiderate.



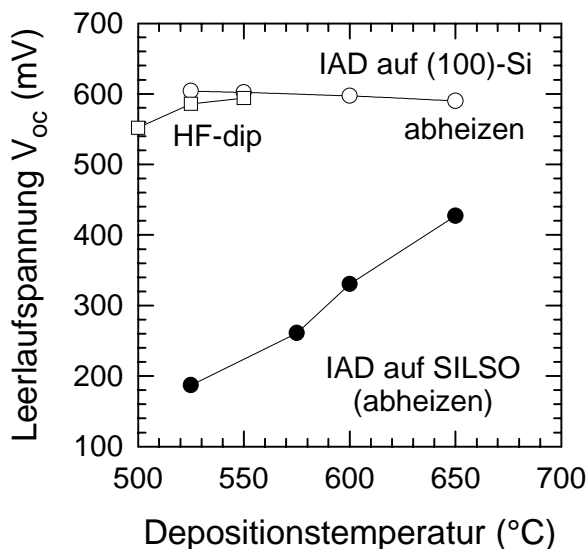
**Abbildung 49:** Hellkennlinie einer Testsolarzelle auf IAD-Si-Schicht abgeschieden bei 525°C, Schema der Zelle siehe Abb. 6.2.3. Der Vergleich der aus der Hellkennlinie ermittelten Kennwerte der Solarzelle (Leerlaufspannung  $V_{oc}$ , Kurzschlußstrom  $I_{sc}$ , Füllfaktor  $ff$  und Wirkungsgrad  $\eta$ ) mit den Ergebnissen aus PC-1D-Simulationen demonstriert die Qualität der epitaktischen Si-Schicht.

Das Abheizen des natürlichen Oxids bei Temperaturen um 900°C ist nicht kompatibel mit der Verwendung von Glassubstraten und muß daher durch einen alternativen Prozeß ersetzt werden. Wie oben beschrieben, unterscheidet sich die Majoritätsträgerbeweglichkeit in Si-Schichten aus der IAD, bei denen das Oxid vor der Epitaxie abgeheizt wurde, nicht von der Beweglichkeit bei den Schichten, bei denen das Substrat nur mit einem Ätzschritt in Flußsäure (HF-Dip) vorbehandelt wurde. Die folgenden Untersuchungen zeigen, daß auch die Leerlaufspannung der Zellen bei Vermeidung eines Abheizschrittes vor der Epitaxie nicht signifikant absinkt.

Abbildung 50 zeigt die Leerlaufspannung von Testsolarzellen aus IAD-Schichten auf (100)-orientierten Si-Wafern und SILSO-Substraten als Funktion der Abscheidetemperatur bei

Schichtdicken von ca. 10  $\mu\text{m}$  und Abscheideraten im Bereich von 0,16 bis 0,21  $\mu\text{m}/\text{min}$ . Die Leerlaufspannung der Solarzellen auf monokristallinen Si-Schichten erreicht bei Abscheide-temperaturen im Bereich von 525 bis 650°C Werte um 600 mV. Die Substratvorbehandlung allein mit einem HF-Dip ohne Abheizen führt zu keiner signifikanten Abnahme der Leerlaufspannung. Lediglich bei einer Depositionstemperatur von 500°C sinkt die Leerlaufspannung der Testsolarzellen deutlich ab. Die Leerlaufspannung der polykristallinen, auf SILSO-Wafern abgeschiedenen Si-Schichten sinkt dagegen mit der Temperatur drastisch ab.

Abbildung 51 faßt die Ratenabhängigkeit der Leerlaufspannung von Testsolarzellen auf IAD-Schichten zusammen. Während die in Abbildung 50 gezeigten Ergebnisse mit Schichten erzielt wurden, die in einem engen Bereich der Abscheiderate von  $0,19 \pm 0,03$   $\mu\text{m}/\text{min}$  deponiert wurden, decken die in Abb. 6.2.6 dargestellten Werte einen Ratenbereich von 0,06 bis 0,31  $\mu\text{m}/\text{min}$  ab. Bei monokristallinen Schichten ergibt sich eine nur schwache Ratenabhängigkeit mit einem breiten Maximum um ca. 0,2  $\mu\text{m}/\text{min}$ .

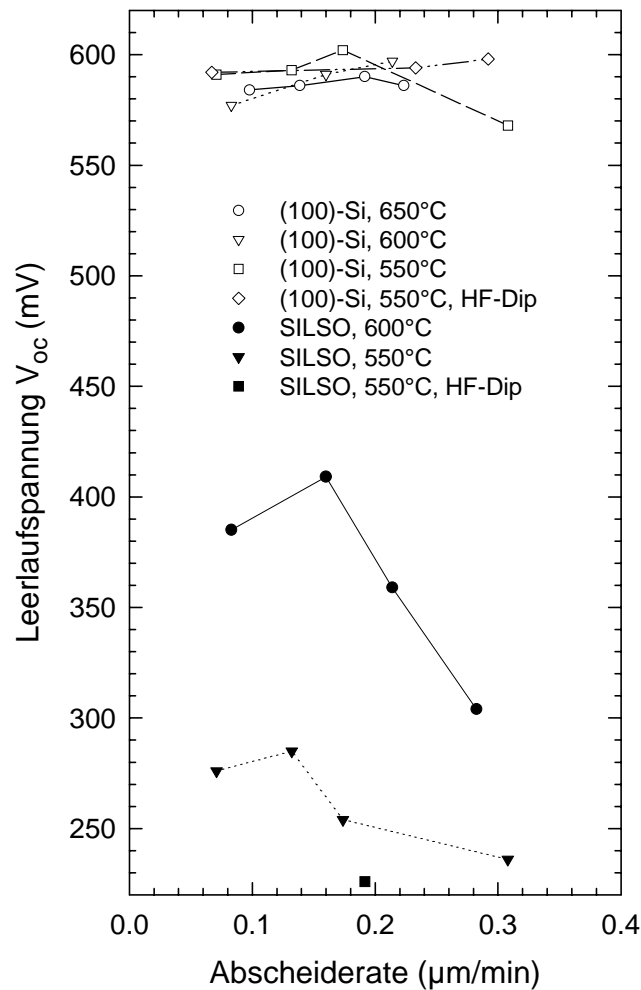


**Abbildung 50:** Abhängigkeit der Leerlaufspannung  $V_{oc}$  von Testsolarzellen auf IAD-Schichten von der Depositionstemperatur bei mono- und polykristallinen Si-Schichten. Abscheidung von 9,4 bis 12,5  $\mu\text{m}$  dicken Si-Schichten mit einer Rate von 0,16 bis 0,21  $\mu\text{m}/\text{min}$  auf (100)-Si bzw. SILSO-Substraten nach Abheizen des natürlichen Oxids bei ca. 850°C (abheizen) oder direkt nach HF-Ätzschritt (HF-Dip).

Die Leerlaufspannungen der Zellen auf poly-Si-Schichten auf SILSO-Substraten liegen bei der hier durchgeführten Versuchsreihe sämtlich unterhalb von 500 mV. Maximale Leerlaufspannungen werden bei Abscheideraten um 0,16  $\mu\text{m}/\text{min}$  erreicht und fallen bei Abscheideraten der Schichten um 0,3  $\mu\text{m}/\text{min}$  stark ab. Die Erklärung dieser Abhängigkeiten bedarf weiterer Untersuchungen. Wegen des geringeren Einflusses der Abscheiderate auf die Leerlaufspannung bei den monokristallinen Si-Schichten im Vergleich zu den poly-Si-



Schichten sollte insbesondere die Abhängigkeit der Rekombinationsaktivität der Korngrenzen von der Abscheiderate systematisch untersucht werden.



**Abbildung 51:** Abhängigkeit der Leerlaufspannung von der Abscheiderate bei Testsolarzellen auf Si-Schichten aus der IAD. Offene Symbole: Zellen mit Si-Schichten auf (100)-orientierten Substraten, geschlossene Symbole: Zellen mit Si-Schichten auf SILSO-Substraten, HF-Dip: Abscheidung ohne Abheizen des natürlichen Oxides. Silicium-Abscheidung bei den angegebenen Temperaturen, alle anderen Parameter siehe Tabelle 10

Leerlaufspannungen um 600 mV, gemessen an Solarzellenstrukturen in monokristallinen Si-Epitaxieschichten zeigen, daß die Minoritätsträgerdiffusionslänge in den Schichten Werte von ca. 5  $\mu\text{m}$  erreicht. Die hier dargestellten Ergebnisse demonstrieren daher erstmals die Realisierung einer für kristalline Dünnschicht-Solarzellen tauglichen Nieder-temperaturepitaxietechnik mit technologisch relevanten Depositionsraten.

## 2.4. Passivierung von Korngrenzen

Mehrere jüngere Arbeiten berichten über die erfolgreiche Nutzung von Wasserstoffpassivierungstechniken für Solarzellen aus polykristallinem Si. Dabei werden vor allem die Implantation niederenergetischer Wasserstoffionen [Kat96], Wasserstoffdiffusion aus SiN<sub>x</sub> [Nag97] und „Remote plasma“-Verfahren benutzt [Lüd97]. Bei der Remote-Plasma-Abscheidung ist die Plasmaerzeugung räumlich vom Ort der Probe getrennt.

Ein besonders einfaches Verfahren zur effektiven Defektpassivierung, das im Rahmen dieser Arbeit angewandt wurde, ist die Heißdraht-Passivierung (hot-wire Passivierung), bei der atomarer Wasserstoff durch Zersetzung von H<sub>2</sub> an einem heißen Draht erzeugt wird [Plie97]. Während in grobkörnigem, polykristallinem Si keine signifikante Änderung der Ladungsträgerbeweglichkeit nach hot-wire Passivierung festgestellt wurde, konnte die Minoritätsladungsträgerdiffusionslänge mittels hot-wire Passivierung um 100% gesteigert werden. Tabelle 11 zeigt einen Vergleich der Änderung der Minoritätsladungsträgerdiffusionslänge in der Basis von polykristallinen Si-Solarzellen vor und nach Anwendung verschiedener Passivierungsverfahren. Details des verwendeten polykristallinen Si sowie der untersuchten Passivierungstechniken finden sich in Ref.[Plie97].

**Tabelle 11:** Minoritätsladungsträgerdiffusionslänge  $L_B$  in der Basis von Testsolarzellen vor und nach Wasserstoffpassivierung von der Vorder und Rückseite. Tabelle nach Ref.[Plie97].

Behandlungsmethode	vor $L_B$ [ $\mu\text{m}$ ]	nach $L_{BH}$ [ $\mu\text{m}$ ]	relative Verbesserung $(L_{BH} - L_B) / L_B$
DC-Plasma (rückseitig)	34	34	0
DC-Plasma (frontseitig)	34	40	18 %
H <sup>+</sup> -Implantation (rückseitig)	32	49	50 %
Thermische Nachbehandlung		32	
Heißdraht (rückseitig)	34	46	38 %
Heißdraht (frontseitig)	33	66	100 %

Nach einer Heißdrahtpassivierung von polykristallinen Si-Schichten auf Hochtemperaturglas, siehe Abschnitt 2.3.1.2, erhöhte sich die Leerlaufspannung von Testsolarzellen von 233 mV auf 340 mV. Diese ersten Ergebnisse zeigen das Potential der Wasserstoffpassivierung mittels Heißdrahtverfahren. Das Passivierungsverfahren muß jedoch für eine Anwendung auf feinkristalline Si-Schichten auf Glas hin weiter optimiert werden.

## 2.5. Oberflächenpassivierung

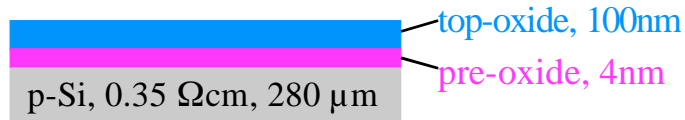
Die Oberflächenpassivierung von kristallinem Si bei *hohen* Temperaturen ( $\approx 1000^\circ\text{C}$ ) basiert auf der thermischen Oxidation der Si-Oberfläche. Dieser Prozeß ist wegen seiner Bedeutung für die MOS-Technologie eingehend untersucht worden (siehe z. B. Ref. [Sze88, Seite 98 ff]. Die Defektdichten an der so erzeugten  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ -Grenzfläche liegen unterhalb von  $5 \times 10^9 \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$  [Ead85]. Eine geringe Oberflächenzustandsdichte in Zusammenhang mit geeignet geladenen Oberflächenzuständen ermöglicht die Reduktion der Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit  $s$  auf Werte unterhalb von  $1 \text{ cm/s}$  [Abe93]. Die hohe Prozeßtemperatur bei der thermischen Oxidation läßt jedoch eine Anwendung dieses Prozesses für Si-Schichten auf Glas nicht zu.

Als Alternativen zur thermischen Oxidation von Si sind in den letzten Jahren Niedertemperaturverfahren zur *Abscheidung* von Oxiden z. B. mittels Plasma-CVD [Bai93] oder Elektron-Zyklotron-Resonanz Plasma-CVD [Agi93] für Anwendungen in integrierten Schaltungen und für Dünnschichttransistoren in Aktiv-Matrix-Displays [Roh93, Yas93, Leg93] untersucht worden. Die Oberflächenpassivierung durch Aufdampfen von  $\text{SiO}_2$  bei Raumtemperatur in Sauerstoffatmosphäre ermöglicht die Herstellung von  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ -Grenzflächen mit Zustandsdichten unterhalb von  $5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$  [Sam94]. Als vielversprechendste Methode der Niedertemperatur-Oberflächenpassivierung von Si für Solarzellen erscheint derzeit die  $\text{SiN}_x$ -Beschichtung mittels sog. „Remote-Plasma“ CVD. Bei einer Beschichtungstemperatur von  $375^\circ\text{C}$  werden damit Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeiten im Bereich von 4 bis  $20 \text{ cm/s}$  erreicht [Lau96]. Einen Überblick über den Stand und die Anwendung dieser Siliciumnitridpassivierung für Solarzellen gibt Ref. [Abe97].

Im Rahmen dieses Projektes wurde eine Oberflächenpassivierung bei niedrigen Prozeßtemperaturen mit Hilfe eines Zwei-Schrittverfahrens entwickelt. Dabei wird zunächst ein dünnes, thermisches Voroxid (pre-oxide) erzeugt, und dann bei Raumtemperatur ein ca.  $100 \text{ nm}$  dickes sog. Top-Oxid aufgedampft, Abbildung 52 zeigt schematisch die Schichtfolge.

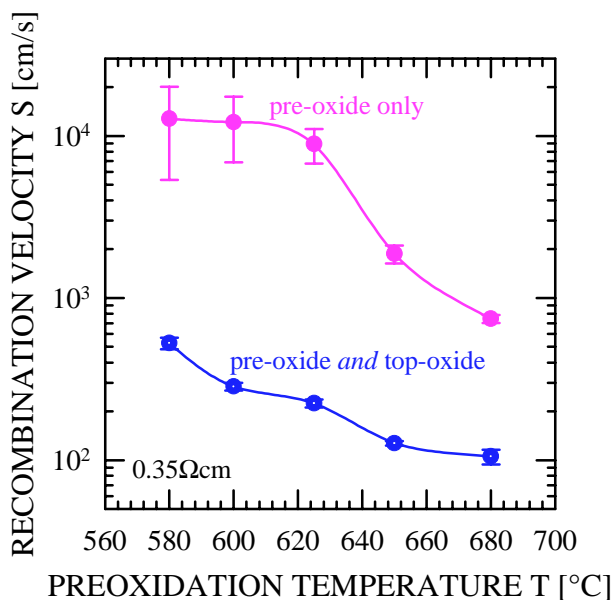
Das Pre-Oxid wird durch eine 15 minütige Oxidation in trockenem Sauerstoff bei einer Temperatur bis zu  $680^\circ\text{C}$  und anschließenden Temperung in  $\text{N}_2$  erzeugt. Das Top-Oxid wird in einer Aufdampfanlage abgeschieden, die mit einem Gassystem ausgestattet ist, das einen definierten Gaseinlaß von hochreinem Sauerstoff ermöglicht. In dieser Sauerstoff-haltigen Atmosphäre werden bei Raumtemperatur und einem Sauerstoffpartialdruck von  $4.4 \times 10^{-4} \text{ mbar}$  bei Raumtemperatur Siliziummonoxid ( $\text{SiO}$ ) verdampft und so  $\text{SiO}_2$ -Schichten einer Dicke von

ca. 110 nm hergestellt. Die Charakterisierung der Oxidschichten erfolgt mittels Mikrowellenreflexionsmessungen, die eine Bestimmung der Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit erlauben. Weitere Details der Probenpräparation und der Charakterisierung werden in Ref. [Lang95] diskutiert.



