



Abschlussbericht

# **Dünnschichtsolarzellen aus kristallinem Silicium auf Glassubstraten**

FKZ: 032 9818 /6

Laufzeit: 01.06.1998 – 31.12.2001

Projektleiter: Jürgen H. Werner

Universität Stuttgart  
Institut für Physikalische Elektronik

*T.A. Wagner, K. Brühne,  
C. Berge, R. Dassow, N. Jensen, J. Köhler, M. Nerding,  
L. Oberbeck, T.J. Rinke,  
R.B. Bergmann, M.B. Schubert, J.H. Werner*

gefördert vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie

# Inhalt

Vorbemerkung.....	4
<b>1. HERSTELLUNG KRISTALLINER SI-SCHICHTEN BEI TEMPERATUREN VON 400 BIS 600°C.....</b>	<b>5</b>
1.1. Abscheidung amorphen Siliciums zur Herstellung von Keimschichten.....	5
1.2. Keimschichtbildung durch Festphasenkristallisation .....	5
1.3. Laterales Kornwachstum mittels Laserkristallisation.....	6
1.4. Entwicklung von Verfahren zur epitaktischen Verdickung der Keimschichten.....	10
1.5. Passivierung von Korngrenzen .....	12
<b>2. SCHICHTHERSTELLUNG UNTER 400°C .....</b>	<b>16</b>
2.1. Deposition dünner nanokristalliner Siliciumschichten mittels thermokatalytischer Abscheidung (hot-wire CVD) und Gasphasenabscheidung bei erhöhter Anregungsfrequenz (VHF-PECVD) .....	16
2.2. Untersuchung der thermokatalytischen Abscheidung hinsichtlich metallischer Verunreinigungen, Homogenität, Reaktionspfaden etc. ....	19
2.3. Verbesserung der elektronischen Qualität intrinsischer und dotierter Filme.....	22
2.4. Studien zur großflächigen hot-wire Deposition.....	22
<b>3. CHARAKTERISIERUNG DER SCHICHTEIGENSCHAFTEN .....</b>	<b>23</b>
3.1. Analyse der strukturellen Eigenschaften wie Korngröße, kristalliner Volumenanteil, Kristalldefekte, Wasserstoffgehalt usw.....	23
3.2. Untersuchung der optischen Eigenschaften der hergestellten Dünnschichten.....	43
3.3. Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften.....	44
3.4. Untersuchung des Ladungsträgertransports in nanokristallinem Silicium .....	54
<b>4. SOLARZELLEN-DESIGN .....</b>	<b>56</b>
4.1. Einbau von Lichtfallen zur Erhöhung der Absorption.....	56
4.2. Entwicklung transparenter leitfähiger Oxide (TCOs) für Front- und Rückkontakt der Solarzellen.....	59
4.3. Untersuchung verschiedener ladungstrennender Übergänge.....	60
4.4. Entwicklung und modellhafte Beschreibung verschiedener Solarzellenstrukturen.....	62

<b>5. UNTERSUCHUNG UND OPTIMIERUNG DER SILICIUM-DÜNNSCICHTSOLARZELLEN.....</b>	<b>62</b>
5.1. Herstellung und Charakterisierung einzelner, für die Funktion der Solarzellen wesentlicher Grenzflächen.....	62
5.2. Messung optoelektronischer Kenndaten der hergestellten Solarzellen.....	63
5.3. Systematische Verbesserung der Wandlungswirkungsgrade der Si-Dünnschichtsolarzellen.....	69
<b>6. SCHICHTHERSTELLUNG MIT QUASI-MONOKRISTALLINEM SILICIUM .....</b>	<b>70</b>
6.1. Schichtherstellung und Charakterisierung .....	70
6.2. Solarzellenherstellung und Charakterisierung .....	72
<b>7. VERÖFFENTLICHUNGEN IM RAHMEN DES PROJEKTS.....</b>	<b>78</b>
<b>8. REFERENZEN .....</b>	<b>81</b>

# Vorbemerkung

Das mit diesem Bericht abgeschlossene Vorhaben baute auf den Ergebnissen der Projekte „Physik und Basistechnologien von Dünnschicht-Solarzellen aus kristallinem Silicium auf Glassubstraten“ (BMBF FKZ 032 9634) am Max-Planck Institut für Festkörperforschung (MPI-FKF) in Stuttgart sowie „pin-Solarzellen auf der Basis von amorphem und mikrokristallinem Silicium mit stabilisierten hohen Wirkungsgraden“ (BMBF FKZ 032 9521A) am Institut für Physikalische Elektronik der Universität Stuttgart (*ipe*) auf.

Das Vorhaben beinhaltete F&E-Aufträge an die Partner Antec GmbH, Kelkheim und Universität Erlangen-Nürnberg, Institut für Werkstoffwissenschaften, Lehrstuhl für Mikrocharakterisierung (Prof. Dr. H.P. Strunk). Die Zusammenarbeit mit diesen beiden Partnern verlief sehr erfolgreich, völlig reibungslos und hat einen ganz erheblichen Teil zum Projekterfolg beigetragen. Die Autoren möchten sich daher ausdrücklich für die Unterstützung und die gute Kooperation bei diesen Auftragnehmern bedanken. Auch innerhalb des Instituts für Physikalische Elektronik haben viele Kolleginnen und Kollegen im wissenschaftlichen und technischen Bereich zum Gelingen dieses Vorhabens beigetragen, denen wir an dieser Stelle ebenfalls herzlich danken möchten. Ein besonderer Dank gebührt außerdem Dr. W. Appel am Institut für Mikroelektronik Stuttgart für seine Unterstützung im Bereich der Silicium-Epitaxie.

Aufgrund der sehr vielversprechenden Perspektiven zur Herstellung von Dünnschicht-Solarzellen auf der Basis monokristallinen Siliciums durch die Anwendung von Transferverfahren wurden die hier in Kapitel 6 berichteten Aufgaben im April 2002 in den Arbeitsplan aufgenommen. Der Transfer monokristalliner Dünnschichten auf Fremdsubstrate mit Hilfe von Trennschichten aus sogenanntem quasi-monokristallinem Silicium (QMS) erwies sich tatsächlich als aussichtsreichste Technologie im Rahmen dieses Vorhabens und trug maßgeblich zum Projekterfolg bei. Nicht nur bei dieser Ergänzung des Arbeitsplanes erwiesen sich die wissenschaftlichen und administrativen Begleiterinnen und Begleiter des Vorhabens beim Projektträger BEO/ERG in Jülich als stets kompetent und hilfsbereit. Auch dafür möchten wir herzlich danken.

---

Die Struktur und Kapiteleinteilung dieses Abschlussberichtes folgt exakt dem Arbeitsplan im Antrag vom 31.03.1998 und dessen aktualisierter Fassung vom 18.04.2000. Die entsprechenden Arbeitspakete 1.4.x.y dieses Arbeitsplanes finden sich hier als Kapitel x.y wieder.

Eine elektronische Fassung dieses Berichtes steht unter <http://www.ipe.uni-stuttgart.de> zur Verfügung. Ansprechpartner für Ihre Rückfragen sind Markus B. Schubert (Tel. 0711 685-7145, email: [markus.schubert@ipe.uni-stuttgart.de](mailto:markus.schubert@ipe.uni-stuttgart.de)) und Jürgen H. Werner (Tel. 0711 685-7141, email: [juergen.werner@ipe.uni-stuttgart.de](mailto:juergen.werner@ipe.uni-stuttgart.de)).

---

Universität Stuttgart, Institut für Physikalische Elektronik, Pfaffenwaldring 47, 70569 Stuttgart

# 1. Herstellung kristalliner Si-Schichten bei Temperaturen von 400 bis 600°C

## 1.1. Abscheidung amorphen Siliciums zur Herstellung von Keimschichten

Die nötigen Keimschichten für die Herstellung von laserkristallisierten Dünnschicht-solarzellen mit epitaktisch abgeschiedenem Emitter auf laserkristallisierter Saatschicht erfolgte mittels ionenassistierter Deposition. Dazu wurden p<sup>+</sup>-Typ amorphes sowie mikrokristallines Si mit einer Dicke im Bereich 150...300 nm auf Substratglas vom Typ Borofloat AF 37 (Transformationstemperatur ca. 700 °C) bei Depositionstemperaturen von 200 °C bzw. 620 °C abgeschieden. Die Haftung der Schichten ist sehr gut, die ausreichende Homogenität kann durch Einsatz der Probenrotation weiter verbessert werden. Die weitere Prozessierung dieser Schichten zeigte, dass sich vor allem die mikrokristallin abgeschiedenen Schichten hervorragend für die Laserkristallisation eignen, da sie sehr homogen rekristallisieren und nur eine geringe Dichte an Löchern enthalten. Zu den Kenndaten der Dünnschicht-solarzellen siehe Kapitel 5.2.

## 1.2. Keimschichtbildung durch Festphasenkristallisation

Die Abscheidung amorpher, Phosphor-dotierter Si-Schichten erlaubt die Herstellung von festphasenkristallisierten poly-Si-Schichten mit einer maximalen Korngröße oberhalb von 10 µm. Bei der Kristallisation undotierter Si-Schichten erhalten wir Korngrößen unterhalb von 10 µm, siehe Ref. [1,2].

Amorphe Si-Schichten mit einer Dicke bis zu 0.5 µm wurden mit Niederdruckgasphasenabscheidung (LPCVD) aus Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> oder mit Plasma-unterstützter CVD (PECVD) aus SiH<sub>4</sub> abgeschieden. Um die Phosphor-Dotierung einzustellen, verwenden wir in Ar oder SiH<sub>4</sub> verdünntes PH<sub>3</sub>. Die Schichten werden in einem Rohrofen bei ca. 600°C kristallisiert. Optische in-situ Beobachtung des Kristallisationsvorganges [2] zeigt, dass Schichten aus der LPCVD mit einem Phosphorgehalt oberhalb von 10<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup> innerhalb von ca. 6 h vollständig kristallisieren, während undotierte Schichten ca. 11 h zur vollständigen Kristallisation benötigen. Die Kristallisation von amorphen Si-Schichten aus der PECVD erfolgt zwar schneller als bei der LPCVD, die Kristallitgrößen sind jedoch geringer. Tabelle 1 faßt die charakteristischen Kristallisationszeiten und die entsprechenden mittleren Kristallitgrößen bei der Kristallisation von amorphen Si-Schichten aus der LP- und PECVD zusammen.

Bor-dotierte Si-Schichten wurden durch Zugabe von B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> bei der LPCVD hergestellt. Mittels Hall-Effekt messen wir nach vollständiger Festphasenkristallisation eine Löcherkonzentration von ca. 1 × 10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup> und eine Löcherbeweglichkeit von 31 cm<sup>2</sup>/Vs.

**Tabelle 1:** Abhängigkeit der Inkubationszeit  $t_e$ , der charakteristischen Kristallisationszeit  $t_c$  sowie der mittleren Korngröße  $d_{mean}$  von der Schichtdotierung und der Herstellungsmethode (PECVD, LPCVD) der Schichten bei einer Kristallisationstemperatur von  $T \approx 600^\circ\text{C}$  und einer Schichtdicke im Bereich von 0.4 bis 0.7  $\mu\text{m}$ .

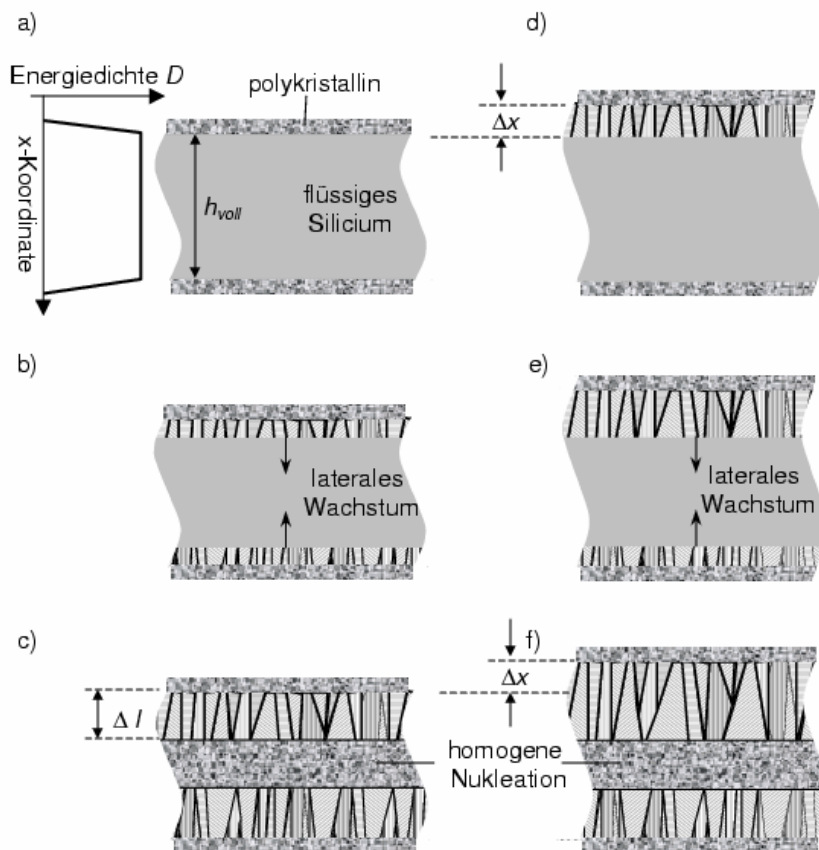
Deposition	Dotierung	Konzentration ( $\text{cm}^{-3}$ )	$t_e$ (min)	$t_c$ (min)	$d_{mean}$ ( $\mu\text{m}$ )
LPCVD	intrinsisch	-	$238 \pm 48$	$143 \pm 29$	$1.7 \pm 0.4$
„	Bor	$1.0 \times 10^{19}$	$139 \pm 28$	$121 \pm 25$	$1.76 \pm 0.7$
„	Phosphor	$1.2 \times 10^{20}$	$199 \pm 40$	$150 \pm 30$	$3.1 \pm 0.2$
PECVD	intrinsisch	-	$164 \pm 33$	$98 \pm 20$	$1.1 \pm 0.2$
„	Bor	$7.8 \times 10^{19}$	$47 \pm 10$	$29 \pm 6$	$1.2 \pm 0.1$
„	Phosphor	$1.2 \times 10^{20}$	$35 \pm 7$	$33 \pm 7$	$1.0 \pm 0.1$

Durch eine systematische Untersuchung der Festphasenkristallisation mittels *in-situ* optischen Transmissionsmessungen, TEM, SIMS und Hall-Messungen konnten die Parameter, die für das Wachstum relativ großer Kristallite von Bedeutung sind, ermittelt und der Kristallisationsvorgang gegenüber früheren eigenen und aus der Literatur bekannten Ergebnissen beschleunigt werden. Die hier gewonnenen Ergebnisse zeigen jedoch, dass die Festphasenkristallisation wegen ihrer großen Zeitkonstanten für eine praktische Anwendung in einer kostengünstigen Photovoltaik-Technologie nicht geeignet erscheinen. Die Arbeiten zur Festphasenkristallisation wurden daher früh im Projekt eingestellt.

### 1.3. Laterales Kornwachstum mittels Laserkristallisation

Das vorliegende Kapitel beschreibt die Fortführung der im BMBF Projekt 0329634 „Physik und Basistechnologien von Dünnsolarzellen aus kristallinem Silizium auf Glassubstraten“ begonnenen Untersuchungen zur Laserkristallisation von amorphen Siliciumschichten auf Glassubstraten. Der in obigem Projekt begonnene Ansatz zur Erzielung möglichst hoher Prozessierungsraten mit Blick auf eine praktische Anwendung in einer Solarzellenproduktion wurde konsequent weiterentwickelt.

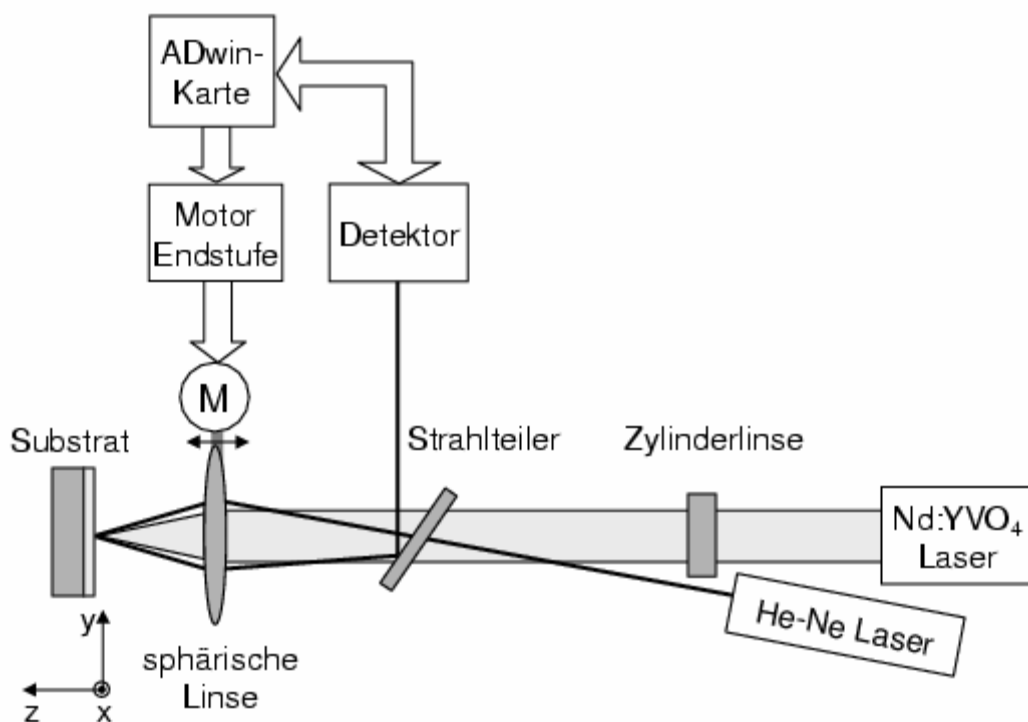
Die Laserkristallisation von Siliciumschichten erfolgt am *ipe* durch das Verfahren des sequentiellen lateralen Wachstums (sequential lateral solidification, SLS), bei dem ein gepulster Laser die Siliciumschicht teilweise aufschmilzt und die Körner des entstehenden polykristallinen Siliciums schrittweise lateral verlängert. Abbildung 1 veranschaulicht das Verfahren.



**Abbildung 1:** Prinzip des SLS-Prozesses in der Aufsicht auf die Probe: a) Die Energiedichte  $D$  des Lasers ist so gewählt, dass vom Laserpuls ein Gebiet der Höhe  $h_{voll}$  komplett aufgeschmolzen wird. An den Rändern dieses Gebiete fällt  $D$  schnell ab, und es wird nicht die gesamte Siliciumdicke  $d$  aufgeschmolzen. Dort entsteht feinkristallines Silicium. b) Während der Abkühlung setzt laterales Wachstum vom feinkristallinen Rand in die Mitte ein. c) Homogene Nukleation stoppt das laterale Wachstum nach einer Länge  $\Delta l$ . d) Bevor der zweite Laserpuls das Silicium erneut schmilzt, wird das Substrat in  $x$ -Richtung um  $\Delta x$  verschoben. Dadurch bleiben am oberen Rand die Körner, die nach dem ersten Puls gewachsen sind, teilweise stehen. e) Das laterale Wachstum während der Abkühlung verlängert diese Körner wieder. f) Nach der vollständigen Kristallisation sind die Körner aus c) um die Länge  $\Delta x$  verlängert.

Die beschleunigte Entwicklung auf dem Gebiet der Halbleiterlasertechnologie hat zur Entwicklung neuer kommerzieller, diodengepumpter Halbleiterlaser geführt, welche gegenüber den seither verwendeten Gaslasern (Kupferdampflaser, Excimerlaser) für die Laserkristallisation entscheidende Vorteile besitzen: Höhere Pulswiederholrate (bis 100 kHz), geringere Puls zu Puls Schwankungen ( $\pm 3\%$ ), kompakter Aufbau, geringere Wartungs- und Unterhaltskosten, höhere Zuverlässigkeit. Aus diesen Gründen beschafften wir im Rahmen dieses Projektes einen neu entwickelten Nd:YVO<sub>4</sub>-Laser der Fa. Coherent, welcher den zuvor verwendeten Kupferdampflaser ersetzt.

Abbildung 2 zeigt die Eigenentwicklung einer Autofokuseinheit. Sie ermöglicht die homogene Kristallisation auf großen Substraten. Hierzu erweiterten wir den Aufbau mit einer zusätzlichen Verschiebeeinheit, um die Abbildungsoptik verschieben zu können. Ein He-Ne-Laser-Strahl wird von der Abbildungsoptik auf die Substratoberfläche fokussiert, von dieser reflektiert und über einen Strahlteiler auf eine Detektionsoptik gelenkt. Ein Signalprozessor, welcher sich auf einer PC-Einsteckkarte (ADwin-Karte) befindet, berechnet in Echtzeit aus den Signalen einer Detektionsoptik die Lage des Laserfokus bezüglich der Substratoberfläche und regelt über eine Schrittmotorsteuerung die Position des Verschiebetisches. Auf diese Weise wird sichergestellt, dass die Lage des Fokus selbst bei unebenen oder strukturierten Substraten während der Prozessierung bezüglich der Substratoberfläche konstant gehalten wird.