**Abbildung 52:** Niedertemperaturpassivierung mit Hilfe eines bei maximal 680°C thermisch erzeugten „Pre-Oxids“ und anschließender Aufdampfung eines dickeren „Top-Oxids“ bei Raumtemperatur.

Abbildung 53 zeigt die Abhängigkeit der Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit  $S$  von der Temperatur der Herstellung des Pre-Oxids. Die Kombination der thermischen Oxidation bei einer Temperatur von 680°C und der Aufdampfung des Top-Oxids bei Raumtemperatur ermöglicht die Senkung der Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit auf 100cm/s.



**Abbildung 53:** Abhängigkeit der Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit  $S$  von der Temperatur der Pre-Oxid Herstellung  $T$  auf einem p-Typ Si-Wafer mit einem spezifischen Widerstand von 0.35 Ωcm.

## 2.6. Niedertemperaturemitter

Die Herstellung von pn-Übergängen mittels Diffusion von Phosphor, wie sie in der konventionellen Si-Technologie üblich ist, erfordert Prozeßtemperaturen oberhalb von 800°C und ist daher mit der Verwendung konventioneller Glassubstrate nicht kompatibel. Alternativ dazu haben wir im Rahmen des Projektes die Herstellung und Optimierung sog. *Heteroemitter* untersucht, bei denen der ladungstrennende Übergang durch eine wenige Nanometer dicke, hydrogenisierte, amorphe Siliziumschicht (a-Si:H) auf kristallinem Silizium realisiert wird. Im Berichtszeitraum wurde der Heteroemitterprozeß am Institut für Physikalische Elektronik etabliert und bezüglich der Prozeßparameter optimiert. Dabei wurde auf monokristallinen und polykristallinen Substraten (SILSO) eine sehr gute Reproduzierbarkeit erreicht.

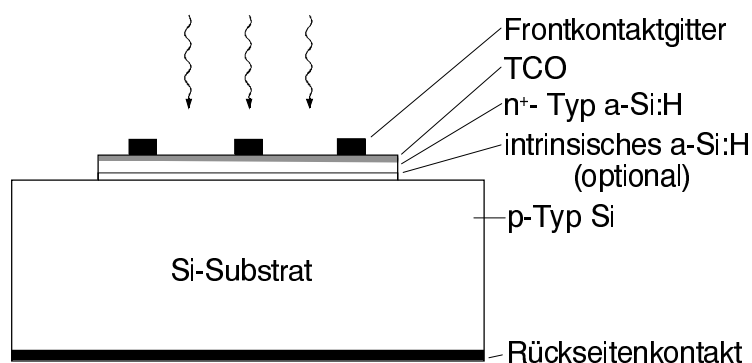
Bei der Probenvorbehandlung, d.h. der Reinigung der Proben vor der Abscheidung des amorphen Emitters, wurden verschiedene Verfahren untersucht. Unsere Ergebnisse zeigen, daß auf die zeitintensive RCA-Reinigung [Ker87] verzichtet werden kann, da mit einem einfacheren Reinigungsverfahren gleiche Ergebnisse erzielt werden. Hierzu werden die Proben zunächst in DI-Wasser gespült, dann nacheinander für 10 Minuten im Ultraschallbad mit Aceton bzw. Isopropanol gereinigt und anschließend wieder mit DI-Wasser gespült. Die Entfernung des natürlichen Oxids auf dem Siliziumwafer vor der a-Si:H Deposition erfolgt mit verdünnter Flußsäure, eine Ätzbehandlung in gepufferter HF ergibt keine signifikant anderen Ergebnisse.

Der Heteroemitter wurde mittels plasmaunterstützter chemischer Gasphasenabscheidung (PECVD) hergestellt. Der Basisdruck der verwendeten Anlage liegt unterhalb von  $10^{-8}$  mbar, die Substrattemperatur beträgt 160°C, die Depositionsrate ist hierbei 15 nm/min, die anderen Depositionsparameter sind in Tab. 1 aufgeführt. Der hohe Schichtwiderstand der amorphen Si:H-Emitterschicht erfordert eine leitfähige und transparente Kontaktschicht (TCO). Wir verwenden hierfür eine Indium-dotierte Zinnoxidschicht (ITO) mit einer Dicke von 90 nm und einem Schichtwiderstand von etwa 45  $\Omega$ /square, die durch RF-Magnetronzerstäuben hergestellt wird. Die ITO-Schichtdicke wurde dabei nicht nur hinsichtlich ihres Schichtwiderstandes optimiert, sondern auch bezüglich ihrer Eigenschaften als Antireflexschicht, was auch zu einem Anstieg der Kurzschlußstromdichte führte. Die ITO-Schichten werden bei Raumtemperatur von einem  $\text{In}_2\text{O}_3+\text{SnO}_2$  (90/10) ohne Sauerstoffzugabe abgeschieden.

Um die Anzahl der Prozessschritte weiter zu reduzieren, wurde versucht ein Basiskontaktmaterial zu finden, das auch ohne einen Tempersschritt einen ohmschen Kontakt zum Substratmaterial liefert und damit am Ende des Prozesses hergestellt werden kann. Der bisher verwendete Al-Basiskontakt wurde nach dem Aufdampfen bei 420°C für 10 min. in Formiergas getempert, machte aber während der folgenden Prozessierung ein Maskierschritt für die Oxidentfernung erforderlich. Mit einem Basiskontakt, bestehend aus der Schichtfolge Pd (50 nm) und Al (> 500 nm), haben wir ohne Tempern auf p-leitendem Substratmaterial sehr gute Ergebnisse erzielt. Tabelle 12 zeigt eine Zusammenfassung des Prozesses, Abbildung 54 zeigt eine schematische Darstellung der Solarzellenteststruktur.

**Tabelle 12:** Prozessschritte zur Herstellung von Heteroemittersolarzellen.

Prozessschritte	
1.	Probenreinigung in Aceton / Isopropanol / DI-Wasserspülung
2.	Oxidentfernung mit HF
3.	Deposition der a-Si:H Schichten Substrattemperatur: 160°C Depositionsdruck: 150 µbar Frequenz: 13.56 MHz Plasmaleistung: 4 W Gasflüsse:       intrinsic a-Si:H-Schicht: 15 sccm SiH <sub>4</sub> Phosphor-dotierte a-Si:H-Schicht: 16 sccm SiH <sub>4</sub> / 1% PH <sub>3</sub> .
4.	ITO Deposition In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +SnO <sub>2</sub> (90/10) - Target ohne Sauerstoffzugabe bei Raumtemperatur Ar-Fluß: 20 sccm Plasmaleistung: 200 W
5.	Tempern in Luft bei 220°C
6.	Oxidentfernung mit HF
7.	Aufdampfen des Basiskontaktes 50 nm Pd, 500 nm Al
8.	Aufdampfen des Ag-Frontkontaktgitters



**Abbildung 54:** Solarzellenstruktur mit amorphem Heteroemitter auf Si-Substrat. Das amorphe Si wird mit einem transparenten, leitfähigen Oxid beschichtet und mit einem Frontkontaktgitter versehen.

Die besten Solarzellenergebnisse wurden auf Bor-dotierten, monokristallinen Substraten mit einer Dotierung  $< 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  erzielt. Aus diesem Grund wurden verschiedene Parameterstudien an diesem Substrattyp durchgeführt. Untersucht wurde der Einfluß der Dicke der intrinsischen a-Si:H Schicht und der n-dotierten a-Si:H Emitterschicht. Hierbei zeigte sich, daß auf die intrinsische amorphe Si:H Schicht bei der Verwendung monokristalliner oder grobkörniger Si-Substrate verzichtet werden kann. Die optimale Dicke der n a-Si:H zur Erzielung einer maximalen Kurzschlußstromdichte beträgt 12.5 nm. Die Ergebnisse auf polykristallinen Substraten (SILSO) liegen im Bereich derjenigen, die auf monokristallinem Silizium gleicher Dotierung erzielt wurden. Tabelle 13 zeigt eine Übersicht der Solarzellenergebnisse.

**Tabelle 13:** Solarzellenergebnisse von Zellen auf unterschiedlichen Substratmaterialien. Schichtdicke der dotierten a-Si:H Schicht: 12.5 nm, keine intrinsische a-Si:H Schicht.

Substrat (Orientierung)	Substratdo- tierung [ $\text{cm}^{-3}$ ]	Vorbehandlung	$\eta$ [%]	$V_{oc}$ [mV]	$J_{sc}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	FF [%]	Zellfläche [cm <sup>2</sup> ]
p (111)	$3 \times 10^{15}$	BHF-Dip (pH 6.6)	12.9	575	29.6	76.0	0.5
p (111)	$3 \times 10^{15}$	HF-Dip 5 %	12.7	574	29.9	73.7	0.5
p (100)	$1 \times 10^{17}$	BHF-Dip (pH 6.6)	9.8	559	24.3	72.0	1
p (100)	$1 \times 10^{17}$	HF-Dip 5 %	10.6	577	24.6	74.3	1
p (111)	$5 \times 10^{18}$	HF-Dip 5 %, mit H- Plasma Vorbehandlung	5.8	570	16.3	62.3	0.5
p SILSO	$5 \times 10^{18}$	HF-Dip 5 %	6.5	520	19.9	63.0	0.5

## 2.7. Lichtfallen

Effiziente Dünnschichtsolarzellen müssen einen möglichst großen Teil des Sonnenspektrums absorbieren. Aus dem Sonnenspektrum auf der Erde (AM1.5G) ergibt sich bei einer Absorption der Sonnenstrahlung im Wellenlängenbereich von 300 bis 1250 nm ein theoretischer maximaler Kurzschlußstrom einer Solarzelle von  $j_{\max} = 48,2 \text{ mA/cm}^2$  [Wer94a].

Licht der Wellenlänge  $\lambda$  wird nur dann absorbiert, wenn die Weglänge des Lichtstrahls in der Solarzelle größer ist als die Absorptionslänge  $L_\alpha = \alpha^{-1}$ , die dem Inversen des Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  entspricht. In einer Zelle mit einer Dicke von  $W = 30 \text{ }\mu\text{m}$  wird nur Licht mit einer Wellenlänge von kleiner als 900 nm effizient eingefangen; die maximal erreichbare Stromdichte ergibt sich zu  $33 \text{ mA/cm}^2$ . In dünnen Solarzellen muß daher für einen effizienten Lichteinfang der Lichtweg gegenüber der Zelldicke durch sog. *Lichtfallen* vergrößert werden. Die Funktion von Lichtfallen basiert auf der Verlängerung des Lichtweges im absorbierenden Medium, die zu einer Erhöhung der Lichtabsorption führt.

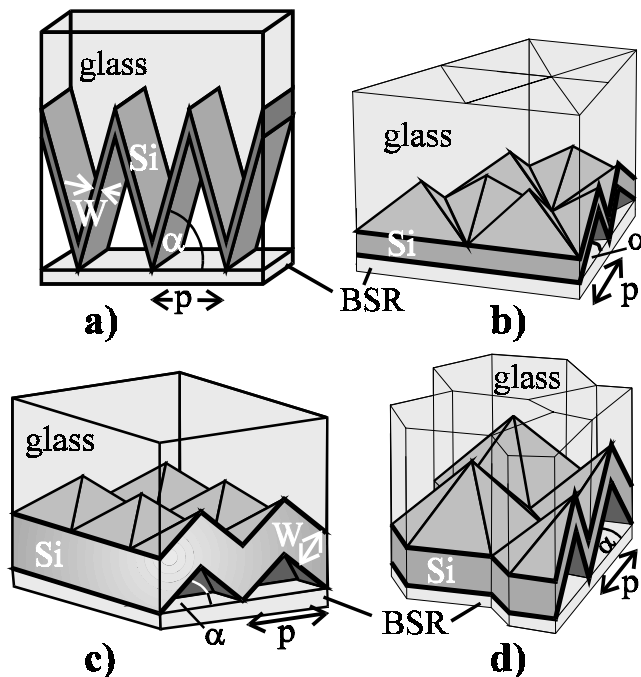
Die meisten Ansätze für die Realisierung von Lichtfallen lassen sich mit der geometrischen Strahlenoptik behandeln [Bre97c]. Die Strukturgröße invertierter Pyramiden in Hocheffizienz-Solarzellen liegt z. B. im Bereich von etwa  $10 \text{ }\mu\text{m}$  [Kno93] und damit etwa eine Größenordnung über der Lichtwellenlänge. Zur Modellierung geometrischer Lichtfallenstrukturen wird derzeit vor allem das Monte Carlo-Simulationsprogramm SUNRAYS benutzt [Bre95d]. Dieses Programm verfolgt den Weg von Lichtstrahlen in einer durch den Benutzer definierbaren Solarzellenstruktur gemäß den Gesetzen der geometrischen Optik und berechnet die interne Quantenausbeute der Solarzelle als Funktion der Lichtwellenlänge und den der Absorption entsprechenden Kurzschlußstrom.

Die maximale mittlere Weglängenerhöhung aller denkbaren Lichtfallenstrukturen wird begrenzt durch die Theorie der geometrischen Optik [Miñ90] und ergibt sich unter isotroper Beleuchtung aus dem Brechungsindex der Solarzelle  $n_c$  und ihrer Dicke  $W$  zu  $L_{\max} = 4n_c^2 W$ . Für Si mit einem Brechungsindex von  $n_c \approx 3,6$  im infraroten Teil des Sonnenspektrums ergibt sich die maximale Weglänge zu  $L_{\max} \leq 50W$ . Eine solche Weglängenerhöhung wird durch eine Frontseitentextur erreicht, die eine ideale Randomisierung des einfallenden Lichtes in der Zelle erzeugt [Yab84]. Neben dieser idealisierten Textur erreichen aber auch eine Reihe periodischer Lichtfallenstrukturen wie z. B. invertierte Pyramiden das Limit von



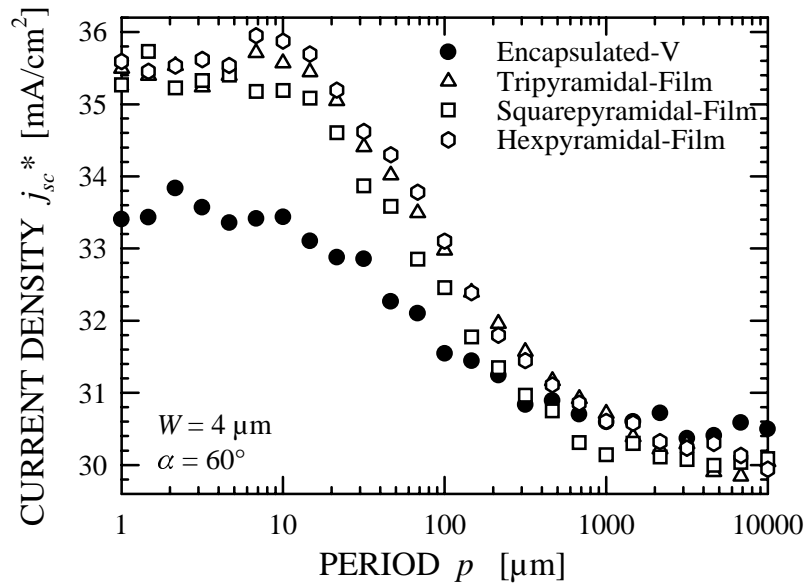
$L_{max} = 4n_c^2 W$ . Um zu entscheiden, welche Lichtfallenstruktur eine optimale Lichtabsorption ermöglicht, ist jedoch die Simulation der Weglängenerhöhung des ganzen Sonnenspektrums in der Solarzelle erforderlich, die maximale mittlere Weglänge  $L_{max}$  ist für die Bestimmung des Kurzschlußstromes kein hinreichendes Kriterium [Bre95d].

Um einen effizienten Lichteinfang in dünnen Si-Schichten zu erreichen, wurde im Rahmen des Projektes die Abscheidung von Si auf geeignet texturierten Glasunterlagen intensiv untersucht. Hierbei dient das Glas nicht nur als Substrat-Trägermaterial, sondern ist als „Superstrat“ auf der lichtzugewandten Seite Bestandteil der Lichtfallenstruktur. Abbildung 55 zeigt eine Reihe von Lichteinfangstrukturen deren Eigenschaften im Rahmen des Projekts untersucht wurden [Bre97c]. Zur Simulation der Lichtabsorption in den dünnen Schichten benutzen wir das Monte-Carlo-Simulationsprogramm SUNRAYS [Bre95d].