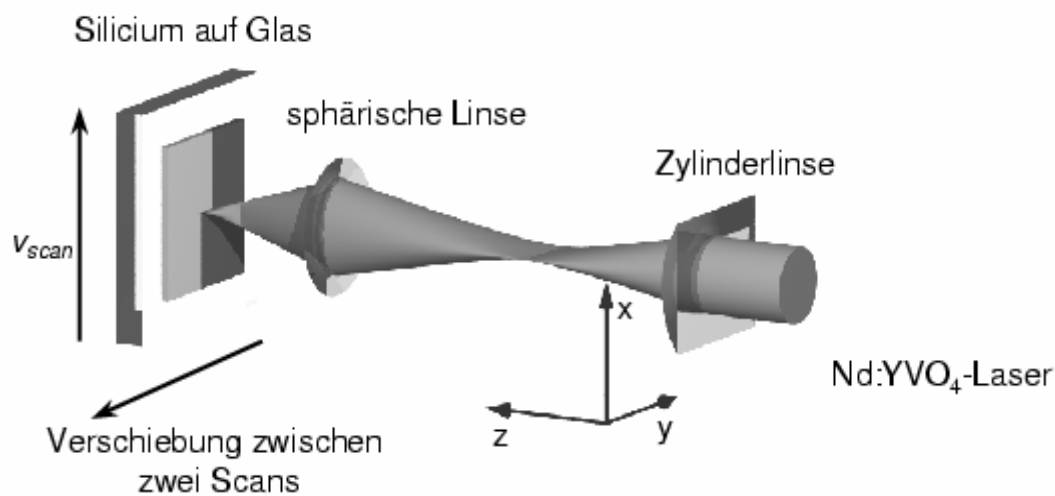


**Abbildung 2:** Das Autofokussystem in Aufsicht. Der von der Probenoberfläche reflektierte Strahl des HeNe-Lasers wird über den Strahlteiler auf den Detektor gelenkt. Von der ADwin-Karte wird die Entfernung der sphärischen Linse zum Substrat ermittelt. Im Falle einer Abweichung von der Sollposition wird der Linearverschiebetisch, auf dem die Linse befestigt ist, über eine Schrittmotorendstufe verfahren.

Abbildung 3 zeigt den weiterentwickelten experimentellen Aufbau zur Kristallisation von amorphem Silicium. In den in Kapitel 3.1 vorgestellten Experimenten beträgt die Pulswiederholrate  $f$  des diodengepumpte Nd:YVO<sub>4</sub>-Lasers zwischen 20 kHz und 100 kHz. Hierbei emittiert der Laser Pulse mit einer Energie von 20  $\mu$ J bei  $f = 20$  kHz und 2  $\mu$ J bei  $f = 100$  kHz. Die Wellenlänge beträgt 532 nm und die Pulsdauer variiert zwischen 20 ns bei  $f = 20$  kHz und 50 ns bei  $f = 100$  kHz. Die maximale mittlere Laserleistung beträgt 0.8 W bei  $f = 20$  kHz und 0.2 W bei  $f = 100$  kHz. Die Fokussieroptik besteht aus einer zylindrischen Linse ( $f = 300$

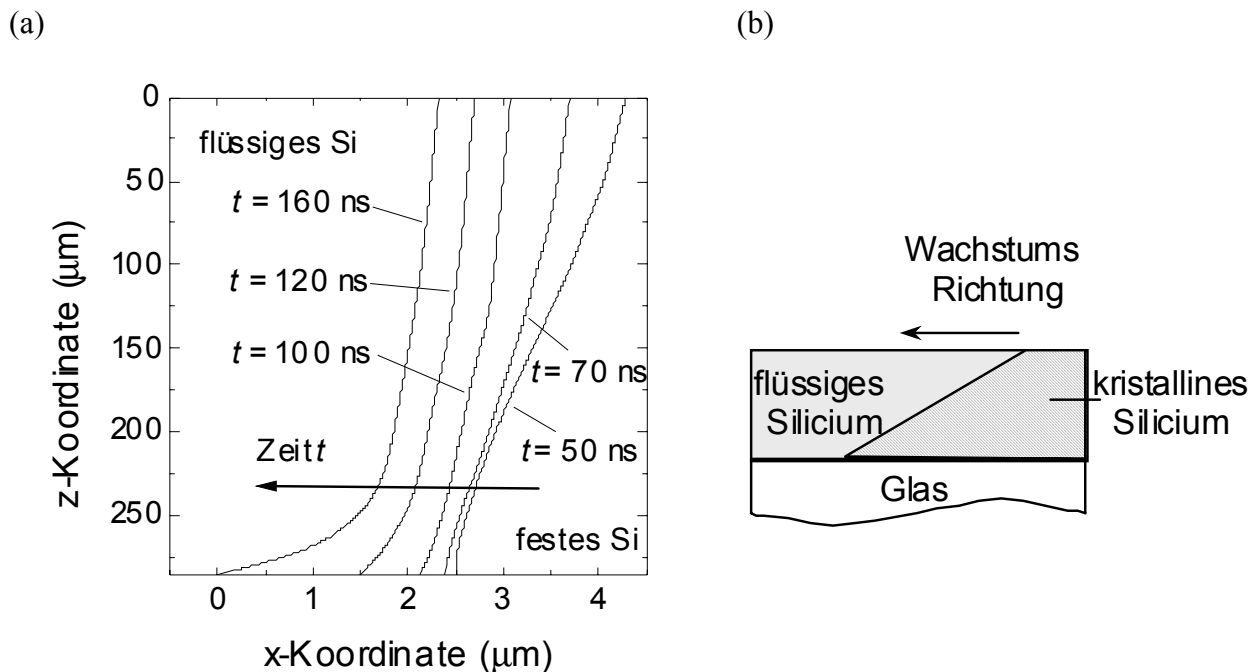


mm) und einem Abbildungsobjektiv ( $f = 50 \text{ mm}$ ). Auf ein Raumfilter konnte aufgrund der guten Strahlqualität des Lasers ( $TEM_{00}$ ) verzichtet werden. Die Größe des Laserfokus auf der Substratoberfläche der zur Verfügung stehenden Pulsenergie angepasst und beträgt ca.  $400 \times 5 \text{ } \mu\text{m}^2$  bei  $f = 20 \text{ kHz}$  und  $100 \times 5 \text{ } \mu\text{m}^2$  bei  $100 \text{ kHz}$ . Die Energiedichte beträgt je nach Dicke der abgeschiedenen Siliciumschicht bis zu  $1 \text{ J/cm}^2$ . Die Substrate besitzen eine Größe von  $50 \times 50 \text{ mm}^2$  und sind an einem Substrathalter auf dem Verschiebetisch befestigt. Die Scangeschwindigkeit des Verschiebetisches wurde zwischen  $10 \text{ mm/s}$  und  $25 \text{ mm/s}$  variiert und ist mit der Pulsfrequenz des Lasers synchronisiert. Um eine homogene Kristallisation der amorphen Siliciumschicht über die gesamte Substratoberfläche zu erzielen, verschiebt der Verschiebetisch die Substrate zwischen zwei aufeinander folgenden Scans.



**Abbildung 3:** Der  $TEM_{00}$ -Strahl des Nd:YVO<sub>4</sub>-Lasers wird von einer Zylinderlinse in eine Richtung fokussiert. Eine Abbildung mit einem Kameraobjektiv, das hier vereinfacht als sphärische Linse dargestellt ist, verkleinert das Zwischenbild auf die Probenoberfläche.

Neben den Experimenten zur Laserkristallisation wurde eine Computersimulationen zur Beschreibung des Kristallisationsprozesses durchgeführt. Numerische Simulationen der zeitlichen und räumlichen Temperaturverteilung während des Laserkristallisationsprozesses dienen dazu, die Einflüsse verschiedener experimenteller Parameter auf die Kornstruktur zu untersuchen. Die Berechnungen wurden mit einem in der Programmiersprache C entwickelten Programm nach der Methode der finiten Differenzen durchgeführt [3]. Abbildung 4(a) zeigt die Ausbreitung der Kristallisationsfront vom kristallinen Silicium in die Siliciumschmelze während der Abkühlung nach einem Laserpuls mit der Pulsenergie  $E = 21 \text{ } \mu\text{J}$ . Nach ca.  $220 \text{ ns}$  ist das vom Laserpuls aufgeschmolzene Silicium vollständig erstarrt. Abbildung 4(b) skizziert die Lage der Kristallisationsfront, die an der Grenzfläche Silicium/Glas am weitesten in die Siliciumschmelze hereinreicht, da die Schicht dort am schnellsten abkühlt.



**Abbildung 4:** (a) Lage der Kristallisationsfront zu verschiedenen Zeiten nach dem Laserpuls. (b) Skizze der Lage der Kristallisationsfront. An der Grenzfläche Silicium/Glas kühlt das flüssige Silicium schneller ab und die Kristallisationsfront ragt dort am weitesten in die Schmelze.

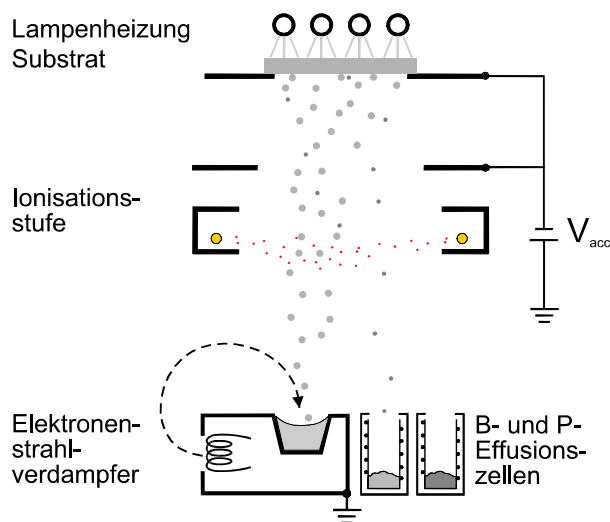
Aus der zeitlichen Verschiebung der Kristallisationsfront lässt sich die mittlere Kristallisationsgeschwindigkeit  $v_{\text{mittel}}$  für verschiedene Schichtdicken, Pulsenergien sowie Schichtfolgen bestimmen.

#### 1.4. Entwicklung von Verfahren zur epitaktischen Verdickung der Keimschichten

Die Abbildung 5 zeigt eine schematische Darstellung bzw. ein Photo der Anlage zur ionenassistenten Deposition die im Projekt zur Herstellung von Epitaxieschichten verwendet wurde. Die Depositionsanlage besteht aus einem Ultrahochvakuum (UHV)-System Uni 107 P der Firma Riber und einer Ladekammer. Im unteren Teilstück Depositionskammer befinden sich der über ein Schiebeventil abtrennbare Pumpensumpf mit Ionengetter- und Titansublimationspumpe sowie einer Flüssigstickstoff-Kühlfalle. Bei Abscheidungen in  $\text{H}_2$ -Atmosphäre kann zusätzlich eine Turbopumpe zugeschaltet werden. Der Basisdruck beträgt ca.  $5 \times 10^{-8}$  Pa. Die Siliziumverdampfung erfolgt mit einem Elektronenstrahlverdampfer der Firma AP&T, die Si-Schichten können in-situ mit Bor und Phosphor aus Effusionszellen der Firma MBE-Komponenten dotiert werden. Der Dotierstoff Bor wird dabei in elementarer Form bei Temperaturen von ca. 1700 ... 1950 °C sublimiert, Phosphor entsteht durch Dekomposition von GaP bei Temperaturen von ca. 760 ... 820 °C. Die Substrate befinden sich ca. 30 cm oberhalb von Elek-

tronenstrahlverdampfer und Dotierquellen und werden von vier Halogenlampen auf bis zu ca. 820 °C geheizt. Der Probenhalter und die Lampenhalterung sowie andere temperaturbelastete Bauteile bestehen aus Mo-Bleichen, so dass Temperaturstabilität und Minimierung von Kontaminationen in der Anlage gewährleistet sind.