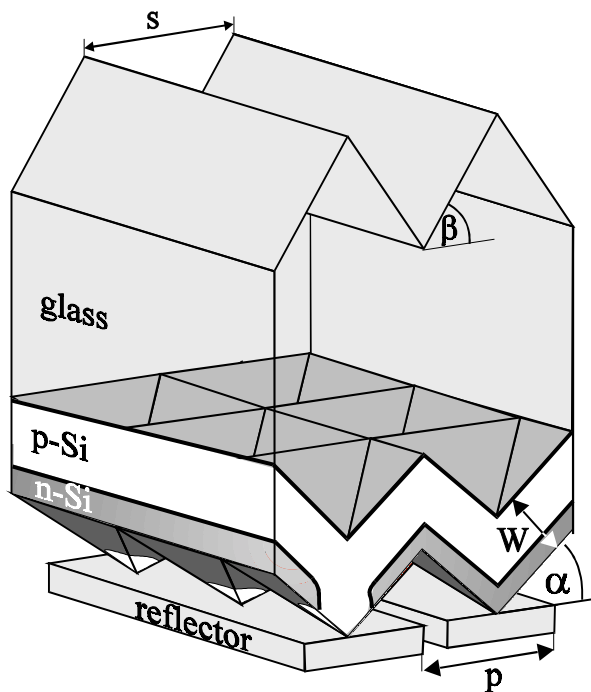


**Abbildung 55:** Vier Texturen zum effizienten Lichteinfang mittels dünner, kristalliner Si-Schichten auf Glas: a) Verkapselte V-Struktur, b) tripyramidale Struktur, c) quadratisch pyramidale Struktur, d) hexa-pyramidale Struktur. Eine dünne Si-Schicht folgt der Textur des Glases (sog. conformal coating). Die Periode  $p$  ist größer als die Schichtdicke  $W$ . Ein abgesetzter Rückseitenreflektor (BSR) reduziert Reflexionsverluste am Metall. Alle Flächen sind mit einem Winkel  $\alpha$  gegenüber der makroskopischen Oberfläche der Solarzelle geneigt. Abb. aus Ref.[Bre97c]

Die Simulation des aus der Lichtabsorption resultierenden theoretischen, maximalen Kurzschlußstroms  $j_{sc}^*$  der in Abbildung 55 gezeigten Strukturen ist in Abbildung 56 als Funktion der Periodenweite  $p$  dargestellt. Die Kurzschlußstromdichte nimmt kontinuierlich mit abnehmender Periodenweite zu und erreicht  $p < 20 \mu\text{m}$  eine Sättigung. Effiziente Lichtfallen erfordern also Periodenweiten in der Größenordnung von  $10 \mu\text{m}$ . Eine besonders effiziente Lichtfallenstruktur zeigt Abbildung 57. Mit einer Si-Schichtdicke  $W$  von nur  $4 \mu\text{m}$  errechnet sich mit dem Programm SUNRAYS eine Kurzschlußstromdichte von ca.  $40 \text{ mA/cm}^2$ .



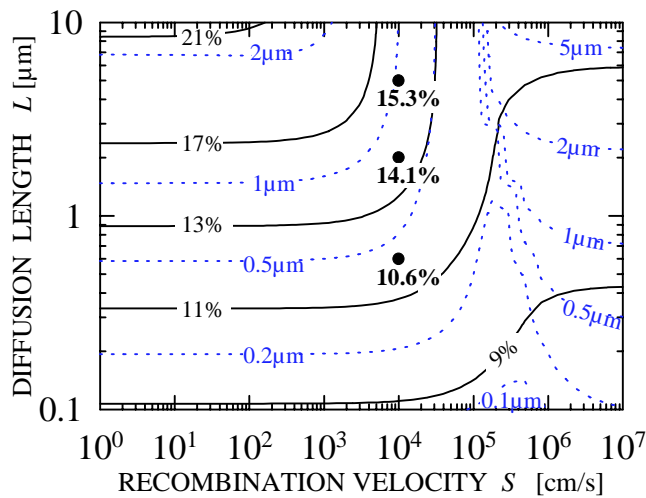
**Abbildung 56:** Maximale theoretisch erreichbare Kurzschlußstromdichten  $j_{sc}^*$  der in Abbildung 55 dargestellten Solarzellenstrukturen als Funktion der Periodenweite  $p$  bei einer Si-Schichtdicke  $W = 4 \mu\text{m}$  und einem Winkel  $\alpha = 60^\circ$ . Abb. aus Ref. [Bre97c].



**Abbildung 57:** Pyramidale Textur einer Si-Schicht: Eine dünne polykristalline Si-Schicht mit einer Dicke von  $W = 4 \mu\text{m}$  bedeckt eine pyramidal geformte Glasoberfläche. Die maximale Kurzschlußstromdichte beträgt  $40.2 \pm 0.1 \text{ mA/cm}^2$  bei AM1.5G Beleuchtung. Die Periodenweite  $p = s = 15 \mu\text{m}$ , der Winkel  $\alpha$  ist  $\alpha = 75^\circ$ . Der Rückseitenreflektor dient gleichzeitig als Kontaktierung der p- bzw. n-dotierten Bereiche der Si-Schicht.

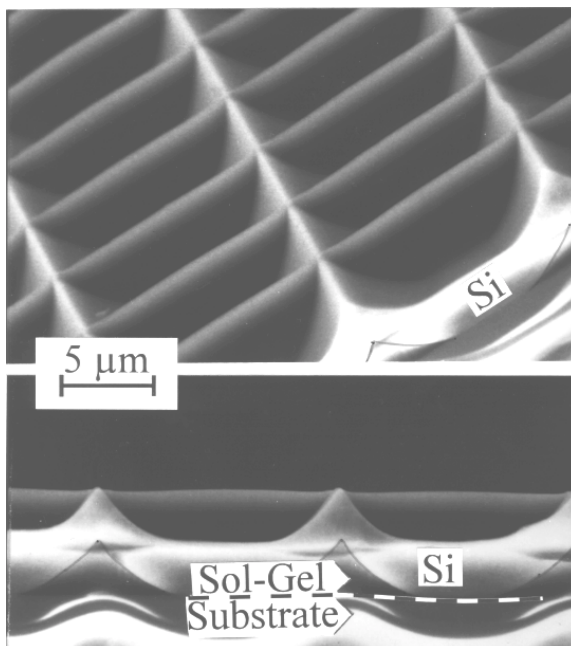
Zur Bestimmung des Wirkungsgradpotentials einer solchen Struktur benötigt man zusätzlich zur optischen Modellierung eine Simulation des elektrischen Transportes in der dünnen Si-Schicht. Abbildung 58 zeigt das Ergebnis einer solchen eindimensionalen Simulationsrechnung. Die Dicke der Si-Schicht wurde dabei so gewählt, daß sich ein maximaler Wirkungsgrad der Solarzelle bei den jeweils gewählten Parametern ergibt. Details der Simulation werden in Ref. [Bre97d] und in Kapitel 2.10 beschrieben. Die Rechnung zeigt,

das bei optimalen Schichtdicken unterhalb von  $2 \mu\text{m}$  Wirkungsgrade von 15% erreicht werden können.



**Abbildung 58:** Theoretischer Wirkungsgrad (durchgezogene Linien) und optimale Si-Schichtdicke (gestrichelte Linien) von Dünnschicht-Solarzellen mit einer Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit  $S$  und einer Minoritätsträgerdiffusionslänge  $L$ . Der Simulation liegt eine pyramidale Textur, siehe Abb. 2.7.1 mit den Parametern  $\alpha = 75^\circ$ ,  $\beta = 45^\circ$  und  $W/p=0.1$  zugrunde. Abb. aus [Bre97d].

Lichteinfangstrukturen unter Verwendung dünner Si-Schichten mit einer Periode in der Größenordnung von  $10 \mu\text{m}$  wurden jüngst durch die Verwendung von Gläsern realisiert, deren Oberfläche mit einem Sol-Gel-Prozeß strukturiert wurde. Abbildung 59 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer solchen pyramidalen Si-Schicht. Details des Herstellungsprozesses werden in Ref.[Bre97c] beschrieben.



**Abbildung 59:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (perspektivische Ansicht und Querschnitt) auf ein Glassubstrat, das mittels eines Sol-Gel-Prozesses mikro-Texturiert wurde. Die Periodenweite  $p$  der Pyramiden beträgt  $13 \mu\text{m}$ , die mikrokristalline Si-Schicht hat eine Dicke von  $2.8 \mu\text{m}$  am Boden der Pyramiden. Der Kontrast zwischen der Si/Sol-Gel Grenzfläche wurde durch eine in das Bild eingefügte Linie erhöht. Abb. aus [Bre97c].

## **2.8. $\psi$ -Prozeß**

Neben den in Kap. 2.2. und 2.3. dargestellten Methoden zur direkten Abscheidung von polykristallinen Si-Schichten auf Fremdsubstraten wurden in den letzten Jahren eine Reihe von Verfahren zur Herstellung dünner, einkristalliner Si-Schichten entwickelt. Auf diesen Schichten, die sich meist zunächst auf einem Si-Wafer befinden, werden dann Bauelemente oder komplette integrierte Schaltungen prozessiert. In einem zweiten Schritt wird die Schicht vom Substrat gelöst und auf ein Glas- oder anderes Fremdsubstrat transferiert. Die Trennung der Si-Prozessierung von der Anwesenheit des Glases ermöglicht somit die Anwendung konventioneller Si-Technologie. Die Triebfeder für diese Entwicklungen ist die Hoffnung, die überlegenen Eigenschaften einkristallines Silizium auch für TFT-Anwendungen in Aktiv-Matrix-Dünnschicht-Displays nutzbar machen zu können [Shan93, Sal94].

Die Verwendung von SIMOX-Wafern [Cri95] ermöglicht die Herstellung dünner einkristalliner Si-Schichten auf Glas. Beim SIMOX Prozeß (Separation by Implantation of OXygen) wird durch Implantation von Sauerstoff und eine Temperaturbehandlung bei ca. 1250°C in einem Si-Wafer eine vergrabene SiO<sub>2</sub>-Schicht erzeugt und auf der Waferoberfläche eine 0,2 bis 0,4 µm dicke, isolierte, monokristalline Si-Schicht gebildet. Bondet man einen solchen SIMOX-Wafer mit der Si-Schichtseite auf Glas, so läßt sich durch mechanische Politur und anschließende, für Si selektive chemische Ätzung der Wafer bis auf die dünne Si-Schicht entfernen. Die elektrischen Eigenschaften dieser Si-Schicht kommen denen monokristalliner Si-Wafer nahe, dementsprechend lassen sich TFTs mit hoher Qualität in den dünnen Schichten herstellen [Pla95, Kou96].

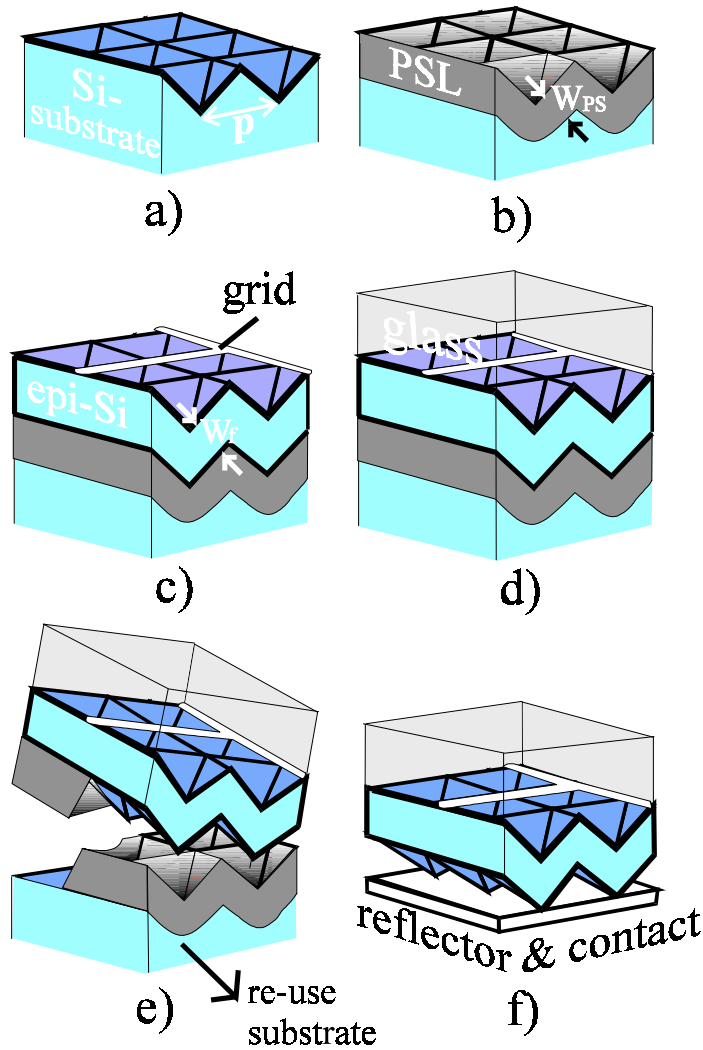
Eine dem SIMOX-Prozeß ähnliche Technik zur Herstellung dünner, monokristalliner Si-Schichten auf Glas oder anderen Fremdsubstraten ist das sog. „Smart-Cut“-Verfahren [Bru96]. Hierbei werden bei Temperaturen bis 300°C Protonen in einen Si-Wafer implantiert und der so vorbehandelte Wafer auf einen zweiten Wafer oder auf Glas gebondet. Durch Heizen auf 400 bis 600°C wird nun durch die hohe Konzentration des vergrabenen Wasserstoffs die dünne Si-Schicht vom ursprünglichen Wafer abgesprengt, und es bleibt eine monokristalline Si-Schicht auf dem Fremdsubstrat zurück.

Bei den oben beschriebenen und anderen Techniken [Yoo95] zur Transferierung monokristalliner Si-Schichten auf Fremdsubstrate kann der ursprüngliche Si-Wafer nicht wiederverwendet werden. Diese Techniken eignen sich daher nur für Anwendungen, bei denen die Kosten von Si-Wafern für den Prozeß keine begrenzende Rolle spielen. Für einen

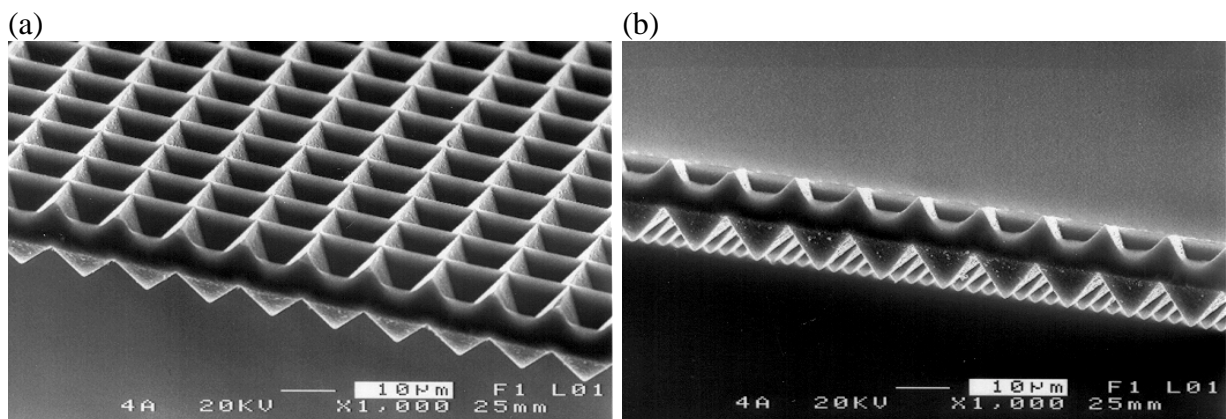
Transfer monokristalliner Si-Schichten auf Glas für die Photovoltaik muß der Prozeß aber so geführt werden, daß der Wafer zur Kostenreduktion wiederverwendet werden kann. Der gleiche Gedanke liegt einem von Mitsubishi entwickelten Prozeß zugrunde [Hama97], bei dem die Wiederverwertbarkeit des Substrates bisher allerdings nicht demonstriert werden konnte.

Ein neuer Ansatz für die Realisierung eines Transferprozesses mit potentiell wiederverwendbarem Wafer wurde im Rahmen dieses Projektes entwickelt [Bre97a]. Dieser von uns als  $\psi$ -Prozess (**P**erforated **S**i-film) bezeichneter Prozeß verwendet Homoepitaxie auf porösem Si und ist in Abbildung 60 schematisch wiedergegeben. Hierbei wird die Oberfläche eines Si-Wafers zunächst mit einer periodischen Struktur invertierter Pyramiden versehen und durch anodisches Ätzen in Flußsäure porös gemacht [Gri96], siehe Abbildung 60a und b. Auf dieser porösen Unterlage läßt sich z. B. mittels CVD [Oul92] oder Ionen-assistierter Deposition (siehe Kap. 2.3.3) eine monokristalline Si-Schicht abscheiden, siehe Abbildung 60c. Das Schichtsystem mit der ca. 5  $\mu\text{m}$  dünnen, epitaktisch gewachsenen Si-Schicht wird nach Aufbringen der Vorderseitenkontaktierung auf Glas aufgeklebt, siehe Abbildung 60d. Danach läßt sich die epitaktische Schicht vom Wafer ablösen, siehe Abbildung 60e, und mit einem Rückseitenreflektor und Rückseitenkontakt versehen, siehe Abbildung 60f. Der Prozeß realisiert auf elegante Weise den Lichteinfang in dünnen, texturierten, monokristallinen Si-Schichten.