(a)



(b)



**Abbildung 5:** (a) Schematische Darstellung des Depositionsreaktors zur ionenassistierten Deposition. Silicium wird mittels eines Elektronenstrahlverdampfers verdampft und in-situ durch Sublimation von Bor bzw. Phosphor dotiert. Eine Ionisationsstufe ionisiert ca. 1 % der hindurchtretenden Si-Atome durch Elektronenbeschuss aus einem glühenden W-Draht. Eine Spannung von  $V_{acc} = 20 \text{ V}$  beschleunigt die Si-Ionen zum Substrat hin, das mittels Halogenlampen geheizt wird. (b) Photo der IAD-Anlage. Im Vordergrund sind Schleusenkammer und Ionengetterpumpe zu sehen, dahinter die Depositionskammer, links befindet sich der Elektronenschrank.

Der entscheidende Unterschied zu einer Molekularstrahlepitaxie-Anlage besteht in der ringförmigen Ionisationsstufe, die aus einem widerstandsgeheizten W-Draht und verschiedenen Mo-Elektroden und -Abschirmblechen besteht und sich zwischen Elektronenstrahlverdampfer und Substrat befindet. Die durch thermische Emission aus dem glühenden W-Draht erzeugten Elektronen werden durch eine Ionisationsspannung von  $V_{ion} = 100 \text{ V}$  beschleunigt und ionisieren einen Bruchteil von ca. 1 % der durch die ringförmige Ionisatoranordnung hindurchtretenden Si-Atome. Eine Saugspannung von  $V_{lens} = 100 \text{ V}$  fokussiert im Bereich der Ionisationsstufe die  $\text{Si}^+$ -Ionen in Richtung des Substrates. Die an die Beschleunigungselektrode und das Substrat ange-

legte Beschleunigungsspannung  $V_{acc}$  bestimmt die Energie der  $\text{Si}^+$ -Ionen und kann im Bereich 0... 1250 V variiert werden.

Der Restgasdruck während einer Deposition beträgt ca.  $5 \times 10^{-6}$  ...  $5 \times 10^{-5}$  Pa und wird von  $\text{H}_2$  dominiert, wie Messungen mit einem Balzers QMS 422 Massenspektrometer zeigen. Während jeder Deposition werden die relevanten Partialdrücke aufgezeichnet. Zugleich dient das Massenspektrometer zur Regelung der Si-Depositionsrate. Dazu wird das Masse 14-Signal ( $\text{Si}^{++}$ -Ion) detektiert und in ein analoges Ausgangssignal gewandelt, das invertiert als Eingangssignal am Steuergerät des Elektronenstrahlverdampfers anliegt.

Die Geometrie Elektronenstrahlverdampfer – Dotierquellen – Substrat ist bezüglich der Homogenität der Abscheidung für ein rotierendes Substrat optimiert. Da sich der Rotationsmechanismus im Laufe der Arbeit jedoch als unzuverlässig erwies und nicht mit vernünftigem Aufwand verbessert werden konnte, werden die Depositionen mit nicht-rotierendem Substrat durchgeführt. Die Schichtdickeneinhomogenität und die Dotierstoffinhomogenität bei Phosphordotierung betragen dabei auf einer Fläche von ca.  $9 \times 9 \text{ cm}^2$  weniger als 20 %.

Die IAD-Anlage ist mit einer Wasserstoff-Anschlussleitung versehen, die es unter Verwendung eines metallgedichteten Massenflussreglers und eines point-of-use Gasreinigers (Typ Gatekeeper der Fa. Aeronex, Reinheit 9 N) ermöglicht, Epitaxieprozesse in hochreiner Wasserstoffatmosphäre durchzuführen.

## 1.5. Passivierung von Korngrenzen

Im Projekt wurden zwei Methoden zur Wasserstoffinkorporation in Si verglichen: Die Wasserstoffdissoziation an einem heißen Wolframdraht (hot-wire CVD [4, 5]) und die Wasserstoffanregung durch ein "remote" – Mikrowellenplasma (remote MWCVD). Dabei stellten wir fest, dass beide Methoden gleichwertige Resultate bei der Passivierung von tiefen Störstellen im Si-Volumen ermöglichen. Tabelle 2 zeigt die optimierten Parameter für die beiden untersuchten Passivierungsmethoden.

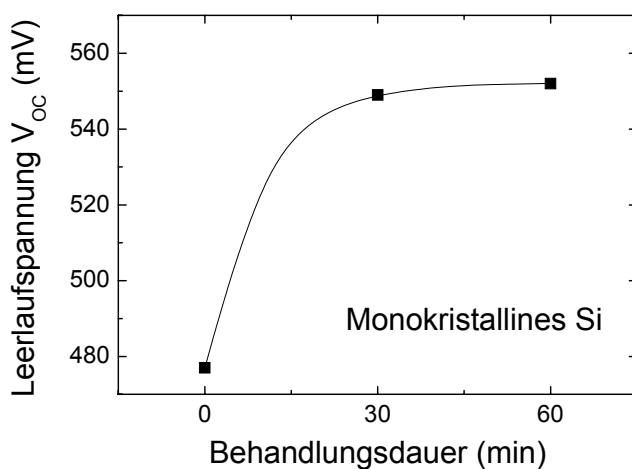
Aufgrund der schnelleren Prozessführung haben wir nachfolgend die Passivierung von polykristallinen Solarzellen auf Glas mit der "remote" – Mikrowellenplasma-Methode durchgeführt. Die für monokristallines Silicium optimierten Parameter wurden auch bei der Wasserstoffpassivierung der polykristallinen Schichten angewandt.

**Tabelle 2:** Optimierte Parameter zur Wasserstoffpassivierung mit Hot-Wire Methode und Mikrowellenplasma.

Methode	Temperatur	Druck	Dauer	Drahttemperatur	Plasmaleistung
Hot-Wire	380°C	50 $\mu\text{bar}$	30 min	1660°C	
Mikrowelle	380°C	1.3 mbar	30 min		250 W

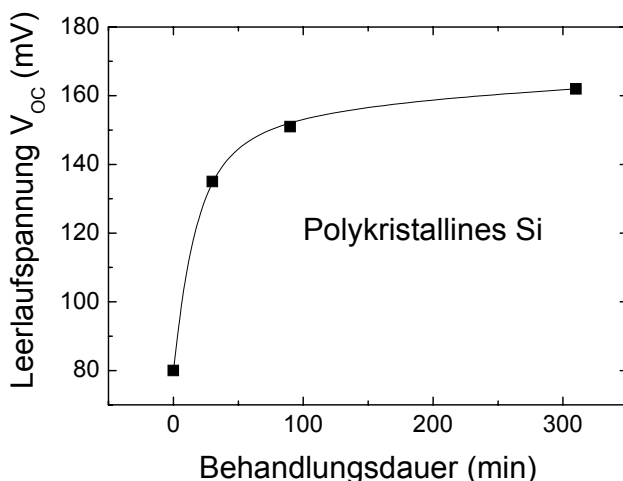
Im folgenden soll nun der Einfluss der Dauer der Wasserstoffbehandlung bzw. einer nachträglichen Temperung auf die elektrische Qualität von Testsolarzellen dargestellt werden. Als Testsolarzellenmaterial dienen monokristalline Epitaxieschichten aus der ionenassistierten Deposition sowie polykristalline, auf laserkristallisierten Saatschichten epitaktisch abgeschiedene Schichten mit kristallinem oder Heteroemitter.

Als Maß für den Erfolg der Passivierung eignet sich die Messung der Leerlaufspannung von Testsolarzellen, da diese besonders empfindlich von Rekombination an Störstellen in der Raumladungszone abhängt. Abbildung 6 zeigt die Abhängigkeit der Leerlaufspannung  $V_{oc}$  von der Dauer der Wasserstoffbehandlung von monokristallinen Schichten: Die Leerlaufspannung sättigt bereits bei Behandlungsdauern von 30 Minuten.



**Abbildung 6:** Entwicklung der Leerlaufspannung von monokristallinen Testsolarzellen mit zunehmender Zeit der Wasserstoffpassivierung im Mikrowellenplasma. Bereits nach 30 Minuten wird eine Sättigung der Leerlaufspannung erreicht.

Wie in Abbildung 7 erkennbar ist, wird für eine optimale Passivierung von polykristallinen Dünnschichtsolarzellen hingegen eine deutlich längere Behandlungsdauer von über 100 Minuten benötigt: Korngrenzen in Si verhalten sich wie Senken für Wasserstoff. Daher ist die Diffusionskonstante von Wasserstoff an den Korngrenzen niedriger als im Volumenmaterial und es wird eine längere Zeit benötigt, um eine vollständige Absättigung der Störstellen zu erzielen.



**Abbildung 7:** Entwicklung der Leerlaufspannung von polykristallinen Dünnschicht-Testsolarzellen mit zunehmender Zeit der Wasserstoffpassivierung im Mikrowellenplasma

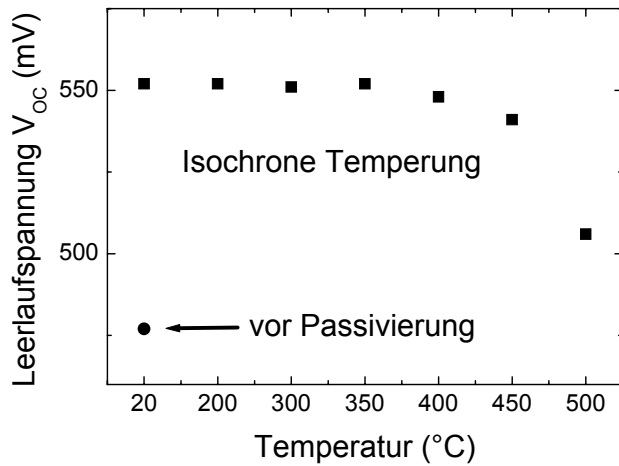
Wird bei monokristallinen Zellen nur ein relativer Anstieg der Leerlaufspannung von ca. 12 % beobachtet, so liegt der relative Passivierungserfolg bei polykristallinen Dünnschicht-Solarzellen bei nahezu 100 %, wenngleich auf deutlich niedrigem Niveau. Zusätzlich steigt auch der Kurzschlussstrom nach Passivierung deutlich an, so dass eine effektive Steigerung des Wirkungsgrads durch die Wasserstoffbehandlung möglich ist (siehe auch Tabelle 3).

Tabelle 3 vergleicht den Einfluss der Wasserstoffpassivierung auf polykristalline Dünnschicht-Solarzellen mit Heteroemitter bzw. epitaktisch abgeschiedenem, kristallinem Emitter. Heteroemitter-Solarzellen zeigen nach der Wasserstoffbehandlung eine höhere Kurzschlussstromdichte, jedoch eine verringerte Leerlaufspannung, so dass sich der Wirkungsgrad  $\eta$  nicht wesentlich erhöht. Die höhere Stromausbeute lässt sich auf eine Erhöhung der Minoritätsträgerdiffusionslänge  $L$  durch Passivierung elektrisch aktiver Defekte zurückführen. Die Degradation der Leerlaufspannung  $V_{oc}$  ist möglicherweise durch den Einfluss der Wasserstoffpassivierung auf die Grenzfläche zwischen Epitaxieschicht und Heteroemitter bedingt, der erst nach der H-Passivierung abgeschieden wird. Ein Ätzangriff des Wasserstoffs auf diese Grenzfläche oder eine Kontamination während des Gasphasenprozesses können die Rekombination an der Grenzfläche erhöhen. Dagegen zeigt Tabelle 3, dass Solarzellen mit epitaktisch abgeschiedenem Emitter deutlich von der H-Passivierung profitieren: Sowohl Leerlaufspannung als auch Kurzschlussstromdichte steigen nach der Passivierung deutlich an, so dass sich der Solarzellenwirkungsgrad vervierfacht. Da bei diesem Solarzellentyp die Emitterherstellung vor der H-Passivierung erfolgt, ist eine Verunreinigung oder ein Ätzangriff des Wasserstoffs auf die Grenzfläche zwischen Basis und Emitter auszuschließen.