Eine mit Hilfe des  $\psi$ -Prozesses hergestellte ca. 6  $\mu\text{m}$  dicke Waffelstruktur zeigt Abbildung 61. Die monokristalline Si-Schicht wurde mit Hilfe der IAD auf einer 6  $\mu\text{m}$  dicken porösen Si-Schicht bei 700°C abgeschieden. Die Monokristallinität der Schicht wurde mittels Röntgenspektrometrie (XRD) nachgewiesen. Simulationsrechnungen zeigen, daß mit einer Diffusionslänge von 11  $\mu\text{m}$  und einer Schichtdicke von wenigen  $\mu\text{m}$  Wirkungsgrade im Bereich von 16 bis 19% erreichbar sind. Details des Prozesses und der Auswertung werden in Refs. [Bre97a] sowie [Bre98] diskutiert. Bisher liegen noch keine Solarzellenergebnisse oder Studien zur Wiederverwendbarkeit von Si-Wafern aus diesem Prozeß vor.



**Abbildung 60:**  $\psi$ -Prozeß zur Herstellung dünner, monokristalliner texturierter Si-Schichten auf Glas. a) Herstellung eines texturierten Si-Wafers mit invertierten Pyramiden der Periode  $p$  durch Photolithographie und anisotropes Ätzen. b) Herstellung einer porösen Si-Schicht (PSL) der Dicke  $W_{PS}$  auf der Oberfläche des Wafers durch anodisches Ätzen in Flußsäure. c) Epitaktische Abscheidung einer Si-Schicht der Dicke  $W_f$  mittels IAD und Herstellung einer Frontseitenkontaktierung (grid). d) Aufkleben des Schichtsystems auf Glas. e) Abtrennen der Epitaxialschicht vom Wafer und Entfernung der porösen Schicht. f) Anbringen eines Rückseitenreflektors zur Komplettierung der Lichtfallenstruktur. Abb. aus Ref. [Bre97a]



**Abbildung 61:** Perspektivische Ansicht einer mit Hilfe des  $\psi$ -Prozesses hergestellten, freistehenden Si-Waffel, a) schräge Aufsicht, b) senkrechte Aufsicht auf Querbruch. Abb. aus Ref. [Bre97a]

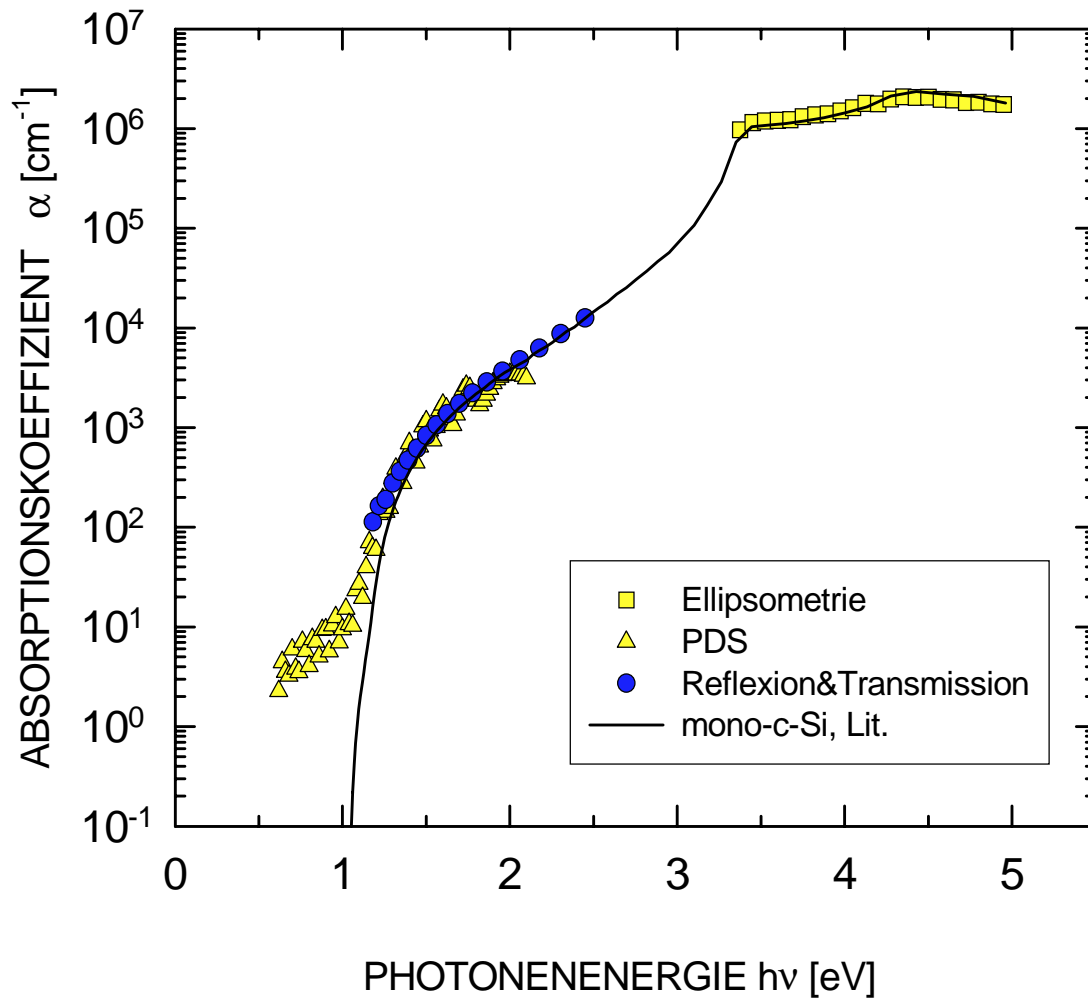
## **2.9. Elektrische und optische Charakterisierungsmethoden**

Das vorliegende Kapitel beschreibt die wichtigsten der im Rahmen des Projektes bearbeiteten Techniken zur elektrischen und optischen Charakterisierung dünner kristalliner Si-Schichten auf Glas.

### **2.9.1. Optische Eigenschaften polykristalliner Siliziumschichten auf Glassubstrat**

Die Ladungsträgergeneration durch Lichtabsorption und der Transport zum ladungstrennenden Übergang durch Diffusion bestimmen den Kurzschlußstrom einer Solarzelle. Die Lichtabsorption beschreibt man durch den Absorptionskoeffizienten  $\alpha(\lambda)$ . Die Kenntnis von  $\alpha(\lambda)$  ist erforderlich für die Solarzellensimulation und dem daraus folgenden Solarzellendesign.

Feinkristalline und amorphe Bereiche führen mit zunehmendem Volumenanteil in polykristallinem Silizium zu einer gegenüber monokristallinem Material erhöhten Absorption. Die Verwendung monokristalliner Absorptionsdaten für polykristalline Siliziumschichten auf Glassubstrat muß durch Messung des Absorptionskoeffizienten  $\alpha(\lambda)$  experimentell bestätigt werden. Zur Bestimmung von  $\alpha(\lambda)$  ist neben glatten Schichten die Anwendung unterschiedlicher Meßmethoden wegen des großen Wertebereichs von  $\alpha(\lambda)$  erforderlich. Mit Photothermischer Deflektionsspektroskopie (PDS), Transmissions- und Reflexionsmessungen sowie Ellispometrie wurde der Absorptionskoeffizient von 0.5eV bis 5eV bestimmt. *Abbildung 62* zeigt die Absorptionsdaten im Vergleich zu den Literaturwerten von monokristallinem Silizium. Im für die Dünnschichtphotovoltaik interessanten Spektralbereich  $1.3\text{eV} < h\nu < 5\text{eV}$  ist die Abweichung zu den Literaturdaten des monokristallinen Siliziums kleiner als 10%.



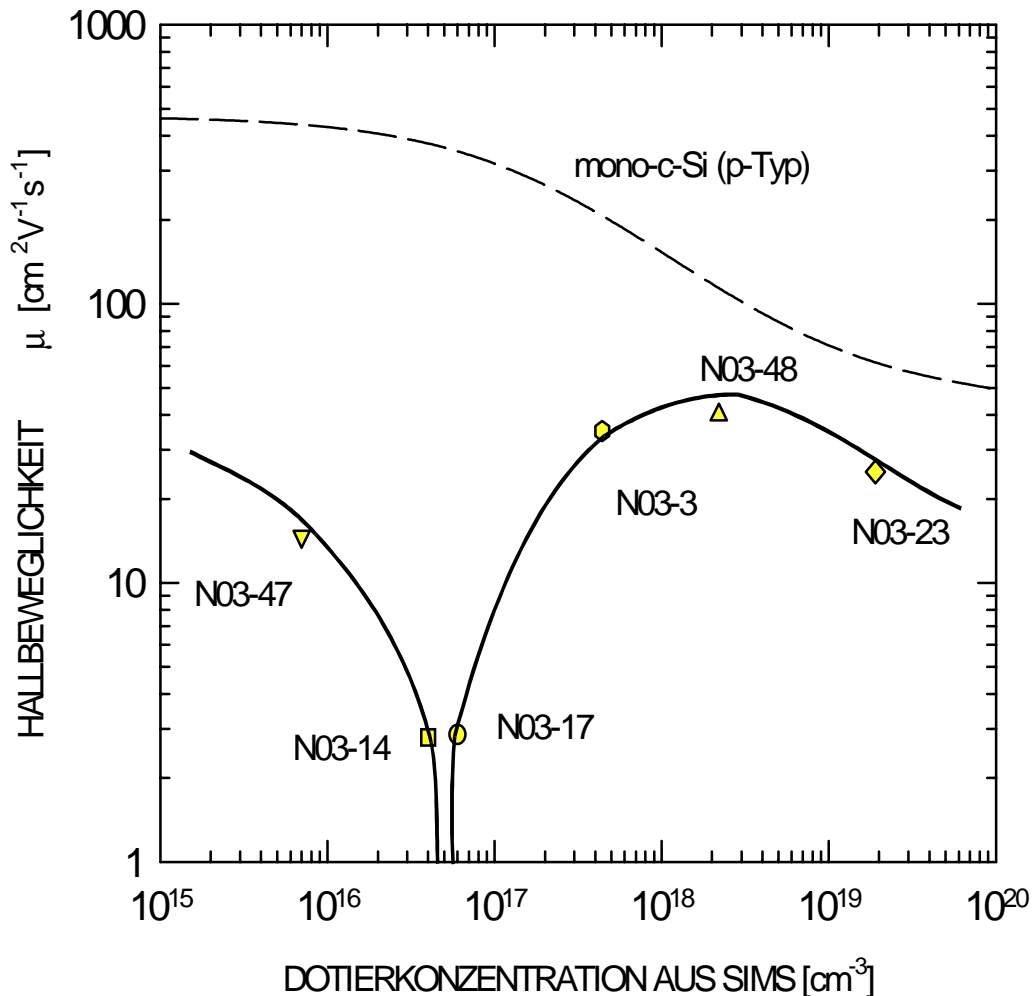
**Abbildung 62:** Absorptionskoeffizient  $\alpha$  einer polykristallinen Siliziumschicht auf Glassubstrat bestimmt mit Photothermischer Deflektionsspektroskopie ( $\Delta$ ), Reflexions- und Transmissionsmessungen ( $\bullet$ ) sowie Ellipsometrie ( $\square$ ). Die Abweichung der experimentell bestimmten Absorptionsdaten zu den Literaturwerten von monokristallinem Silizium ( $-$ ) ist für Photonenergien  $h\nu > 1.3\text{eV}$  kleiner als 10%. Unterhalb der Bandlücke von Silizium ( $E_g < 1.12\text{eV}$ ) tritt Absorption durch Defekte auf.

### 2.9.2. Elektrische Eigenschaften polykristalliner Siliziumschichten auf Glassubstrat

Die elektrische Ladung von Defekten an Korngrenzen führt zur Ausbildung von Potentialbarrieren. Die Höhe dieser Barrieren hängt ab von Korngröße, Korngrenzdefektzustandsdichte sowie Dotierkonzentration. Die Korngrenzbarrieren hemmen den Ladungsträgertransport zwischen benachbarten Körnern durch eine von der Barrierenhöhe abhängigen Erniedrigung der effektiven Ladungsträgerbeweglichkeit. Halleffekt-Messungen ermöglichen die Bestimmung der Ladungsträgerbeweglichkeit. Polykristalline Siliziumschichten auf Glassubstrat mit unterschiedlichen Dotierkonzentrationen wurden durch Hall-



effekt-Messung charakterisiert. *Abbildung 63* zeigt die Hallbeweglichkeit der Ladungsträger über der Dotierkonzentration dargestellt. Das Beweglichkeitsminimum bei  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  wird durch eine maximale Potentialbarrierenhöhe an den Korngrenzen hervorgerufen. Für Solarzellenanwendungen ist ein Absorbermaterial mit einer Dotierstoffkonzentration außerhalb des Konzentrationsbereiches um das Beweglichkeitsminimum zu wählen, um den transporthemmenden Einfluß der geladenen Korngrenzen gering zu halten.



**Abbildung 63:** Abhängigkeit der Hallbeweglichkeit polykristalliner Siliziumschichten auf Glassubstrat von der Dotierkonzentration (mit Sekundärionenmassenspektroskopie bestimmt). Das Minimum bei  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  ist auf eine maximale Höhe der Potentialbarrieren an den Korngrenzen zurückzuführen. Zum Vergleich dargestellt sind Literaturwerte von mono-kristallinem Silizium.

## **2.10. Modellierung und Solarzellendesign**

Die in diesem Abschnitt behandelten Aufgaben wurden hauptsächlich im Teilprojekt: "Simulation von polykristallinen Dünnschicht-Solarzellen aus Silicium" am Physikalischen Institut der Universität Bayreuth unter der Leitung von Dr. U. Rau bearbeitet. Aufgabe dieses Teilprojekts war es zum einen die Konsequenzen verschiedener Materialparameter wie der Lebensdauer von Minoritätsladungsträgern oder der Dotierungen auf die Leistungsdaten von Silicium Solarzellen auf Glassubstraten abzuschätzen. Zudem sollten die zu erwartenden Leistungsdaten von verschiedenen Vorschlägen für das optische und das elektrische Design der Solarzellen untereinander verglichen werden, siehe Abschnitt 2.10.1. Zum anderen diente die numerische Simulation dem Verständnis experimenteller Daten, wie Quantenausbeute- und Strom-Spannungsmessungen. Für polykristallines Silicium erfordert die Interpretation solcher Daten ein Verständnis der durch Korngrenzen verursachten Zusatzeffekte. Hier wurden im Rahmen des Projektes verschiedene theoretische Instrumente entwickelt, die zu einem solchen Verständnis beitragen, siehe Abschnitte 2.10.1 und 2.10.2.

### **2.10.1 Simulation von Silicium-Solarzellen auf Glassubstraten**

Die Mehrschicht- oder Multischicht solarzelle [Gre94] stellt ein mögliches Konzept dar, das die erwarteten schlechten elektronischen Eigenschaften von Siliciumschichten auf Glassubstraten insofern ausgleichen kann, daß durch eine Reihe von wechselweise p- und n-dotierten Schichten eine hohe Einsammelwahrscheinlichkeit von photogenerierten Ladungsträgern auch bei kleinen Diffusionslängen von wenigen  $\mu\text{m}$  erreicht werden kann. Verglichen mit einer klassischen Zweischicht solarzelle sollte also die Kurzschlußstromdichte der Mehrschicht solarzelle deutlich höher sein. Die erhöhte Zahl von p-n Übergängen führt aber dazu, daß die Rekombination in den entsprechenden Raumladungszonen zunimmt, ein Effekt, der zu einer niedrigeren Leerlaufspannung der Mehrschicht solarzelle gegenüber einer Zweischicht solarzelle führen sollte.