**Tabelle 3:** Typische Solarzellendaten von polykristallinen Si-Dünnschicht-Solarzellen mit Heteroemitter bzw. epitaktisch abgeschiedenem, kristallinem Emitter mit und ohne Wasserstoffpassivierung. Der direkte Vergleich der Eigenschaften einer Solarzelle mit Heteroemitter vor und nach der H-Passivierung ist im Gegensatz zur Solarzelle mit kristallinem Emitter aufgrund des Herstellungsprozesses nicht möglich, da die H-Passivierung vor der Deposition des Heteroemitters erfolgt. Es sind daher die Daten zweier Heteroemitter-Solarzellen dargestellt. Grau hinterlegte Bereiche: Gleiche Proben wie in Tabelle 10.

	$V_{oc}$ (mV)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$FF$	$\eta$ (%)
Heteroemitter, unpassiviert	381	1,6	0,322	0,2
Heteroemitter, H-passiviert	248	3,0	0,491	0,4
krist. Emitter, unpassiviert	120	4,2	0,302	0,2
krist. Emitter, H-passiviert	198	10,6	0,374	0,8

Um die thermische Belastbarkeit der Zellen für weitere Prozessschritte nach der Passivierung, etwa einer Siliciumnitridabscheidung, zu überprüfen, haben wir passivierte, monokristalline Testsolarzellen isochron (30 Minuten) einer Temperaturbehandlung in Stickstoffatmosphäre unterzogen. Eine Ausdiffusion von Wasserstoff beobachten wir indirekt durch die Abnahme der Leerlaufspannung  $V_{oc}$  für Temperaturen oberhalb von 350 °C (siehe Abbildung 8).



**Abbildung 8:** Nach einer Wasserstoffpassivierung erfolgt bei Temperaturen über 350°C eine Ausdiffusion des Wasserstoffs, wie an der abnehmenden Leerlaufspannung von Testsolarzellen beobachtet werden kann. Temperung in Stickstoffatmosphäre, isochron 30 Minuten.

## 2. Schichtherstellung unter 400°C

### 2.1. Deposition dünner nanokristalliner Siliciumschichten mittels thermokatalytischer Abscheidung (hot-wire CVD) und Gasphasenabscheidung bei erhöhter Anregungsfrequenz (VHF-PECVD)

Im Rahmen dieses Projektes wurde eine bestehende Cluster-Tool-Depositionsanlage der Firma MVSystems (Golden, CO, USA) um eine Depositionskammer zur Abscheidung von hot-wire CVD Dünnschichten erweitert. Tabelle 4 listet die wichtigsten Parameter dieser Depositionskammer auf.

*Tabelle 4: Charakterische Eigenschaften der neuinstallierten Kammer für hot-wire CVD*

max. Substratgröße	15,2 cm × 15,2 cm
max. Substrattemperatur $T_S$	550 °C
Basisdruck bei $T_S = 300^\circ\text{C}$	$1 \times 10^{-8}$ mbar
Probentransfer	automatisch mittels Transferarm
Anzahl der Drähte	max. 14 parallel angeordnete, im Normalbetrieb bisher 3
Drahtmaterialien	wahlweise Tantal oder eine graphitähnliche Verbindung
erreichte Drahtlebensdauer	bisher ~ 60 h Depositionszeit (Tantal)
erzielbare Wachstumsraten	bisher max. 15 Å/s
Gasinstallation	$\text{H}_2$ , $\text{SiH}_4$ , $\text{H}_2\text{B}_6$ , $\text{PH}_3$ , $\text{GeH}_4$ , $\text{CH}_4$

Neben den bisher verwendeten Drähten aus Tantal (Ta) [6] wurde für die Abscheidung ein neuer, aus Graphit bestehender Drahttyp der Firma MVSystems Inc. verwendet. Dieser neue Drahttyp ist mit einem Durchmesser von 1.5 mm deutlich dicker als die bisher verwendeten Ta- und Wolfram (W)-Drähte. Durch die größere Dicke und die dadurch bedingte Steifheit der Drähte hängen die Graphit-Drähte während der Deposition nicht durch. Somit bleibt der während der Deposition der Abstand Draht-Substrat konstant und die Reproduzierbarkeit der Abscheidung wird dadurch verbessert.

Ein weiterer Vorteil der Graphit-Drähte ist ihre hohe Lebensdauer. Der Hersteller verspricht Lebensdauern von mindestens 100 Depositionsstunden. Dies konnte eingehalten und auch größere Depositionsserien ohne Austausch der Drähte hergestellt werden. Dies ist ein weiterer Aspekt zur Steigerung der Reproduzierbarkeit der Schichtherstellung.



Um einen guten Überblick über den Parameterraum für die Abscheidung von nanokristallinem Silicium (nc-Si) mit dem neuen Drahttyp zu bekommen, haben wir mittels programmierter Versuchsplanung die vier Depositionsparameter Drahttemperatur  $T_F$ , Logarithmus des Depositionsdruckes  $p$ , Wasserstoffverdünnung  $r_H=[H_2]/[SiH_4]$  und Substrattemperatur  $T_S$  variiert [7]. Tabelle 5 zeigt den verwendeten Parameterraum der vier Versuchsvariablen.

Die Depositionsserie enthält insgesamt 18 Schichten, davon gehören acht Schichten zu einem fraktionellen faktoriellen Versuchsplan  $2^{4+1}$  (Stufenwerte  $\pm 1; \pm 1; \pm 1; \pm 1$ ), weitere acht Schichten bilden die „Stern“-Depositionsbedingungen (Stufenwerte  $\pm \sqrt{2}; 0; 0; 0$ ) sowie zwei Proben entstammen den Bedingungen des Zentralpunktes (Stufenwerte  $0; 0; 0; 0$ ). Die Beschreibung der Abhängigkeit der Depositionsparameter von der Zielgröße wird mit Hilfe eines Polynoms 2. Ordnung durchgeführt,

$$y = \beta_o + \sum_{i=1}^4 \beta_i x_i + \sum_{i,j=1, i \leq j}^4 \beta_{ij} x_i x_j \quad (1)$$

wobei  $x_i$  die Stufenwerte,  $y$  die Zielgröße und  $\beta_i$  die Regressionskoeffizienten sind.

*Tabelle 5: Zuordnung der Depositionsparameter Drahttemperatur  $T_F$ , Depositionsdruck  $p$ , Wasserstoffverdünnung  $r_H$ , und Substrattemperatur  $T_S$  zu den Stufenwerten des Versuchsplans.*

Stufenwert	$T_F$ (°C)	$p$ (μbar)	$r_H$	$T_S$ (°C)
$-\sqrt{2}$	1445	19	18.1	149
-1	1490	33	20.0	200
0	1600	133	26.7	325
+1	1710	533	40.0	450
$+\sqrt{2}$	1755	921	50.3	501

Abbildung 9 zeigt den Einfluss der Depositionsparameter auf die Wachstumsrate  $G$ . Die Wachstumsraten liegen mit max. 5 Å/s für hot-wire CVD relativ niedrig und bedürfen einer weiteren Optimierung, damit das Ziel einer wirtschaftlichen Konkurrenzfähigkeit zu a-SiGe:H Bottom-Zellen erreicht werden kann. Eine Möglichkeit zur Steigerung der Wachstumsrate liegt darin, die Zahl der parallelen Drähte (bisher 3 Stück) zu steigern. Dies ist möglich, da die Drahtalterung ist für maximal 14 Drähte ausgelegt.

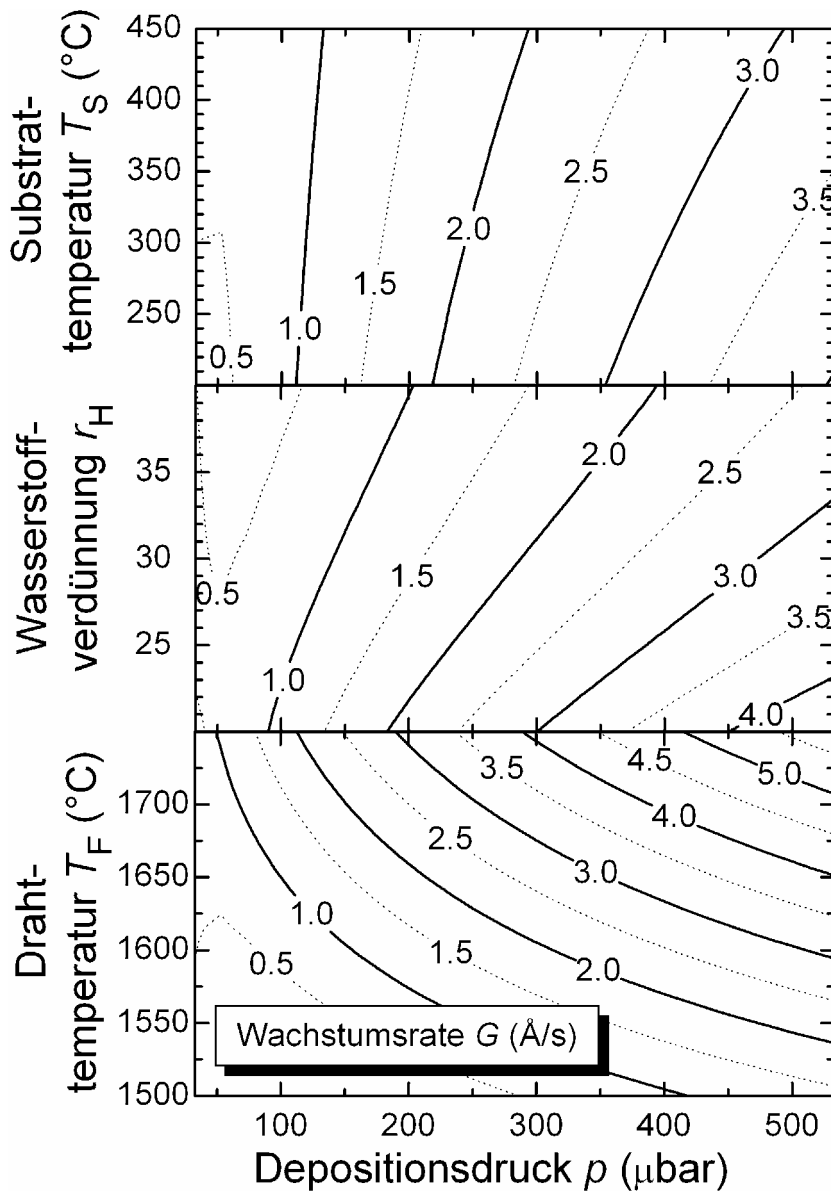


Abbildung 9 : Wachstumsrate in Abhängigkeit vom Depositionsdruck  $p$ , der Drahttemperatur  $T_F$ , der Wasserstoffverdünnung  $r_H$  und der Substrattemperatur  $T_S$ . Dargestellt sind jeweils Querschnitte durch den Parameterraum.

In Abbildung 10 ist für die Parameter Drahttemperatur  $T_F$  und Wasserstoffverdünnung  $r_H$  der Teilraum im Parameterraum dargestellt, in dem die Proben nanokristallines Wachstum bei Verwendung der Drahttypen Wolfram (W), Tantal (Ta) und Graphit aufweisen. Deutlich erkennbar ist, dass die Wasserstoffverdünnung zur Erzielung von nanokristallinem Wachstum bei Ta-Drähten höher eingestellt werden muss als bei W-Drähten, bei Graphit-Drähten wiederum höher als bei Ta-Drähten. Dieses Verhalten begründet auch die unterschiedlichen Wachstumsraten von nc-Si, die bei den W-Drähten am höchsten, gefolgt von den Ta-Drähten, während die mit den Graphit-Drähten hergestellten Schichten die kleinsten Wachstumsraten aufweisen.

Dieses Ergebnis ist eine weitere Bestätigung für die These, nach der es sich bei der Abscheidung um einen thermo-katalytischen Effekt handelt. Denn bei einem rein thermischen Effekt sollten die Dissoziationsraten der Ausgangsgase  $\text{SiH}_4$  und  $\text{H}_2$  an den heißen Drähten sowie die chemischen Reaktionen in der Depositionskammer unabhängig vom Drahttyp sein. Damit müsste die Region nanokristallinen Wachstums auch bei Auftragung im Parameterraum Wasserstoffverdünnung  $r_{\text{H}}$  gegen Drahttemperatur  $T_{\text{F}}$  unabhängig vom Drahttyp sein.

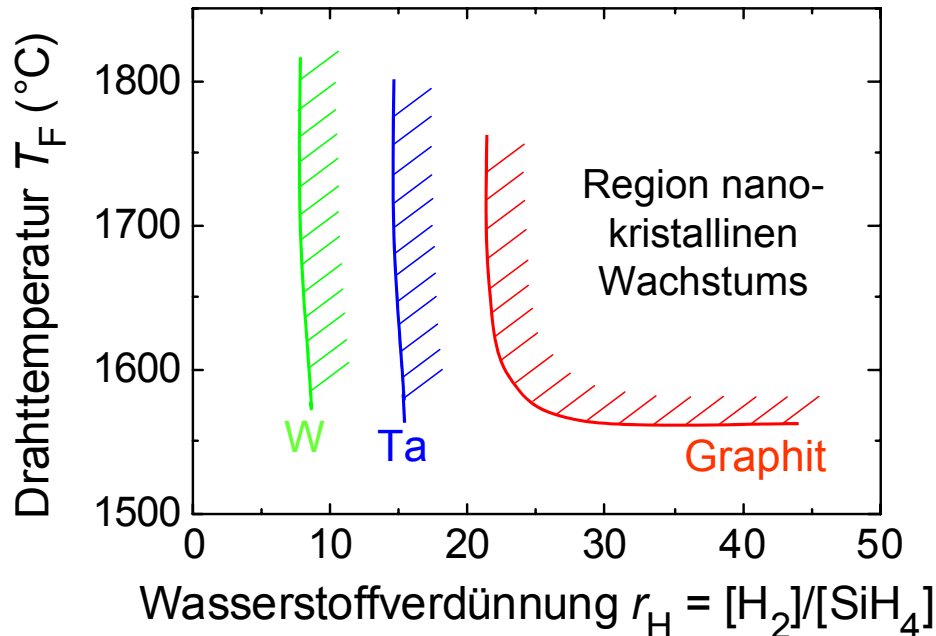


Abbildung 10: Region nanokristallinen Wachstums in Abhängigkeit von den Präparationsparametern Drahttemperatur und Wasserstoffverdünnung für die Drahttypen Wolfram (W), Tantal (Ta) und Graphit-Drähte.

## 2.2. Untersuchung der thermokatalytischen Abscheidung hinsichtlich metallischer Verunreinigungen, Homogenität, Reaktionspfaden etc.

### a) metallische Verunreinigung

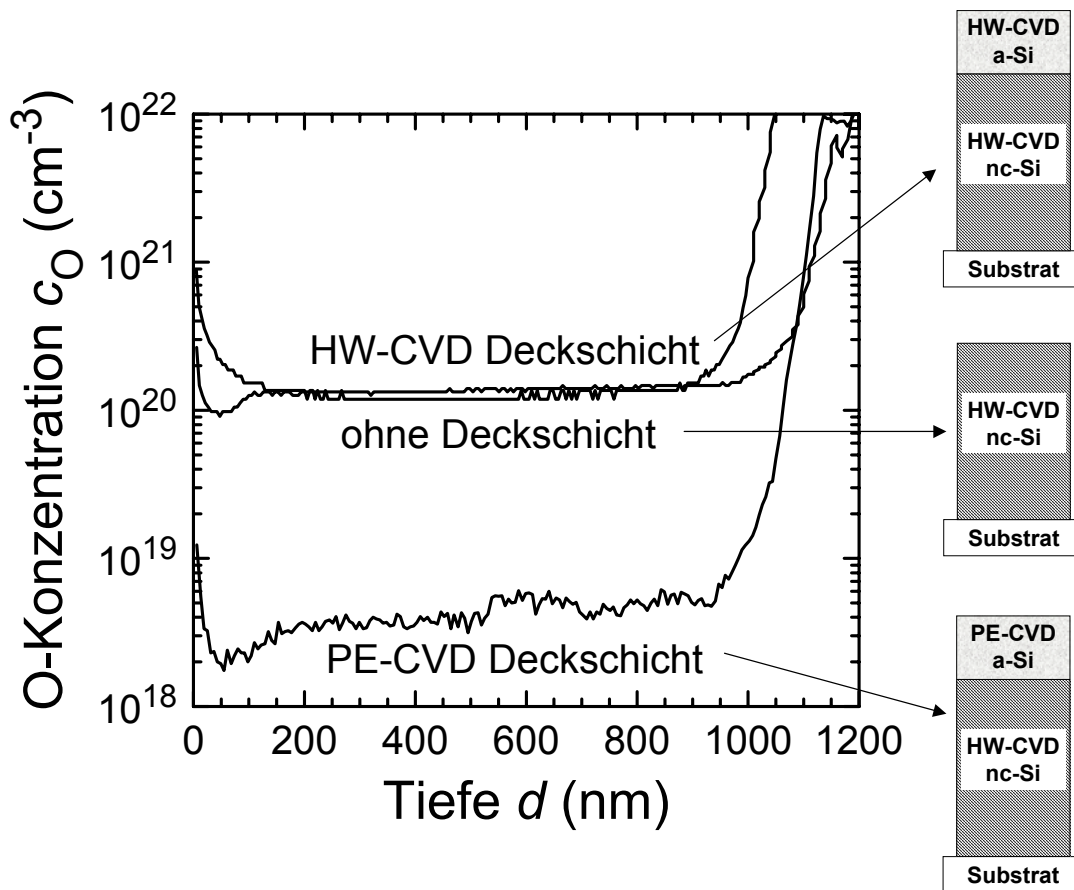
Eine wichtige Fragestellung bei der Entwicklung von hot-wire CVD ist die Untersuchung, ob das Drahtmaterial zu einer Verunreinigung der Schichten beiträgt. Arbeiten mit Hilfe von SIMS-Messungen zeigen, dass erst bei sehr hohen Substrattemperaturen von  $T_{\text{S}} > 2000^\circ\text{C}$  Wolfram in den Schichten nachgewiesen werden kann. Die Nachweisgrenze von Wolfram liegt bei ungefähr  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , so dass bei typischen Substrattemperaturen hergestellte Schichten nur sehr geringe Wolfram-Konzentrationen aufweisen.

Um eine entsprechende Aussage für mit Tantal-Drähten hergestellte Schichten treffen zu können, wurde bei den SIMS-Untersuchungen der mit Ta-Drähten hergestellten Schichten auch die Ta-Konzentration bestimmt. Selbst die Schichten mit der höchsten verwendeten Substrattemperatur ( $T_{\text{S}} = 1850^\circ\text{C}$ ) besitzen eine Ta-Konzentration, die niedriger als die Nachweisgrenze

liegt. Diese liegt bei ungefähr  $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . Damit ist also gewährleistet, dass bei Verwendung einer Substrattemperatur im Bereich von  $T_S = 1600$  bis  $1800^\circ\text{C}$  metallische Verunreinigungen die Schichtqualität nicht beeinflussen.

#### b) Sauerstoff

Um der Frage nachzugehen, ob die relativ hohen Sauerstoffgehalte der nanokristallinen hot-wire Schichten schon während der Deposition eingebaut werden, oder ob diese Verunreinigungen erst nach der Abscheidung durch Diffusion in die Schichten gelangen, wurden verschiedene intrinsische nanokristalline Schichten aus hw-CVD mit und ohne Deckschichten hergestellt und auf ihre atomare Zusammensetzung untersucht. Die Deckschichten bestehen aus amorphen Silicium, das entweder in der hot-wire Kammer oder in der PE-CVD i-Kammer derselben Cluster-Tool-Anlage hergestellt wurde. Somit ist gewährleistet, dass die Probe zwischen der Herstellung der nanokristallinen Schicht und der Deckschicht nicht in Kontakt mit der Umgebungsluft gerät. Nach der Deposition kommen die Proben nur in den circa 15 Minuten mit der Umgebungsluft in Berührung, die zwischen dem Ausbau der Proben aus der Depositionsanlage, dem Zuschneiden und dem Einbau in die Sims-Messapparatur vergehen. **Abbildung 11** zeigt die Tiefenprofile der Sauerstoffkonzentration.



**Abbildung 11:** Sauerstoff-Tiefenprofile aus SIMS-Messungen einer Referenzprobe aus nc-Si, einer Probe mit zusätzlicher amorpher Deckschicht aus PE-CVD und einer Probe mit einer Deckschicht aus HW-CVD.

Bei der Probe ohne Deckschicht beträgt die Sauerstoff-Konzentration ungefähr 0.1 %, die Kohlenstoff-Konzentration ungefähr 4 %. In der Probe mit einer 100 nm dicken amorphen Deckschicht aus hw-CVD bewegen sich die O- und C-Konzentrationen innerhalb der nanokristallinen Schicht in derselben Größenordnung wie in der Referenzprobe ohne Deckschicht. Auch eine mit 300 nm deutlich dickere Deckschicht ändert nicht die Konzentration von Sauerstoff und Kohlenstoff in der nanokristallinen Schicht. Wenn jedoch die Deckschicht aus einer 100 nm dicken amorphen PE-CVD Schicht besteht, verringert sich die O-Konzentration in der nanokristallinen Schicht auf 0.01 %, die C-Konzentration auf 0.6 bis 1 %. Letztere weist ein deutliches Diffusionsprofil in die Tiefe der Schicht auf.

Die Tatsache der deutlich geringeren C- und O- Konzentrationen bei der Probe mit der amorphen PE-CVD Deckschicht deutet darauf hin, dass der größte Teil der Verunreinigungen erst nach der Deposition in die Schicht gelangt. Eine 100 nm dicke amorphe PE-CVD Schicht stellt hierfür eine gute Diffusionsbarriere dar.