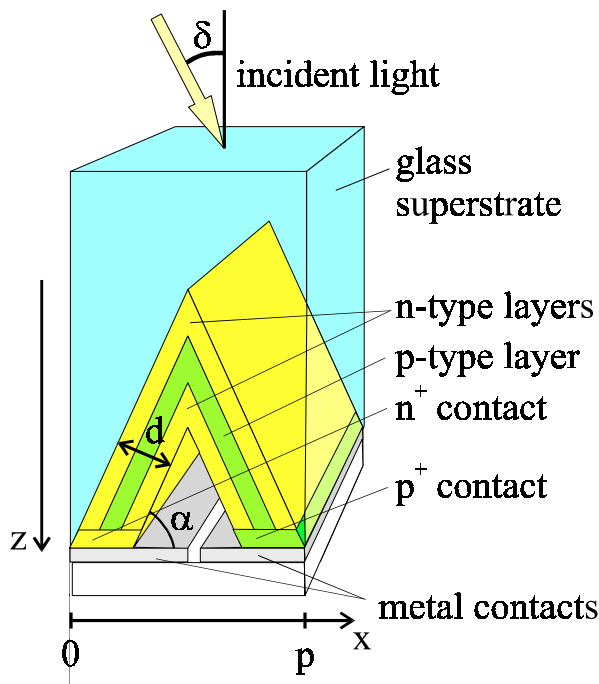
Ziel der Arbeiten war es somit, zu klären, ob das elektronische Design der Mehrschicht solarzelle tatsächlich zu einer Verbesserung des Wirkungsgrades von dünnen Silicium-Solarzellen verglichen mit dem klassischen Emitter-Basis Konzept führen kann. Überdies sollten die Simulationen eine Vorstellung davon liefern, welche Materialqualität mindestens

notwendig ist, um Wirkungsgrade deutlich über 10% zu erzielen. Um die genannten Fragestellungen zu bewältigen, wurde ein Programmpaket entwickelt, das die zwei-dimensionale Simulation des elektrischen Verhaltens von Zwei- und Mehrschicht solarzellen mittels eines semi-analytischen Ansatzes effizient bewältigen kann [Gol95, Rau96]. Wir haben zudem die numerische Simulation des *elektrischen* Verhaltens kombiniert mit Generationsprofilen, die sich aus dem *optischen* Design der Verkapselten V-Struktur [Bre97c] ergeben. Somit stellen die hier vorgestellten Resultate die ersten zwei-dimensionalen Simulationen dar, die sowohl Details des optischen als auch des elektrischen Designs berücksichtigen [Rau96, Gol98]. *Abbildung 64* zeigt die Verkapselte V-Struktur inklusive des den folgenden Berechnungen zugrunde liegenden elektrischen Designs, das sowohl einen Zweischicht- als auch einen Mehrschichtaufbau zulässt.

Wir haben für die numerische Simulation systematisch sowohl die äußeren Designparameter wie den Neigungswinkels  $\alpha$  der Struktur, siehe *Abbildung 64*, die Periodenlänge  $p$  und die Gesamtschichtdicke  $d$ , innere Parameter wie Anzahl  $n$  der eingebauten pn-Übergänge und die Dotierungen  $N_D$  der verschiedenen Schichten variiert. Zu den Materialparameter, die nicht ohne weiteres durch die Präparation eingestellt werden können, zählen die Lebensdauer der Minoritätsladungsträger, ihre Rekombinationsgeschwindigkeit  $S$  an den Schichtoberflächen und die effektive Beweglichkeit der Majoritätsladungsträger. Das Modell [Gol96, Rau98] umfaßt rekombinatorische Verluste durch strahlende Rekombination, Störstellenrekombination im neutralen Volumen und in der Raumladungszone, Auger-Rekombination und Rekombination an den Oberflächen sowie resistive Verluste entlang der einzelnen Schichten. Zudem wurde Bandlückenversmälnerung bei hohen Dotierungen berücksichtigt. Als sinnvolle Dotierung für die Schichten (sowohl im Fall von Zweischicht- als auch von Mehrschichtzellen) ergab sich ein Wert von  $N_D=10^{18}\text{cm}^{-3}$  für alle Schichten außer der ersten. Die erste Schicht trägt den Großteil des Stromes und sollte ungefähr eine Dotierung von  $N_D=3\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$  besitzen [Gol95]. Diese Dotierungen werden im Folgenden beibehalten.

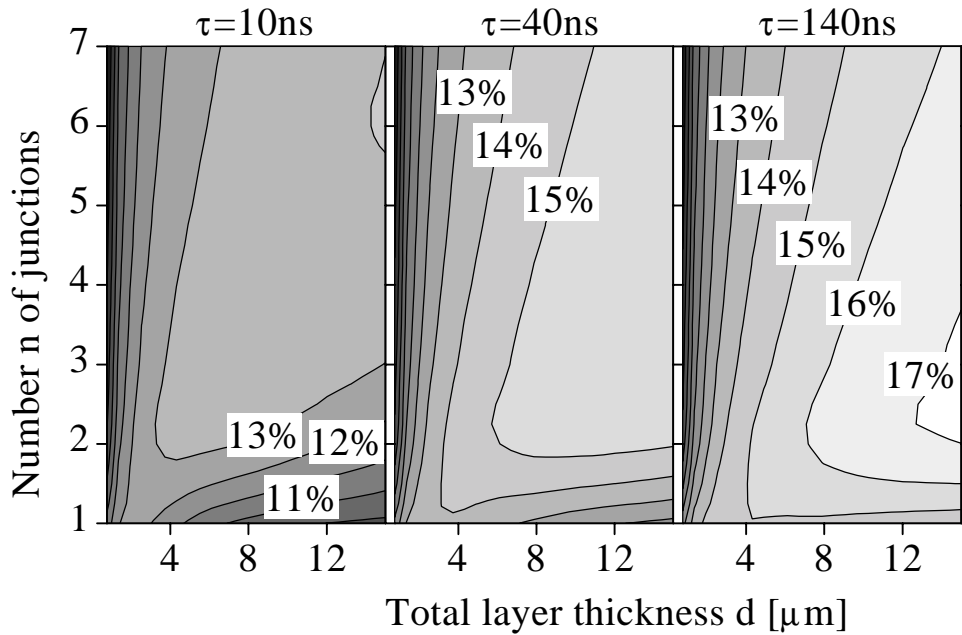
*Abbildung 65* zeigt berechnete Wirkungsgrade von Dünnschicht-Solarzellen mit dem Verkapselten V-Design in Abhängigkeit von der Anzahl  $n$  der pn-Übergänge und der Gesamtschichtdicke  $d$ . Die Minoritätsladungsträgerlebensdauer  $\tau$  ist für die Teilbilder variiert (links:  $\tau=10\text{ns}$ , Mitte:  $\tau=40\text{ns}$ , rechts:  $\tau=140\text{ns}$ ). Die Linien konstanten Wirkungsgrads zeigen, daß optimale Wirkungsgrade jeweils mit einer Kombination aus Anzahl der pn-Übergänge und Schichtdicke erreicht werden [Rau96]. Für eine Lebensdauer von  $\tau=40\text{ns}$  ist der berechnete Wirkungsgrad einer Zweischicht solarzelle ungefähr 13.5% bei einer optimierten

Gesamtschichtdicke von  $d \approx 4 \mu\text{m}$ . Drei Schichten liefern schon 14.8% bei hier optimalem  $d \approx 6 \mu\text{m}$ . Weitere Wirkungsgradverbesserungen durch das Hinzufügen weiterer Schichten bei gleichzeitiger Erhöhung der Gesamtdicke  $d$  sind marginal, vergl. *Abbildung 65* mitte). Für niedrigere (*Abbildung 65* links) und höhere (*Abbildung 65* rechts) Lebensdauern sind die Verhältnisse ähnlich. Insgesamt lassen sich maximal zwei Prozent (absolut) mit Mehrschichtszellen gegenüber einer Zellschichtszelle gleicher Materialqualität und jeweils optimierter Gesamtdicke gewinnen.

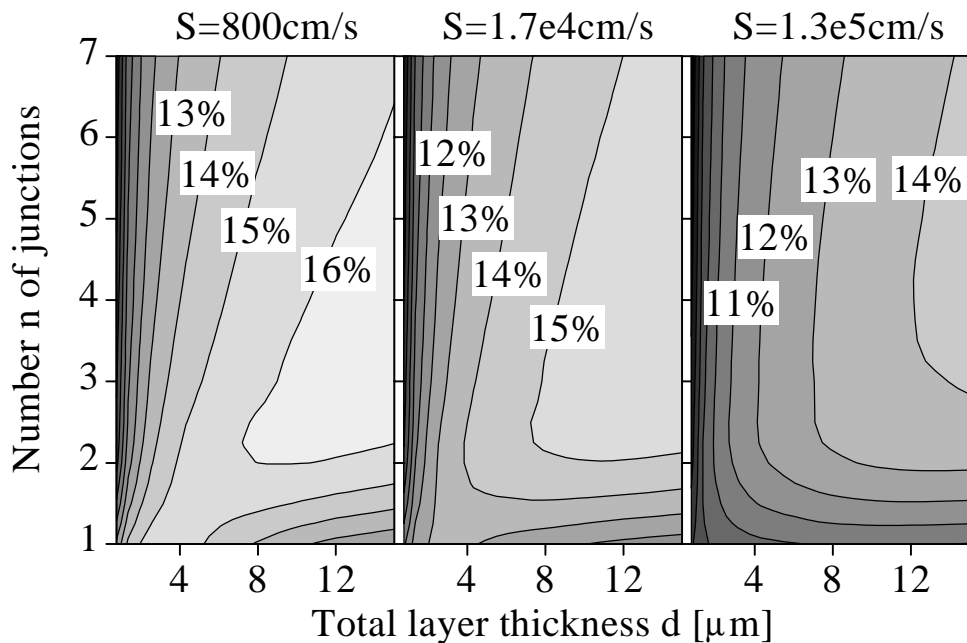


**Abbildung 64:** Die Simulation des optischen und elektrischen Verhaltens der Verkapselten V-Struktur wurde durchgeführt unter Variation des Einfallswinkels  $\delta$  des Lichtes, des Neigungswinkels  $\alpha$ , der Periodenlänge  $p$  der Struktur, der Gesamtschichtdicke  $d$  und der Anzahl  $n$  der eingebauten pn-Übergänge.

Der leichte Vorteil, den das Multischichtdesign gegenüber einer klassischen Zellschichtszelle besitzt, resultiert in erster Linie aus einem geringeren Einfluß der Rekombination an den Zelloberflächen. Für eine angenommene Volumenlebensdauer von  $\tau = 40\text{ns}$  zeigt *Abbildung 66* berechnete Wirkungsgrade für verschiedene Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeiten ( $S=800\text{cm}^{-1}$ ,  $1.7 \times 10^4\text{cm}^{-1}$ , und  $1.3 \times 10^5\text{cm}^{-1}$ ). Verbesserungen durch mehr als zwei Schichten reduziert sich bei niedrigeren Werten von  $S$  (*Abbildung 66* links) auf unter 1% (absolut), während für Rekombinationsgeschwindigkeiten  $S > 10^5\text{cm}^{-1}$ , die Vorteile des Multischichtdesigns zum Tragen kommen (*Abbildung 66* rechts). In jedem Fall wird der Hauptnutzen des Mehrschichtdesigns schon durch drei Schichten und eine entsprechende Optimierung der Gesamtschichtdicke erreicht [Rau96, Go198].

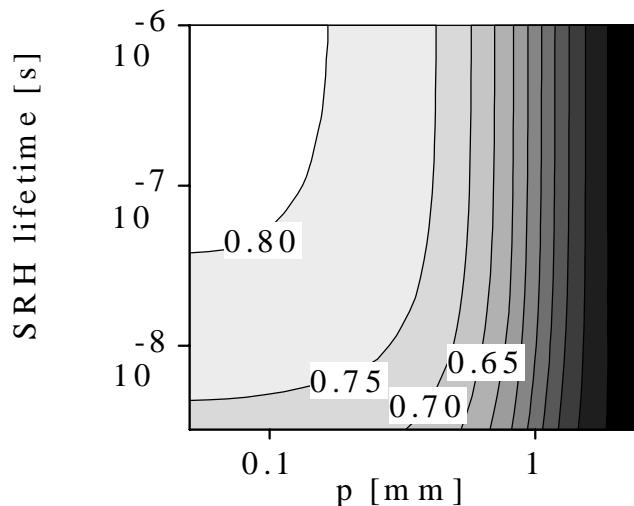


**Abbildung 65:** Berechnete Wirkungsgrade in Abhängigkeit von der Anzahl  $n$  der  $pn$ -Übergänge und der Gesamtschichtdicke  $d$ . Die Minoritätsträgerlebensdauer  $\tau$  wurde von links nach rechts variiert. Die angenommene Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit beträgt  $S=10^4\text{cm}^{-1}$ . Der Neigungswinkel der Verkapselten  $V$ - Struktur für das optische Design beträgt  $\alpha=75^\circ$ .



**Abbildung 66:** Berechnete Wirkungsgrade in Abhängigkeit von der Anzahl  $n$  der  $pn$ -Übergänge und der Gesamtschichtdicke  $d$ . Die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit  $S$  wurde von links nach rechts variiert. Die angenommene Minoritätsträgerlebensdauer beträgt  $\tau=40\text{ns}$ . Der Neigungswinkel der Verkapselten  $V$ - Struktur für das optische Design beträgt  $\alpha=75^\circ$ .

Eine wichtige Frage, die nur aufgrund zwei-dimensionaler Simulation beantwortet werden kann, ist diejenige nach den möglichen lateralen Kontaktabständen, die für Dünnschicht-solarzellen zulässig sind, ohne den Wirkungsgrad durch resistive Verluste zu beeinträchtigen. Für das hier untersuchte Design stellt *Abbildung 67* die Abhängigkeit des Füllfaktors von der Periodenlänge  $p$  der Verkapselten V-Struktur dar. Resistive Verluste manifestieren sich in einem Abfall des Füllfaktors FF mit zunehmendem  $p$ . Periodenlängen  $p > 0.3\text{mm}$  entsprechend einem tatsächlichen Kontaktabstand  $p/\cos(\alpha) > 1.1\text{mm}$  bei dem hier untersuchten Neigungswinkel  $\alpha=75^\circ$  führen zu einem steilen Abfall von FF und proportionalen Verlusten im Wirkungsgrad [Gol98]. Ein maximaler effektiver Kontaktabstand von wenig mehr als 1 mm ergibt sich bei Dotierungen von  $10^{18}\text{cm}^{-3}$  unabhängig vom konkreten Design [Gol95].



**Abbildung 67:** Abhängigkeit des Füllfaktors von der Periodenlänge  $p$  der Verkapselten V-Struktur (Zweischichtzelle) für verschieden Werte der Lebensdauer  $\tau$ . Resistive (Füllfaktor-) Verluste ergeben sich für Periodenlängen  $p > 0.3\text{mm}$  entsprechend einem tatsächlichen Kontaktabstand von  $p/\cos(\alpha) > 1.1\text{mm}$  bei  $\alpha=75^\circ$ .

Zusammenfassend läßt sich zu den im Rahmen des Projektes durchgeführten numerischen Simulationen zum Design von Dünnschicht-solarzellen sagen, daß die Vorteile, die sich durch ein optimiertes optisches Design (Lichtfallen) ergeben, wesentlich zur Wirkungsgrad beitragen, als Vorteile aus dem elektrischen Design (Multischichten). Letztere tragen hauptsächlich dann zu einer Verbesserung bei, wenn die Zelloberflächen nur unzureichend passiviert sind. Die Simulation des elektrischen Verhaltens ist jedoch unabdingbar um für gegebene Materialparameter optimale Designparameter, vor allem Schichtdicke, Dotierung und Kontaktabstände, zu bestimmen.