Bei der Probe ohne Deckschicht beträgt die Sauerstoff-Konzentration ungefähr  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Eine 100 nm dicke amorphe Deckschicht aus HW-CVD ändert die Konzentration an Sauerstoff in der nanokristallinen Schicht nicht. Lediglich die amorphe Deckschicht weist eine geringere

Sauerstoffkonzentration als der Rest der Schicht auf. Auch eine Änderung der Deckschichtdicke auf 300 nm ändert den Gehalt an Sauerstoff in der nanokristallinen Schicht nicht (ohne Abbildung). Wenn jedoch die Deckschicht aus einer 100 nm dicken amorphen PE-CVD Schicht besteht, verringert sich die O-Konzentration in der nanokristallinen Schicht auf  $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Die Tatsache der deutlich geringeren Sauerstoff-Konzentration bei der Probe mit der amorphen PE-CVD Deckschicht deutet darauf hin, dass der größte Teil der Verunreinigungen erst nach der Deposition in die Schicht gelangt. Eine 100 nm dicke amorphe PE-CVD Schicht stellt hierfür eine gute Diffusionsbarriere dar.

### **2.3. Verbesserung der elektronischen Qualität intrinsischer und dotierter Filme**

Bei Verwendung der neuartigen Graphit-Drähte konnte die elektronische Qualität der hergestellten Schichten aufgrund der ausschließlichen  $\langle 110 \rangle$ -Orientierung der Kristallite erheblich verbessert werden. Nähere Details dazu sind in Abschnitt 3.3 beschrieben.

### **2.4. Studien zur großflächigen hot-wire Deposition**

Bei der Optimierung der Schichteigenschaften des nanokristallinen Siliciums stellte sich heraus, dass dichte Filme mit guten und stabilen elektronischen Eigenschaften nur bei vergleichsweise niedrigen Abscheideraten erzielt werden können. Damit entfällt das Hauptargument für den Einsatz der hot-wire Abscheidung in der Herstellung mikromorpher Dünnschichtsolarzellen, welches darin besteht, wesentlich höhere Depositionsraten als plasmagestützte Verfahren zu ermöglichen. Hier muß allerdings sorgfältig unterschieden werden zwischen der hot-wire Abscheidung amorpher Filme, für die sehr wohl Depositionsraten bis 600 nm/min erreicht werden, und der Herstellung nanokristalliner Filme bei etwa hundertfach niedrigeren Raten.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde die hot-wire Abscheidung im letzten Jahr der Projektlaufzeit nur noch mit wenig Aufwand verfolgt, und die Ressourcen zugunsten der vielversprechenden Aktivitäten gemäß Kap. 6 verschoben.

Zudem konnte im Rahmen des Vorhabens 032 9814 und mit erheblichen Eigenmitteln des Forschungszentrums Jülich (FZJ) am dortigen Institut für Photovoltaik (IPV) eine Apparatur zur großflächigen hot-wire Abscheidung aufgebaut werden. Die direkte Umsetzung von Ergebnissen der hot-wire Abscheidung in mikromorphe Solarzellen ist wegen der umfangreichen Erfahrung des FZJ-IPV mit plasmagestützten Verfahren deutlich einfacher als am ipe, so daß auch diese Entwicklung für eine Schwerpunktverlagerung zugunsten der QMS-Transfertechnik sprach, um Doppelarbeit zu vermeiden. Erfreulicherweise konnten Erfahrungen dieses Vorhabens durch den Transfer eines Mitarbeiters auch direkt in die Arbeiten am FZJ-IPV einfließen.

### 3. Charakterisierung der Schichteigenschaften

#### 3.1. Analyse der strukturellen Eigenschaften wie Korngröße, kristalliner Volumenanteil, Kristalldefekte, Wasserstoffgehalt usw.

##### Teil A: Nanokristallines Silicium

Um gutes Schichtmaterial für die Herstellung von Solarzellen aus hot-wire nanokristallinem Silicium zu erhalten, müssen die einzelnen Schichten strukturell untersucht werden. Dies geschieht mit Hilfe folgender Meßmethoden:

Durch die Aufnahme eines Raman-Spektrums besteht die Möglichkeit, die kristallinen und amorphen Anteile in der Schicht zu bestimmen. Die Photolumineszenz-Spektroskopie (PL) ermöglicht eine Untersuchung der opto-elektronischen Eigenschaften der hergestellten Schichten. Mit Hilfe der Röntgenbeugung (XRD) kann die Vorzugsrichtung der Kristallite sowie deren Größe bestimmt werden.

##### a) Röntgenbeugung (XRD)

Mit Hilfe der Röntgenbeugung kann die Vorzugsrichtung (Textur) des Kristallitwachstum bestimmt werden. In der Literatur weisen die nanokristallinen Schichten, die zu Solarzellen mit hohen Wirkungsgraden führen, eine  $\langle 110 \rangle$ -Vorzugsrichtung auf. Es ist bekannt, dass die zwischen zwei  $\langle 110 \rangle$ -gerichteten Kristalliten elektrisch inaktiv sind, da dabei ein Wachstum ohne gebrochene Bindungen möglich ist. Durch den Einfluss von Verunreinigungen (z.B. Sauerstoff) können jedoch diese Korngrenzen auch aktiviert werden und Rekombinationszentren bilden.

Abbildung 12 zeigt den Vergleich von Röntgenbeugungsmessungen an einer mit Ta-Drähten und einer mit MVS-Drähten hergestellten Probe. Die Messungen wurden in Bragg-Brentano Messanordnung durchgeführt, bei der im Gegensatz zur Gracing-Incidence Messanordnung eine quantitative Aussage über die Vorzugsrichtung gemacht werden kann. Während bei den mit den Ta-Drähten hergestellten Schichten alle XRD-Spektren eine je nach Depositionsbedingung mehr oder wenig deutlich ausgeprägte Gleichverteilung der  $\langle 111 \rangle$ - und  $\langle 110 \rangle$ -Orientierung aufweisen, sind in den mit den MVS-Drähten hergestellten Schichten nur Reflektionen an  $\langle 110 \rangle$ -Ebenen erkennbar. Der  $\{220\}$ -Peak der MVS-Draht-Proben ist zu größeren Winkel verschoben. Die größere Bindungslänge des Gitters dieser Proben, hervorgerufen durch die C-Konzentration im Promillebereich, erklärt diese Verschiebung zu größeren Winkeln.

Die durchschnittliche Kristallitgröße (berechnet nach der Scherrer-Formel), die bei Verwendung von Ta-Drähten zwischen 15 und 30 nm beträgt, liegt mit den MVS-Drähten in der Region von 40 bis 55 nm.

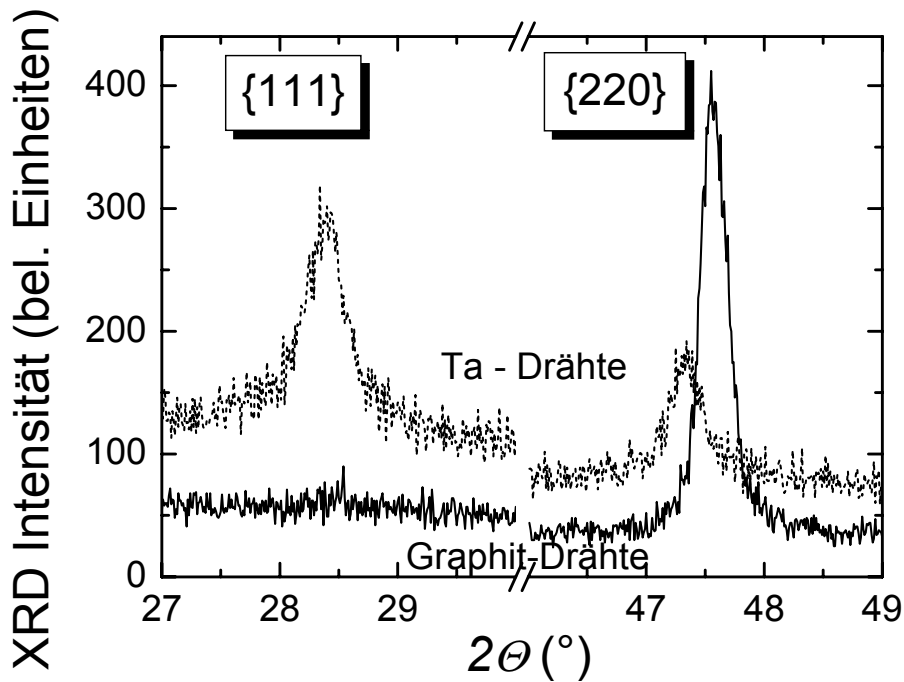


Abbildung 12: Röntgen-Spektrum von nanokristallinem Silicium aus hot-wire CVD mittels MVS-Drähten (durchgezogene Linie) bzw. Ta-Drähten (gestrichelte Linie). Alle Proben, die mit MVS-Drähten hergestellt wurden, weisen eine Textur in  $\langle 110 \rangle$ -Richtung auf.

#### b) Raman-Spektroskopie

Abbildung 13 veranschaulicht den transversal-optischen (TO) Raman-Peak einer mit Graphit-Drähten und einer mit Ta-Drähten hergestellten Probe. Bei beiden Proben ist das Maximum gegenüber der Lage dieses Peaks im einkristallinen Silicium aufgrund von mechanischem Stress und der endlichen Kristallitgröße zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Dieser Effekt ist jedoch infolge der  $\langle 110 \rangle$ -Textur und der größeren Kristallitgröße bei sämtlichen mit Graphit-Drähten hergestellten Proben geringer.



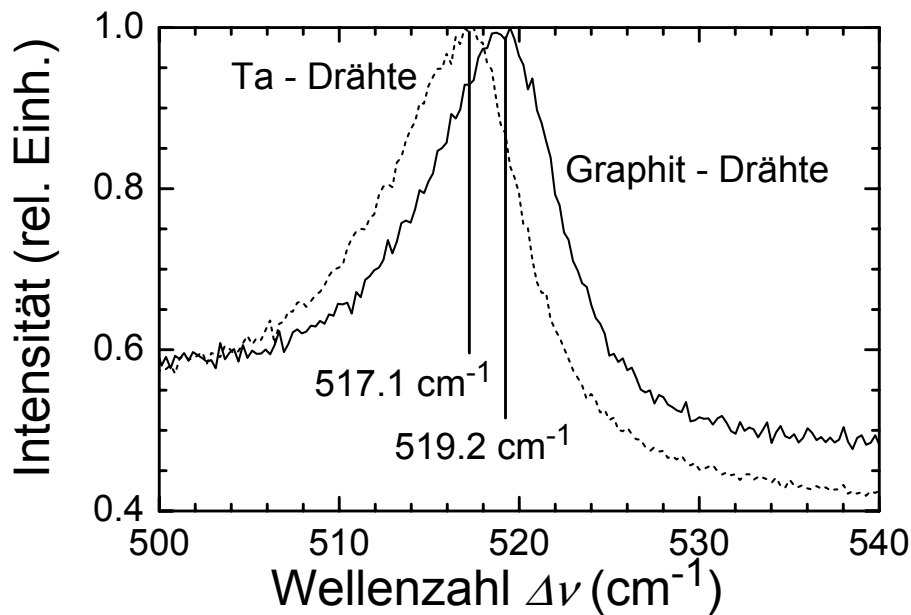


Abbildung 13: Die Peak-Position des transversal-optischen Ramanpeaks ist relativ zu einkristallinem Silizium zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Dieser Effekt ist durch Korngrößeneffekte und mechanischen Streß begründet. Da durch die  $\langle 110 \rangle$ -Textur und die größere Kristallitgröße der mit MVS-Drähten hergestellten Probe (durchgezogene Linie) ist die Verschiebung weniger stark ausgeprägt als bei den mit Ta-Drähten hergestellten Proben (gestrichelte Linie).