## 2.10.2 Einfluß von Korngrenzen auf das elektrische Potential von sperrenden Übergängen

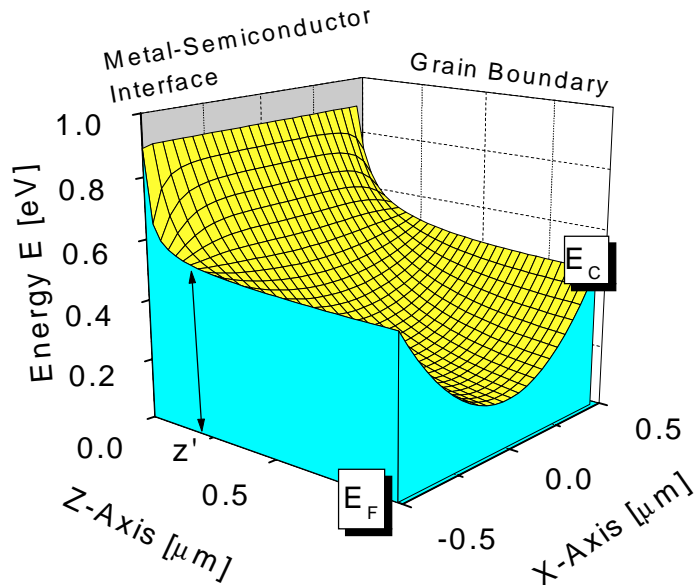
Rekombination in der Raumladungszone wird für polykristalline Dünnschicht-solarzellen als der dominierende Rekombinationsmechanismus angenommen [Bre97b]. Entscheidend für die Rekombinationswahrscheinlichkeit sind bei diesem Rekombinationsmechanismus die elektrostatischen Verhältnisse in der Raumladungszone. Das elektrostatische Potential, das sich ergibt wenn eine Korngrenze, die im Halbleitervolumen ihre eigene Raumladungszone hat, diejenige eines sperrenden Übergangs kreuzt, ist nicht einfach vorherzusagen. Die Lösung dieses Problems erfordert zumindest eine zweidimensionale Lösung der Poissongleichung unter Berücksichtigung der Ladungen an der Korngrenze. Ein einfacher Ansatz diese Problem für einfache Fälle zu bewältigen ergibt sich aus der Zerlegung des elektrostatischen Potentials in einzelne Fourierkomponenten gemäß

$$\Psi(x, z) = \sum_{i=1}^{\infty} A_i(z) \cos(k_i x). \quad (17)$$

Unter folgenden vereinfachenden Annahmen läßt sich das Problem dann exakt lösen:

1. Die Körner im Halbleiter sind vollständig verarmt.
2. Beide Quasi-Ferminiveaus verlaufen flach.
3. Die Ladung der Korngrenzen wird nur vom Ferminiveau der Majoritätsladungsträger bestimmt.
4. Die Zustandsdichte an den Korngrenzen ist energetisch und räumlich gleichförmig.

*Abbildung 68* zeigt den mit Hilfe von Gl. (17) berechneten Verlauf der Leitungsbandenergie eines Schottky Kontakts auf polykristallinem Silicium. Ähnliche Reihenentwicklungen können herangezogen werden um wichtige Größen wie die elektrische Feldstärke, Rekombinations- und Tunnelraten an Halbleiterübergängen zu berechnen [Rau99].



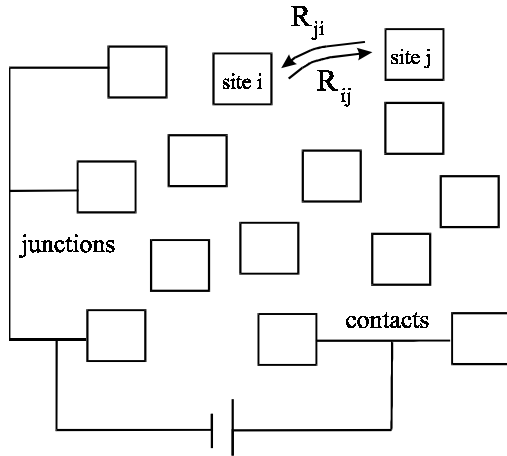
**Abbildung 68:** Leitungsbandenergie  $E_C$  eines Schottkykontakts mit einer Barrierenhöhe  $\Phi_b = 0.9\text{eV}$  bei  $z = 0$ . Die Korngrenze des Korns einer Größe  $g = 1\ \mu\text{m}$  befinden sich bei  $x = \pm 0.5\ \mu\text{m}$ . Die Energieskala ist so gewählt, daß für die Fermienergie gilt  $E_F = 0$ .

### 2.10.3. Reziprozität zwischen Ladungsträgersammlung und -injektion in Solarzellen

Das Reziprozitätsprinzip zwischen Ladungsträgersammlung und Ladungsträgerinjektion [Don85, Mis85] in Solarzellen ist ein wichtiges Instrument um zum einen Rechnungen und numerische Simulationen des elektrischen Transports in Solarzellen zu vereinfachen und zum anderen den Zusammenhang zwischen der aus der internen Quantenausbeute bestimmten effektiven Diffusionslänge und dem die Leerlaufspannung bestimmenden Rekombinationsmechanismus herzustellen [Bre99]. Somit stellt das Reziprozitätsprinzip ein praktisches Hilfsmittel zur Interpretation experimenteller Daten zur Verfügung.

Im Rahmen des Projekts wurde zum ersten Mal gezeigt, daß das Reziprozitätstheorem, das bislang nur für die Annahme von diffusiven Transport bewiesen war [Don85, Mis85] unmittelbar aus dem Prinzip der detaillierten Bilanz, also aus allgemeinen Prinzipien der statistischen Physik resultiert [Rau98]. Mit dieser Erkenntnis kann die Anwendbarkeit des Theorems auf viele verschiedene Solarzellentypen, sowie auf Bereiche außerhalb der neutralen Basis der Solarzelle wie z.B. invertierte Grenzflächen, Raumladungszonen und (Hetero-)Emitter erweitert werden. *Abbildung 69* zeigt das abstrakte Solarzellenschema, das dem Beweis zugrunde liegt. Wir gehen von einer Zerlegung der Zelle in verschiedenen diskrete Bereiche aus, wobei einzelne dieser Bereiche (Orte) als Ohm'sche Kontakte andere als sperrende Übergänge fungieren.





**Abbildung 69:** Schematische Darstellung einer Solarzelle, deren Transporteigenschaften sich aus den Übergangsraten  $R_{ij}$  zwischen einzelnen Orten  $i, j$  ergeben. Bestimmte Orte fungieren als sperrende Übergänge, andere als Ohm'sche Kontakte [Rau98].

Wenn das Prinzip der detaillierten Bilanz für alle Übergangsraten  $R_{ij}$  zwischen Orten  $i$  und  $j$  in der Solarzelle gilt, dann gilt auch das Reziprozitätstheorem in der Form

$$\frac{u_k^D}{u_{jct}} = f_C^{(k)} \quad (18)$$

Die rechte Seite steht für den Zustand der Zelle im Dunkeln unter Vorspannung. Hier sind  $u_k^D$  und  $u_{jct}$  die auf die Gleichgewichtsladungsträgerkonzentration normierte Zusatzladungsträgerkonzentrationen am Ort  $k$  in der Zelle bzw. am Ort des sperrenden Kontaktes. Die Größe  $f_C^{(k)}$  bezeichnet die Einsammelwahrscheinlichkeit eines am Ort  $k$  photogenerierten Ladungsträgers unter Kurzschlußbedingungen. Das Reziprozitätstheorem verknüpft also zwei physikalisch völlig unterschiedliche Situationen, die Solarzelle im Dunkeln unter Vorspannung (i) mit der beleuchteten Solarzelle im Kurzschluß (ii). Situation (i) ist maßgeblich für das Verständnis des (die Leerlaufspannung bestimmenden) dominanten Rekombinationsmechanismus'. Situation (ii) ist experimentell, z.B. durch Messungen der Quantenausbeute, leichter zugänglich. Eine Analyse von Quantenausbeutespektren im für verschiedene Teile der Dünnschichtsolarzelle relevanten Wellenlängenbereich erlaubt somit die Analyse der dort wirksamen Rekombinationsmechanismen.

### **3. Zusammenfassung**

Zur Realisierung von Dünnschicht-Solarzellen auf Glas wurden folgende Technologien und Materialien systematisch untersucht:

i) Ein im Rahmen des Projektes entwickeltes Hochtemperaturglas ermöglicht die Verwendung konventioneller Hochtemperaturverfahren zur Si-Prozessierung bei Temperaturen oberhalb von 800°C. Erste Ergebnisse zur Herstellung von Dünnschichttransistoren und die Realisierung eines Zonenschmelzprozesses für Solarzellen lassen dieses Glas für elektronische Anwendungen interessant erscheinen. Das kommerzielle und verfahrenstechnische Potential dieser Neuentwicklung bedarf noch weiterer Untersuchungen. Neben diesem kommerziell (noch) nicht verfügbaren Hochtemperaturglas erscheint ein kürzlich von der Firma Schott vorgestelltes Borofloatglas mit einer Transformationstemperatur oberhalb von 700°C als besonders relevant für photovoltaische Anwendungen.

ii) Die Herstellung von Saatschichten wurde im Rahmen des Projekts breit untersucht. Die Laserkristallisation mittels Kupferdampf-Laser ermöglicht die Herstellung von Saatschichten mit Kristallitgrößen oberhalb 10 µm, geringer Defektdichte innerhalb der Kristallite und einem Flächendurchsatz  $> 10 \text{ cm}^2/\text{s}$ . Die Untersuchung der Festphasenkristallisation führte zu einer Verringerung der Kristallisationszeiten auf 5 bis 6 h bei 600°C bei maximalen Kristallitgrößen oberhalb 10 µm. Die deutlich höhere Dichte an Defekten innerhalb der Kristallite sowie die immer noch lange Kristallisationszeit bei der Festphasenkristallisation lassen die Laserkristallisation als das überlegene Verfahren erscheinen. Eine Kombination beider Ansätze durch die sog. induzierte Kristallisation erscheint sehr interessant im Hinblick auf eine Verbesserung der Kontrolle von Korngröße und Textur der Schichten.

iii) Die Herstellung von Absorberschichten mittels verschiedener Verfahren wurde im Rahmen des Projekts intensiv vergleichend untersucht. Die Ionen-assistierte Deposition ermöglicht die epitaktische Abscheidung von Absorberschichten auf vorbekeimten Gläsern bei Temperaturen oberhalb von ca. 525°C mit einer Rate von derzeit maximal 0.3 µm/min. Das Verfahren ist damit bei Temperaturen unterhalb von ca. 800°C deutlich schneller als die Flüssigphasen- und die Gasphasenepitaxie. Bei der Flüssigphasenepitaxie macht sich zudem die hohe kritische Keimgröße bei der Epitaxie auf feinkristallinen Saatschichten als auch die starke Neigung zur Facettierung störend bemerkbar. Die Flüssigphasenepitaxie erscheint daher für die Herstellung von Dünnschicht-Solarzellen auf Glas prinzipiell ungeeignet.

iv) Die Passivierung elektronischer Defekte an Korngrenzen erfolgt besonders effizient mit Hilfe der Heißdrahtpassivierung, die eine Erhöhung der Minoritätsträgerdiffusionslänge um bis zu 100% ermöglicht.

v) Die Entwicklung von Heteroemittern ermöglicht die Herstellung von pn-Übergängen bei Temperaturen unterhalb von 200°C. Erste nicht optimierte Solarzellen auf Si-Wafern erreichen Wirkungsgrade von nahezu 13%.

vi) Effiziente Lichtfallen können durch v-förmige oder pyramidale Texturen von Glasoberflächen erzeugt werden. In 4 µm dünnen, kristallinen Si-Schichten auf texturierten Glasoberflächen läßt sich so eine Absorption realisieren, die einer Kurzschlußstromdichte von ca. 40 mA/cm<sup>2</sup> entspricht.

vii) Mit Hilfe des im Rahmen dieses Projektes entwickelten  $\psi$ -Prozesses gelang erstmals die Realisierung waffelförmig texturierter, dünner, monokristalliner Si-Schichten. Mit Schichtdicken von wenigen µm ergibt sich mit einer solchen Struktur ein Wirkungsgradpotential von 16 bis 19 %. Der  $\psi$ -Prozeß eröffnet somit einen konzeptionell einfachen Weg zur Realisierung von Dünnschicht-Solarzellen aus monokristallinem Si. Solarzellenergebnisse sind im Rahmen des Projektes noch nicht erzielt worden, eine Wiederverwendbarkeit des zur Herstellung der porösen Ausgangsschicht verwendeten Si-Wafer ist anzunehmen, aber noch nicht demonstriert.

viii) Die optische und elektrische Charakterisierung von Dünnschichtstrukturen und die Modellierung des elektronischen Transports in Dünnschicht-Solarzellen wurde mit Hilfe der Computerprogramme SUNRAYS und IQE-1D realisiert, die inzwischen der wissenschaftlichen Öffentlichkeit zur Verfügung gestellt wurden.

Der Stand der Technik zu Projektende ist in einem Übersichtsartikel dokumentiert [Berg98c]. Die im Rahmen dieses Projektes gewonnenen Erkenntnisse bilden die Basis für zwei vom BMBF geförderte Nachfolgeprojekte.

a) Das Bayrische Zentrum für Angewandte Energieforschung e.V. (ZAE-Bayern) in Erlangen beschäftigt sich mit der Weiterentwicklung des  $\psi$ -Prozesses im Rahmen des Projektes „Monokristalline Waffelzellen aus Si nach dem  $\psi$ -Prozeß“, Projektbeginn 1. Mai 1998.

b) Das Institut für Physikalische Elektronik (IPE) der Universität Stuttgart arbeitet an dem Nachfolgeprojekt „Dünnschicht-Solarzellen aus kristallinem Silizium auf Glassubstraten“, Förderkennzeichen 0329818, Projektbeginn 1. Juni 1998. Im Rahmen dieses Projektes wird vor allem die Laserkristallisation, die Hochratendeposition von kristallinen Si-Schichten bei

niedrigen Temperaturen, die Korngrenzpassivierung und die Herstellung von Heteroemitterstrukturen weiterentwickelt.

Das in diesem Bericht beschriebene Projekt hat damit entscheidend zu einer Klärung technologisch relevanter Entwicklungslinien beigetragen und in den meisten Detailbereichen zu einer erheblichen Erweiterung nicht nur des physikalischen Verständnisses sondern auch der technologischen Realisierbarkeit von Dünnschicht-Solarzellen aus kristallinem Si auf Glassubstraten beigetragen.

## 4. Veröffentlichungen im Rahmen des Projekts

### 4.1. Konferenzbeiträge und Veröffentlichungen in wissenschaftlichen Zeitschriften

- Abe96 „On the data analysis of light-biased photoconductance decay measurements“ A. G. Aberle, J. Schmidt and R. Brendel, *J. Appl. Phys.* **79**, 1491 (1996)
- Berg98d „Low temperature Si-epitaxy with high deposition rate using ion assisted deposition“ R. B. Bergmann, C. Zaczek, N. Jensen, S. Oelting, and J. H. Werner, *Applied Physics Letters* **72**, 2996 (1998)
- Berg98c „Nucleation and Growth of Crystalline Silicon Films on Glass for Solar Cells“ R. B. Bergmann, J. Köhler, R. Dassow, C. Zaczek and J. H. Werner, *Physica Status Solidi (a)* **166**, 587 (1998)
- Berg98b "Non-coarsening origin of log-normal size distributions during crystallization of amorphous films" R. B. Bergmann, F. G. Shi and J. Krinke, *Physical Review Letters* **80**, 1011 (1998)
- Berg98a "Formation of Semiconductors with Log-Normal Grain Size Distributions" R. B. Bergmann, F. G. Shi, H. J. Queisser and J. Krinke, *Applied Surface Science* **123/124**, 376 (1998)
- Berg98 „Crystalline Si films for thin film solar cells: Low temperature, high rate deposition of Si on glass using ion assisted deposition“ R. B. Bergmann, R. M. Hausner, N. Jensen, M. Grauvogl, L. Oberbeck, T. Rinke, M. B. Schubert, Ch. Zaczek, R. Dassow, J. R. Köhler, U. Rau, S. Oelting, J. Krinke, H. P. Strunk, and J. H. Werner, in: *2<sup>nd</sup> World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, Wien, 6. - 10. Juli 1998
- Berg97f "Crystalline silicon films on a novel high temperature glass for applications in microelectronics and photovoltaics" R. B. Bergmann, J. G. Darrant, A. R. Hyde, and J. H. Werner, *J. Non-Cryst. Solids* **218**, 388 (1997)
- Berg97e "Large grained polycrystalline silicon films by solid phase crystallization of phosphorus doped amorphous silicon" R. B. Bergmann and J. Krinke, *J. Crystal Growth* **177**, 191 (1997)
- Berg97d "Solid phase crystallized Si films on glass substrates for thin film solar cells" R. B. Bergmann, G. Oswald, M. Albrecht and V. Gross, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **46**, 147 (1997)
- Berg97c "Polycrystalline silicon films on glass by high temperature chemical vapor deposition" R. B. Bergmann, R. Brendel, P. Lölgen, J. Krinke, H. P. Strunk and J. H. Werner, *Semiconductor Science and Technology* **12**, 224 (1997)
- Berg97b "Zone melt recrystallization of silicon films on glass" R. B. Bergmann, C. Hebling, and J. H. Werner, in: *Proc. 14<sup>th</sup> Europ. Photovoltaic Solar Energy Conf.*, Hrsg. H. A. Ossenbrink, P. Helm, and H. Ehm (Stephens & Assoc., Bedford, 1997), p. 1464
- Berg97a "Deposition and characterization of polycrystalline silicon films for thin film solar cells on glass substrates" R. B. Bergmann, J. Krinke, H. P. Strunk, and J. H. Werner, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **467**, 352 (1997)
- Berg96b "Optical in-situ monitoring of solid phase crystallization of amorphous silicon" R. B. Bergmann, *J. Crystal Growth* **165**, 341 (1996)

- Berg96a "Polycrystalline silicon on glass substrates for thin film solar cells" R. Bergmann, G. Oswald, M. Albrecht, and J. H. Werner, *Solid State Phenomena* **51-52**, 515 (1996)
- Berg96 "Crystalline silicon films by chemical vapor deposition on glass for thin film solar cells" R. B. Bergmann, R. Brendel, M. Wolf, P. Lölgen, J. H. Werner, J. Krinke, and H. P. Strunk, *Proc. 25<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, (IEEE, Piscataway, 1996), p. 365
- Bre98 „Monocrystalline Si-waffels for thin solar cells fabricated by the novel perforated-Si process“ R. Brendel, H. Artmann, S. Oelting, W. Frey, J. H. Werner, H. J. Queisser, *Appl. Phys. A* **67**, 151 (1998)
- Bre97d „Ultrathin crystalline silicon solar cells on glass substrates“ R. Brendel, R. B. Bergmann, P. Lölgen, M. Wolf, and J. H. Werner, *Appl. Phys. Letters* **70**, 390 (1997)
- Bre97c „Sol-gel coatings for light trapping in thin film silicon solar cells“ R. Brendel, A. Gier, M. Mennig, H. Schmidt and J. H. Werner, *J. Non-Crystalline Solids* **218**, 391 (1997)
- Bre97b "Transport analysis for polycrystalline silicon solar cells on glass substrates" R. Brendel, R. B. Bergmann, B. Fischer, J. Krinke, R. Plieninger, U. Rau, J. Reiß, H. P. Strunk, H. Wanka, and J. H. Werner, in: *Proc. 26<sup>th</sup> Photov. Specialists Conf.*, (IEEE, Piscataway, 1997), p. 635
- Bre97a „A novel process for ultrathin monocrystalline silicon solar cells on glass“ R. Brendel, in: *Proc. 14<sup>th</sup> Europ. Photovoltaic Solar Energy Conf.*, Hrsg. H. A. Ossenbrink, P. Helm, and H. Ehmman (Stephens & Assoc., Bedford, 1997), p.
- Bre96c „Thermodynamic efficiency limits for semiconductor solar cells with carrier multiplication“ R. Brendel, J. H. Werner, and H. J. Queisser, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **41/42**, 419 (1996)
- Bre96b „Quantum efficiency analysis of thin layer silicon solar cells“ R. Brendel, M. Hirsch, R. Plieninger, and J. H. Werner, *IEEE Trans. Electron Devices* **ED-43**, 1104 (1996)
- Bre96a „IQE1D - A computer program for routine quantum efficiency analysis, in: *Technical Digest 9<sup>th</sup> Internat. Photovolt. Science and Engineering Conf.* (Arsumi Printing, Japan, 1996), p. 223
- Bre95d „Coupling light into mechanically textured silicon solar cells: a ray tracing a ray tracing study“, R. Brendel, *Progr. in Photovoltaics* **3**, 25 (1995)
- Bre95c „Differential and actual surface recombination velocities“, R. Brendel and M. Wolf, in: *Proc. 13<sup>th</sup> Europ. Photovolt. Solar Energy Conf.*, W. Freiesleben, W. Palz, H. A. Ossenbrink, and P. Helm (Hrsg.), (Stephens, Bedford, 1995), p. 428
- Bre95b „Optical design of crystalline thin layer silicon solar cells on glass“ R. Brendel in: *Proc 13<sup>th</sup> Europ. Photovolt. Solar Energy Conference*, W. Freiesleben, W. Palz, H. A. Ossenbrink, and P. Helm (Hrsg.), (Stephens, Bedford, 1995), p. 436
- Bre95a „Experimental analysis of quantum efficiency for thin layer silicon solar cells with back surface fields and light trapping schemes" R. Brendel, M. Hirsch, R. Plieninger and J. H. Werner, in: *Proc 13<sup>th</sup> Europ. Photovolt. Solar Energy Conference*, W. Freiesleben, W. Palz, H. A. Ossenbrink, and P. Helm (Hrsg.), (Stephens, Bedford, 1995), p. 432
- Bru97 „Microcrystalline silicon from very high frequency plasma deposition and hot-wire CVD for ‚micromorph‘ tandem solar cells“ H. Brummack, R. Brüggemann, H. N. Wanka, A. Hierzenberger and M. B. Schubert, in: *Conf. Rec. 26<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conference* (IEEE Service Center, Piscataway, 1997), p. 679

- Gol98 „Two-dimensional Simulation of Silicon Thin-Film Solar Cells with Innovative Device Structures“, M. Goldbach, Th. Meyer, R. Brendel, and U. Rau, *Progress in Photovoltaics* (1998), im Druck für Dez. 98
- Gol95 Numerical Optimization of the Multijunction Solar Cell“, M. Goldbach, U. Rau, and J. Parisi, in *Proc. 13<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference*, W. Freiesleben, W. Palz, H.A. Ossenbrink, and P. Helm eds., (Stephens, Bedford, 1995) p. 1268
- Herz96 „Eisendisilizid für Photovoltaik-Dünnschicht-Technologie“ K. Herz, H. Lange, M. Powalla und J. H. Werner, *Forschungsverbund Sonnenergie „Themen 95/96“*, S. 93-97
- Kol95 „Potential of Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> alloys for Auger generation in highly efficient solar cells“ S. Kolodinski, J. H. Werner and H. J. Queisser, *Appl. Phys. A* **61**, 535 (1995)
- Küh97b "Role of critical grain size of nuclei for homoepitaxy of polycrystalline Si" J. Kühnle, R. B. Bergmann, and J. H. Werner, *J. Crystal Growth* **173**, 62 (1997)
- Küh97a "Polycrystalline Silicon Films on Glass for Solar Cells by Ion-Assisted Deposition" J. Kühnle, R. B. Bergmann, S. Oelting, J. Krinke, H. P. Strunk, J. H. Werner, in: *Proc. 14<sup>th</sup> Europ. Photovoltaic Solar Energy Conf.*, Hrsg. H. A. Ossenbrink, P. Helm, and H. Ehmman, (Stephens & Assoc., Bedford, 1997), p. 1022
- Küh96b "Comparison of vapor phase and liquid phase epitaxy for deposition of crystalline Si on glass" J. Kühnle, R. B. Bergmann, J. Krinke, and J. H. Werner, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **426**, 111 (1996)
- Küh96a "Silicon surface passivation by metal layers for low-temperature epitaxy" J. Kühnle, R. Bergmann, J. H. Werner, and M. Albrecht, *J. Crystal Growth* **163**, 470 (1996)
- Lang95 „Silicon solar cell passivation by low-temperature evaporation of SiO<sub>2</sub>“ G. Langguth, M. Schöfthaler, T. Sameshima and J. H. Werner, in: *Proc. 13<sup>th</sup> Europ. Photovolt. Solar Energy Conf.*, eds. W. Freiesleben, W. Palz, H. A. Ossenbrink, and P. Helm (H. S. Stephens & Assoc., Bedford, 1995), p. 1530
- Plie97 „Efficient defect passivation by hot-wire hydrogenation“ R. Plieninger, H. N. Wanka, J. Kühnle, and J. H. Werner, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2169 (1997)
- Rau98 *The Detailed Balance Principle and the Reciprocity Theorem between Photocarrier Collection and Dark Carrier Distribution in Solar Cells*, U. Rau and R. Brendel, *J. Appl. Phys.* (1998), eingereicht
- Rau96 „Numerical simulation of innovative device structures for silicon thin-film solar cells“ U. Rau, Th. Meyer, M. Goldbach, R. Brendel, and J. H. Werner, in: *Proc. 25<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conf.* (IEEE, Piscataway, 1996), p. 469
- Rau95 „Numerical optimization of the multijunction solar cell“, M. Goldbach, U. Rau, and J. Parisi, in *Proc. 13<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference*, W. Freiesleben, W. Palz, H.A. Ossenbrink, and P. Helm eds., (Stephens, Bedford, 1995) p. 1268.
- Rau98 „The Detailed Balance Principle and the Reciprocity Theorem between Photocarrier Collection and Dark Carrier Distribution in Solar Cells“, U. Rau and R. Brendel, *J. Appl. Phys.* (1998), im Druck für Dez. 98.

- Rau99 *An Analytical Model for Rectifying Contacts on Polycrystalline Semiconductors*, U. Rau and J.H Werner, in *Polycrystalline Semiconductors V - Bulk Materials, Thin Films, and Devices*, J. H. Werner, H. P. Strunk, H. W. Schock eds., in Series 'Solid State Phenomena' (Scitech Publ., Uettikon am See, Switzerland, 1999), im Druck
- Sch95 „Sensitivity and transient response of microwave reflection measurements“  
M. Schöfthaler and R. Brendel, *J. Appl. Phys.* **77**, 3162 (1995)
- Schu98 „Impurities – the key for understanding nanocrystalline silicon from hot-wire CVD“  
M. B. Schubert, R. Brüggemann, G. Bilger and A. Hierzenberger, in: *Proc. 2<sup>nd</sup> World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion*, Vienna, 1998, im Druck
- Toet98 "Investigations of the growth mechanisms in laser crystallization and laser interference crystallization" G. Aichmayr, D. Toet, M. Mulato, P. V. Santos, A. Spangenberg, and R. B. Bergmann, *J. Non-Crystalline Solids* **227/230**, 921 (1998)
- Toet97 "Large area polycrystalline silicon thin films grown by laser-induced nucleation and solid phase crystallization" D. Toet, B. Koopmans, R. B. Bergmann, B. Richards, P. V. Santos, M. Albrecht, and J. Krinke, *Thin Solid Films* **296**, 49 (1997)
- Toet96 "Growth of polycrystalline silicon on glass by selective laser-induced nucleation" D. Toet, B. Koopmans, P. V. Santos, R. B. Bergmann and B. Richards, *Appl. Phys. Letters* **69**, 3719 (1996)
- Tong97 "Fabrication of single crystalline SiC layer on high temperature glass" Q.-Y. Tong, T.-H. Lee, P. Werner and U. Gösele, R. B. Bergmann and J. H. Werner, *J. Electrochem. Soc.* **144**, L111 (1997)
- Wan97a „Fast etching of amorphous and microcrystalline silicon by hot filament generated atomic hydrogen“, H. N. Wanka and M. B. Schubert, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **467**, 651 (1997)
- Wan97 „Prospects of microcrystalline silicon from hot-wire CVD for photovoltaic applications“ H. N. Wanka, M. B. Schubert, A. Hierzenberger and V. Baumung, in: *Proc. 14<sup>th</sup> Europ. Photovoltaic Solar Energy Conf.*, Hrsg. H. A. Ossenbrink, P. Helm, and H. Ehmman (Stephens & Assoc., Bedford, 1997), p. 1005
- Wer95b „Potential of Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>-alloys for higher solar cell efficiencies“ J. H. Werner, B. Winter, M. Wolf, S. Kolodinski, R. Brendel, M. Hirsch, H. J. Queisser, J. Wollweber and W. Schröder in: *13<sup>th</sup> Europ. Photovolt. Solar Energy Conf. 1995*
- Wer95 „Radiative efficiency limit of terrestrial solar cells with internal carrier multiplication“ J. H. Werner, R. Brendel and H. J. Queisser, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 1028 (1995)
- Wolf98 „Solar cell efficiency and carrier multiplication in Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> alloys“ M. Wolf, R. Brendel, J. H. Werner, and H. J. Queisser, *J. Appl. Phys.* **83**, 4213 (1998)
- Wolf96 „Quantum efficiency of silicon solar cells at low temperatures“ M. Wolf, R. Brendel, and J. H. Werner, in: *Techn. Digest 9<sup>th</sup> Internat. Photovolt. Science and Engineering Conf.*, (Arisumi Printing, Japan, 1996), p. 519



## 4.2. Doktorarbeiten

- Küh97D „Wachstum und Eigenschaften polykristalliner Siliziumschichten auf Glas“ Jürgen Kühnle, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart, (Shaker Verlag, Aachen, 1997)
- Lang97D „Niedertemperaturpassivierung von Siliziumoberflächen für Solarzellen“ Gernot Langguth, in: *Mikrostrukturelle Materialforschung*, Bd. 3, H. P. Strunk (Hrsg.), Lehrstuhl für Mikrocharakterisierung, Friedrich-Alexander-Universität, Erlangen-Nürnberg 1997
- Schö95D „Transiente Mikrowellenreflexion zur kontaktlosen Trägerlebensdauerermessung an Silizium für Solarzellen“ Martin Schöfthaler, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart (Verlag Shaker, Aachen, 1995)
- Plie97D „Rekristallisierte Siliciumschichten für Solarzellenanwendungen“ Ralf Plieninger, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart, (Cuvillier Verlag, Göttingen, 1997)
- Wolf97D „Quantenausbeute von  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Solarzellen“ Michael Wolf, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart, (Cuvillier Verlag, Göttingen, 1997)

## 4.3. Habilitationsschrift

- Berg97H „Kristallisation von Silicium auf Glas: Schlüsseltechnologie für die Photovoltaik“ Ralf B. Bergmann, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart, 1997

## 5. Patente und nicht öffentliche Projektberichte

- Berg98P „Verfahren zur Herstellung monokristalliner Halbleiterschichten auf nicht-kristallinen Substraten“ R. B. Bergmann, C. Zaczek, Deutsche Patentanmeldung Nr. 198 02 159.3, eingereicht am 21. 1. 1998
- Bren97P „Verfahren zur Herstellung von schichtartigen Gebilden auf einem Substrat“, R. Brendel, Deutsche Patentanmeldung Nr.197 30 975.5, eingereicht am 30. 6. 1997
- Dar96P „Glass and Glass-Ceramic compositions; Glass and Glass ceramic substrates“ J. G. Darrant, R. B. Bergmann and J.H. Werner, Britische Patentanmeldung Nr. GB9603028.3, eingereicht 14. Februar 1996
- Dar98 „Proto-production of photovoltaic substrate material NK2/4303“ J. G. Darrant, S. Hillman, Serial no. ART/R/86.0804, Alsthom Research & Technology Centre, 5. Okt. 1998

## 6. Literaturverzeichnis

- Abe93 A. Aberle, S. Glunz and W. Warta, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **29**, 175 (1993)
- Abe97 A. G. Aberle and R. Hezel, *Prog. Photovolt.* **5**, 29 (1997)
- Aich98 G. Aichmayr, D. Toet, M. Mulato, P. V. Santos, A. Spangenberg, and R. B. Bergmann, *J. Non-Crystalline Solids* **227/230**, 921 (1998)
- App85 W. Appel, Doktorarbeit, Universität Stuttgart, 1985, S. 24
- Ara96 R. J. Araujo, F. P. Fehlner, *J. Non-Crystalline Solids* **197**, 154 (1996)
- Arc93 J. K. Arch, J. H. Werner and E. Bauser, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **29**, 387 (1993)
- Bai93 Y. Bai, J. A. Rand, A. M. Barnett, and L. C. DiNetta, in: *Proc. 23<sup>rd</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, (IEEE Publishing Service, New York, 1993), p. 294
- Bas96 P. A. Basore and D. A. Clugston, in: *Proc. 25<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conference 1996*, (IEEE, Piscataway, 1996), p. 377
- Bau74 E. Bauser, M. Frik, K. S. Loechner, L. Schmidt, and R. Ulrich, *J. Cryst. Growth* **27**, 148 (1974)
- Berg94 "Kristallzüchtung für die Photovoltaik - Forschung in Deutschland" R. Bergmann and J.H. Werner, *Mitteilungsblatt der Deutschen Gesellschaft für Kristallwachstum und Kristallzüchtung* Vol. 59, May 1994, p.15
- Berg94a R. Bergmann, J. Kühnle, J.H. Werner, S. Oelting, M. Albrecht, H.P. Strunk, K. Herz and M. Powalla, *Proc. 1<sup>st</sup> World Conf. on Photovoltaic Energy Conversion*, (IEEE, Piscataway, 1994), p. 1398-1401
- Berg94P „Polykristalline Si-Saatschichten und nachfolgende Lösungszüchtung auf Glassubstrat" R. Bergmann, J. Kühnle und J. H. Werner, Deutsche Patentanmeldung Nr. P 44 35 656.0, eingereicht am 5. 10. 1994
- Bre97 R. Brendel, R. B. Bergmann, P. Lölgen, M. Wolf, and J. H. Werner, *Appl. Phys. Letters* **70**, 390 (1997)
- Bre99 R. Brendel and U. Rau, in *Polycrystalline Semiconductors V - Bulk Materials, Thin Films, and Devices*, J.H. Werner, H.P. Strunk, H.W. Schock eds., in Series 'Solid State Phenomena' (Scitech Publ., Uetikon am See, Switzerland, 1999) im Druck
- Bl73 J. M. Blakely, *Introduction to the Properties of Crystal Surfaces* (Pergamon, Oxford, 1973) p. 116
- Bol70 W. Bollmann, *Crystal Defects and Crystalline Interfaces* (Springer Verlag, Berlin, 1970)
- Bon91 D. Bonnet, S. Oelting, U. Luke, in: *Proc. 22<sup>nd</sup> Photovoltaic Specialists Conf.* (IEEE, Piscataway, 1991), p. 1030
- Bur88 W. R. Burger and R. Reif, *J. Appl. Phys.* **63**, 383 (1988)
- Cha73 B. K. Chakraverty, in *Crystal Growth: An Introduction*, Ed. P. Hartman (North-Holland, Amsterdam, 1973) p. 50
- Chr70 J. W. Christian, in: *Physical Metallurgy*, 2<sup>nd</sup> Edition, ed. by R.W. Cahn (North-Holland, Amsterdam, 1970) p. 471
- Claa85 W. A. P. Claassen, W. G. J. N. Valkenburg, M. F. C. Willemsen, and W. M. v.d. Wijgert, *J. Electrochem. Soc.* **132**, 893 (1985)
- Cor94a Corning, Europ. Patent Nr. 94100407.9, eingereicht am 13. Januar 1994
- Cri95 S. Cristoloveanu and S. S. Li, *Electrical Characterization of Silicon-On-Insulator Materials and Devices* (Kluwer, Boston, 1995), p. 8
- Don85 C. Donolato, *Appl. Phys. Lett.* **46**, 270 (1985)

- Ead85 W. D. Eades, R. M. Swanson, J. Appl. Phys. **58**, 4267 (1985)
- Eag93 D. J. Eaglesham, A. E. White, L. C. Feldman, N. Moriya, and D. C. Jacobson, Phys. Rev. Lett. **70**, 1643 (1993)
- Eag95 D. J. Eaglesham, Appl. Phys. Rev. **77**, 3597 (1995)
- Eer93 J. P. van der Eerden, in: *Handbook of Crystal Growth*, Vol. 1, Ed. D. T. J. Hurle (North-Holland, Amsterdam, 1993) p. 311
- EMIS88 EMIS Datareviews Series, Properties of Silicon, No.4 (INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London, 1988) p. 33
- Feh96 F. P. Fehlner, N. J. Binkowski, K. R. Salisbury, L. Button, J. Non-Crystalline Solids **195**, 89 (1996)
- Feh97 F. P. Fehlner, J. Non-Crystalline Solids **218**, 360 (1997)
- Fork96 D. K. Fork, G. B. Anderson, J. B. Boyce, R. I. Johnson, and P. Mei, Appl. Phys. Lett. **68**, 213 (1996)
- Giv91 E. I. Givargizov, *Oriented Crystallization on Amorphous Substrates* (Plenum Press, New York, 1991)
- Gre94 M. Green, S.H. Wenham, Appl. Phys. Lett. **65**, 2907 (1994)
- Gri96 K. Grigoras and V. Pacebutas, Rev. Sci. Instrum. **67**, 2337 (1996)
- Hama97 S. Hamamoto, H. Morikawa, H. Naomoto, Y. Kawama, A. Takami, S. Arimoto, T. Ishihara, K. Namba, in: *Proc. 14<sup>th</sup> Europ. Photovoltaic Solar Energy Conf.*, Hrsg. H. Ossenbrink, P. Helm, und H. Ehmman (Stephens & Assoc, Bedford, 1997), p. 2238
- Han94 P. O. Hansson, M. Albrecht, W. Dorsch, H. P. Strunk, and E. Bauser, Phys. Rev. Lett. **73**, 444 (1994)
- Heb96 C. Hebling, R. Gaffke, P. Lanyi, H. Lautenschlager, C. Schetter, B. Wagner, F. Lutz, in: *Proc. 25<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conf.* (IEEE, Piscataway, 1996), S. 649
- Heb97 C. Hebling, S. W. Glunz, J. O. Schumacher, and J. Knobloch, in: *Proc. 14<sup>th</sup> Europ. Photovoltaic Solar Energy Conf.*, Hrsg. H. Ossenbrink, P. Helm, und H. Ehmman (Stephens & Assoc, Bedford, 1997), p. 2318
- Her94 Heraeus *Quarzglas für die Optik, Daten und Eigenschaften*, (Heraeus, Hanau, 1994)
- Höt97 J. Hötzel, K. Peter, G. Willeke and E. Bucher, in: *Proc. 14<sup>th</sup> Europ. Photovoltaic Solar Energy Conf.*, Hrsg. H. Ossenbrink, P. Helm, und H. Ehmman (Stephens & Assoc, Bedford, 1997), p. 1421
- Im93 J. S. Im, H. J. Kim and M. O. Thompson, Appl. Phys. Lett. **63**, 1969 (1993)
- Im96 J. S. Im and R. S. Sposili, MRS Bulletin **21**, 39 (1996)
- Im97 J. S. Im, R. S. Sposili and R. S. Crowder, Appl. Phys. Lett. **70**, 3434 (1997)
- Ish93 K. Ishii, H. Nishikawa, T. Takahashi and Y. Hayashi, Jpn. J. Appl. Phys. **32**, L770 (1993)
- Ishi95 T. Ishihara, S. Arimoto, H. Kumabe, T. Murotani, Progress in Photovoltaics **3**, 105 (1995)
- Kam88 T. Kamins, *Polycrystalline Silicon for Integrated Circuit Applications*, (Kluwer, Boston, 1988)
- Kat96 E. Katz, M. Koltun, and L. Polyak, Solid State Phenomena **51-52**, 479 (1996)
- Ker87 W. Kern, J. Electrochem. Soc. **137**, 1887 (1990)
- Kla92 D. B. M. Klaassen, Solid-State Electronics **35**, 953 (1992)
- Kno93 J. Knobloch, A. Noel, E. Schäffer, U. Schubert, F. J. Kamerwerd, S. Klußmann, and W. Wettling, in: *Proc. 23<sup>rd</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conf.* (IEEE, New York, 1993), p. 271
- Kou96 D. N. Kouvatsos, A. T. Voutsas and M. K. Hatalis, IEEE Trans. Electron Devices **43**, 1399 (1996)

- Kun97 T. Kunz, S. Hauttmann, S. Kramp, J. Müller, in: *Proc. 14<sup>th</sup> Europ. Photovoltaic Solar Energy Conf.*, Hrsg. H. Ossenbrink, P. Helm, und H. Ehmman (Stephens & Assoc, Bedford, 1997), p. 1407
- Küh96 J. Kühnle, R. Bergmann, J. H. Werner, and Martin Albrecht, *J. Crystal Growth* **163**, 470 (1996)
- Küh97 J. Kühnle, R. B. Bergmann, and J. H. Werner, *J. Crystal Growth* **173**, 62 (1997)
- Lan84 G. Lang, *Handbook of Chemistry and Physics*, 64<sup>th</sup> Edition (CRC Press, Boca Raton, 1984) p. F24
- Lap94 J. C. Lapp, P. L. Bocko, and J. W. Nelson, in: *Proc. SPIE - The International Society for Optical Eng.*, Vol. 2174 (Soc. Imaging Sci., 1994), p. 129
- Lau96 T. Lauinger, J. Schmidt, A. G. Aberle, and R. Hezel, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 1232 (1996)
- Leg93 C. Leguijt, P. Lölgen, J. A. Eikelboom, P. H. Amesz, R. A. Steeman, W. C. Sinke, P. M. Sarro, L. A. Verhoef, P.-P. Michiels, Z. H. Chen, and A. Rohatgi, in: *Techn. Digest 7<sup>th</sup> Int. Photovoltaic Science and Engineering Conf.* (Dept. Electr. and Computer Eng. Nagoya Inst. of Tech., Nagoya, Japan, 1993), S. 551
- Lem82 R. A. Lemons, M. A. Bosch, A. H. Dayem, J. K. Grogan, and P. M. Mankiewich, *Appl. Phys. Lett.* **40**, 469 (1982)
- LfB97 Zwischenberichte des Labors für Bildschirmtechnik (LfB) für die BMBF-Projekte BK 401, 402, 403 (1997)
- Lüd97 R. Lüdemann, R. R. Bilyalov, C. Schetter, in: *Proc. 14<sup>th</sup> Europ. Photovoltaic Solar Energy Conf.*, Hrsg. H. Ossenbrink, P. Helm, und H. Ehmman (Stephens & Assoc, Bedford, 1997), p. 780
- Mats93 T. Matsuyama, M. Tanaka, S. Tsuda, S. Nakano and Y. Kuwano, *Jap. J. Appl. Phys.* **32**, 3720 (1993)
- Mez82 L. Z. Mezey and J. Giber, *Jpn. J. Appl. Phys.* **21**, 1569 (1982)
- Miñ90 J. C. Miñano, in: *Physical Limitations to Photovoltaic Energy Conversion*, Eds.: A. Luque and G. L. Araùjo, (Adam Hilger, Bristol, 1990), p. 50
- Mis85 K. Misiakos and F.A. Lindholm, *J. Appl. Phys.* **58**, 4743 (1985)
- Mof97 D. M. Moffatt-Fairbanks and D. L. Tennent, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **471**, 9 (1997)
- Nag97 H. Nagel, J. Schmidt, A. G. Aberle, and R. Hezel, in: *Proc. 14<sup>th</sup> Europ. Photovoltaic Solar Energy Conf.*, Hrsg. H. Ossenbrink, P. Helm, und H. Ehmman (Stephens & Assoc, Bedford, 1997), p. 762
- NIH95 Public domain NIH-Bildverarbeitungsprogramm, entwickelt am U.S. National Institutes of Health. Erhältlich bei: National Technical Information Service, Springfield, Virginia, Part No. PB95-500195GEI.
- Oelt95 S. Oelting, D. Martini, H. Köppen, D. Bonnet, in: *Proc. 13<sup>th</sup> Europ. Photovolt. Solar Energy Conf.* (H. S. Stephens, Bedford, 1995), p. 1681
- Oga95 H. Ogawa, Q. Guo and K. Ohta, *J. Crystal Growth* **155**, 193 (1995)
- Ols88 G. L. Olson and J. A. Roth, *Materials Science Reports* **3**, 1 (1988)
- Osh94 T. Oshima, M. Sano, A. Yamada, M. Konagai, K. Takahashi, *Appl. Surf. Sci.* **79/80**, 215 (1994)
- Oul92 C. Oules, A. Halimaoui, J. L. Regolini, A. Perio, and G. Bomchil, *J. Electrochem. Soc.* **139**, 3595 (1992)
- Pau96 M. Pauli, T. Reindl, W. Krühler, F. Homberg, J. Müller, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **41/42**, 119 (1996)
- Pfa96 H. G. Pfaender, *Schott Guide to Glass* (Chapman & Hall, London, 1996)
- Pla95 F. Plais, O. Huet, P. Legagneux and D. Pribat, in: *Proc. 1995 IEEE Internat. SOI Conf.* (IEEE, 1995), p. 170

- Plie97 „Efficient defect passivation by hot-wire hydrogen“ R. Plieninger, H. N. Wanka, J. Kühnle, and J. H. Werner, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2169 (1997)
- Roh93 A. Rohatgi, P. Sana, and J. Salami, in: *Proc. 11<sup>th</sup> Europ. Photovoltaic Solar Energy Conf.*, Eds. L. Guimaraes, W. Palz, C. De Reyff, H. Kiess, and P. Helm (Harwood Academic, Chur, 1993), p. 159
- Sal94 J. P. Salerno, in: *Conf. Rec. Internat. Display Research Conf.* (Society for Information Display, Santa Ana, 1994), p. 39
- Sam94 T. Sameshima, A. Kohno, M. Sekiya, M. Hara, and N. Sano, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 1018 (1994)
- Sang93 M. K. Sanganeria, K. E. Violette, and M. C. Öztürk, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 1225 (1993)
- Sch81 Schott *Technische Gläser*, Produktinformation (Schott, Mainz, 1981)
- Sch97 Schott, Borofloatglas Produktinformation 1997 Sch97 Schott, Borofloatglas Produktinformation 1997
- Sche95 C. Schetter, H. Lautenschlager, F. Lutz, in: *13<sup>th</sup> Europ. Photovoltaic Solar Energy Conf.* (Stephens & Assoc., Bedford, 1995), p. 407
- Scho97 H. W. Schock, in: *Proc. 14<sup>th</sup> Europ. Photovoltaic Solar Energy Conf.*, Hrsg. H. Ossenbrink, P. Helm, und H. Ehmann (Stephens & Assoc, Bedford, 1997), p. 2000
- Sec72 F. Secco d'Aragona, *J. Electrochem. Soc.* **119**, 948 (1972)
- Sed92 T. O. Sedgwick and P. D. Agnello, *J. Vac. Sci. Technol. A* **10** (1992) 1913
- Sel90 S. Selberherr, *Analysis and Simulation of Semiconductor Devices* (Wiley & Sons, New York, 1990)
- Shan93 J. Shandle, *Electronic Design* **41**, 59 (1993)
- Shin78 A. K. Shinha, H. J. Levinstein, and T. E. Smith, *J. Appl. Physics* **49**, 2423 (1978)
- SILS94 gemessen an einem SILSO-Wafer von 1994 von Bayer Solar GmbH. Einen Überblick über die Herstellungstechnik gibt z. B. H. Watanabe, *MRS Bulletin* **18**, 29 (1993)
- Sze88 S. M. Sze, *VLSI Technology*, 2<sup>nd</sup> Ed. (McGraw-Hill, New York, 1988)
- Toe96 D. Toet, B. Koopmans, P. V. Santos, R. B. Bergmann, and B. Richards, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 3719 (1996)
- Tom92 T. H. Tom Wu and R. S. Rosler, *Solid State Technology* **5**, 65 (1992)
- Ton97 Q.-Y. Tong, T.-H. Lee, P. Werner and U. Gösele, R. B. Bergmann and J. H. Werner, *J. Electrochem. Soc.* **144**, L111 (1997)
- Tor95 P. Torres, R. Flückiger, J. Meier, H. Keppner, U. Kroll, V. Shklover and A. Shah, in: *Proc. 13<sup>th</sup> Europ. Photovoltaic Solar Energy Conf.*, (Stephens & Assoc., Bedford, 1995), p. 1638
- Tro86 J. R. Troxell, M. I. Harrington, J. C. Erskine, W. H. Dumbaugh, F. P. Fehlner and R. A. Miller, *IEEE Electr. Dev. Lett.* **EDL-7**, 597 (1986)
- Wagn94 G. Wagner and B. Steiner, *Solid State Phenomena* **37-38**, 427 (1994)
- Wak93 H. Wakabayashi, H. Yamanaka, M. Iwasa and R. Terai, *Defect and Diffusion Forum* **95-98**, 1193 (1993)
- Web95 K. J. Weber and A. W. Blakers, *J. Crystal Growth* **154**, 54 (1995)
- Wer93 J. H. Werner, S. Kolodinski, U. Rau, J. K. Arch, and E. Bauser, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 2998 (1993)
- Wer94 J.H. Werner, R. Bergmann, and R. Brendel, in: *Festkörperprobleme / Advances in Solid State Physics* Vol. 34, Ed: R. Helbig (Vieweg, Braunschweig, 1994), p. 115
- Wer94a J. H. Werner, R. Bergmann, and R. Brendel, in *Festkörperprobleme / Advances in Solid State Physics*, Ed. R. Helbig (Vieweg, Braunschweig, 1994), Vol. 34, p. 115
- Wer94P J. H. Werner und R. Bergmann, Deutsche Patentanmeldung Nr. P 44 19 080.8, eingereicht am 31. 5. 1994

- Wri93 F. I. Wright, B. L. Adams and K. Kunze, *Metallurgical Trans.* **24A**, 819 (1993)
- Yab84 E. Yablonovitch and G. D. Cody, *IEEE Trans. Electr. Dev.* **ED-29**, 300 (1984)
- Yan84 J. J. Yang, W. I. Simpson, H. M. Manasevit, and R. P. Ruth, *J. Appl. Phys.* **55**, 2995 (1984)
- Yas93 K. Yasutake, H. Kakiuchi, K. Yoshii, H. Kawabe, Z. Chen, S.K. Pang, and A. Rohatgi, in: *Techn. Digest 7<sup>th</sup> Int. Photovoltaic Science and Engineering Conf.* (Dept. Electr. and Computer Eng. Nagoya Inst. of Tech., Nagoya, 1993), p. 547
- Yoo95 J.-B. Yoon, H.-J. Lee, C.-H. Han and C.-K. Kim, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **377**, 859 (1995)