### c) Photolumineszenz-Spektroskopie

Die Photolumineszenzspektren von nanokristallinem Silicium zeigen im Allgemeinen drei Peaks bei den Energien von 0.72 eV, 0.95 eV und 1.3 eV. Der Peak bei 1.3 eV rührt von Übergängen innerhalb der amorphen Phase her, der Peak bei 0.72 eV entsteht durch Rekombinationen an Defekten. Die Herkunft des Peaks bei 0.95 eV war bisher in der Literatur noch nicht eindeutig geklärt. Im Rahmen dieses Projektes konnte jedoch gezeigt werden, dass dieser Peak analog zu der Photolumineszenz von amorphem Silicium bei 1.3 eV durch strahlende Rekombination zwischen Bandausläuferzuständen entsteht.

Der Lumineszenzpeak von nc-Si bei 0.95 eV weist folgende Eigenschaften auf:

- Der Peak besitzt mit einer steilen hochenergetischen und flachen niederenergetischen Flanke dieselbe Form wie andere, die durch strahlende Rekombination zwischen Bandausläuferzuständen verursacht werden (z.B. im amorphen Silicium).
- Die aus der Modellierung der Messdaten resultierenden Werte der Zustandsdichte  $n$  und Steigung  $\square L$  der Bandausläufer liegen mit  $n \approx 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  und  $\square L \approx (60 \text{ meV})^{-1}$  innerhalb sinnvoller Größen für das Material nc-Si.

- Bei steigender Anregungsintensität wächst die PL-Intensität sublinear. Außerdem wandert der Peak zu höheren Energien.
- Bei steigender Messtemperatur sinkt die PL-Intensität und eine Rotverschiebung des Peaks tritt auf.
- Anregung durch das Substrat führt zu einer Verringerung der Intensität des kristallinen Peaks und zu einer Steigerung der Intensität des amorphen Peaks.
- Ein Anstieg des Präparationsdrucks  $p$  während der Deposition führt zu einem Anstieg der PL-Intensität und zu einer Blauverschiebung des kristallinen Peaks.
- Bei steigender Substrattemperatur  $T_F$  nimmt die Intensität des kristallinen PL-Peaks zu, die Zustandsdichte der Band-Tails hingegen ab.
- Eine steigende Drahttemperatur  $T_F$  führt zu einer Rotverschiebung und einer Abnahme der Intensität des kristallinen Peaks.
- Schichten mit Korngrenzen ohne gebrochene Bindungen (d.h. Schichten mit ausschließlicher  $\langle 110 \rangle$ -Orientierung der Körner) zeigen keine PL-Peak bei 0.95 eV.

Alle diese Beobachtungen lassen sich mit der These vereinbaren, dass die Rekombination an den exponentiell in die Bandlücke hineinragenden Bandausläuferzuständen die Ursache für das Auftreten des Photolumineszenzpeaks bei 0.95 eV ist. Andere in der Literatur diskutierte Ursachen für diesen Peak, wie z.B. die These, dass Sauerstoff-induzierte Defekte der Grund für die Photolumineszenz seien, können nur einige dieser Beobachtungen erklären, stehen aber im Widerspruch zu mehreren anderen dieser experimentellen Ergebnisse.

Abbildung 14 zeigt, dass im Gegensatz zu der Ta-Draht-Probe die aus den MVS-Drähten hergestellte Probe keinen signifikanten Band-Tail-Peak aufweist. Dieses Verhalten steht in Übereinstimmung mit der Tatsache, dass diese Proben eine  $\langle 110 \rangle$ -Textur aufweisen.

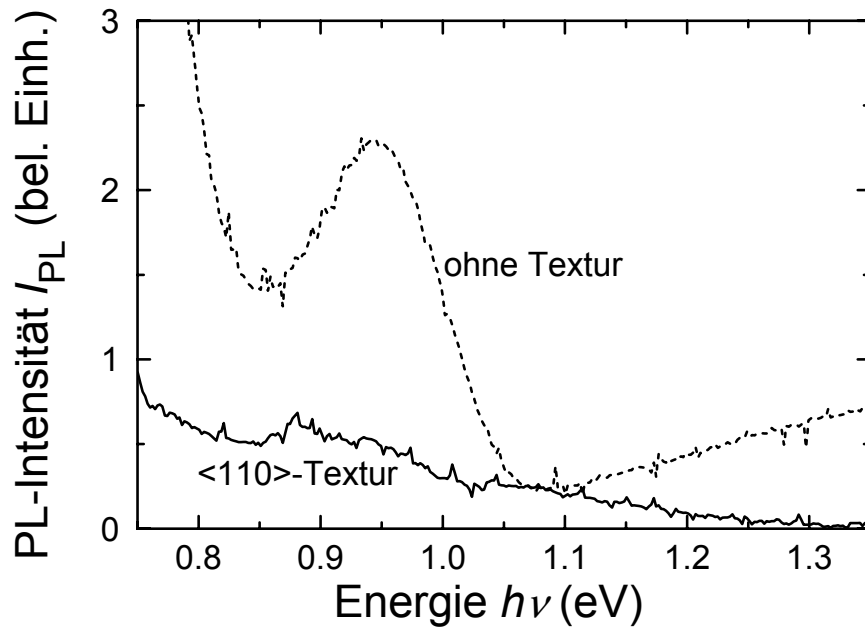


Abbildung 14: Untexturierte Schichten bzw. Schichten mit  $\langle 111 \rangle$ -Vorzugsorientierung weisen den kristallinen Peak bei 0.95 eV auf. Dieser Peak fehlt jedoch bei Schichten mit reiner  $\langle 110 \rangle$ -Textur, da die Korngrenzen keine gebrochenen oder verspannten Bindungen aufweisen und sich damit keine Bandausläufer bilden.

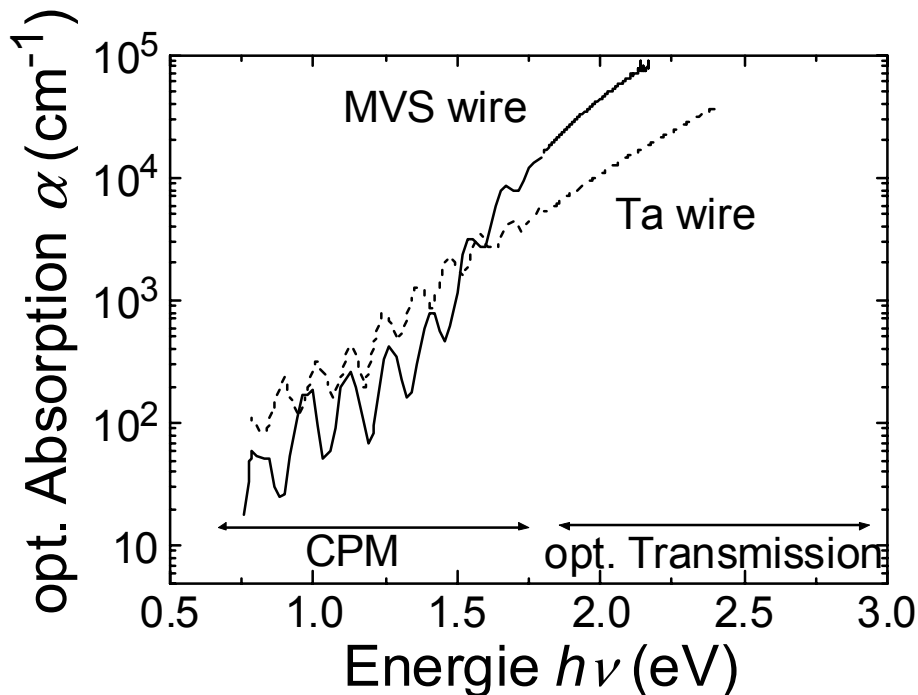


Abbildung 15: Vergleich der optischen Absorptionsspektren von *nc*-Si aus hot-wire CVD mittels MVS-Drähten (durchgezogene Linie) und Ta-Drähten (gepunktete Linie). Die Messergebnisse für Energien kleiner als 1.8 eV sind durch CPM-Messungen (Constant Photocurrent Measurement) gewonnen. Die der optischen Transmission für Energien größer als 1.8 eV dienen dazu, die absolute Größe der Transmission zu bestimmen.

## **Teil B: Silicium-Epitaxieschichten, laserkristallisierte Siliciumschichten sowie quasi-monokristalline Siliciumschichten**

### **a) Silicium-Epitaxieschichten**

#### *Epitaxie auf einkristallinen Testsubstraten*

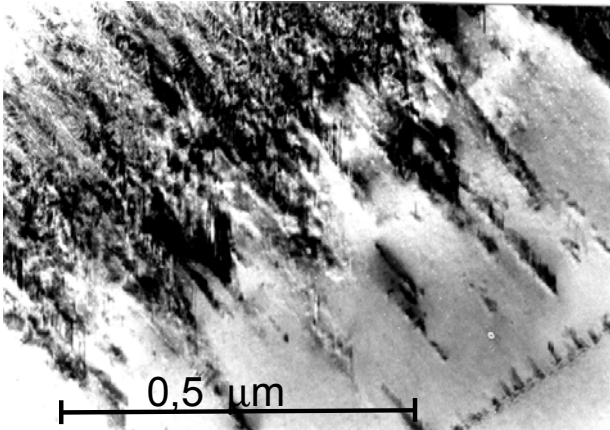
Im Laufe des Projekts konnten die Epitaxieschichten, die mittels ionenassistierter Deposition (IAD) auf monokristallinen (100)-orientierten Substraten abgeschieden wurden stetig verbessert werden. Schichten die auf 4"-Wafern ohne jegliche ex-situ Vorbehandlung bei Temperaturen größer 460°C abgeschieden wurden zeigen keine Defekte oder Grenzflächen in der Durchstrahlungselektronenmikroskopie (TEM). Mit wenigen Ausnahmen haben solche Schichten Versetzungsdichten kleiner  $10^3 \text{ cm}^{-2}$  und Stapelfehlerdichten kleiner  $10^2 \text{ cm}^{-2}$ , was die hohe strukturelle Qualität der Epitaxie unterstreicht. Der verwendete Elektronenstrahlverdampfer ermöglicht sehr hohe Abscheideraten von bis zu  $0.8 \mu\text{m}/\text{min}$ , die eine Prozessierung von mehr als  $20 \mu\text{m}$  dicken Schichten in vertretbarer Zeit, auch bei niedriger Substrattemperatur ermöglicht.

Für Depositionstemperaturen unterhalb von  $460 \text{ }^\circ\text{C}$  konnten wir das Phänomen der limitierten epitaktischen Schichtdicke beobachten. Hierbei kommt es, je nach Substrattemperatur, Orientierung des Substrates und Abscheiderate zu einem Abbruch des epitaktischen Wachstums und es erfolgt der Übergang zu amorphen oder nanokristallinem Wachstum (die Dicke dieser maximalen Schicht wird im folgenden als epitaktische Schichtdicke bezeichnet).

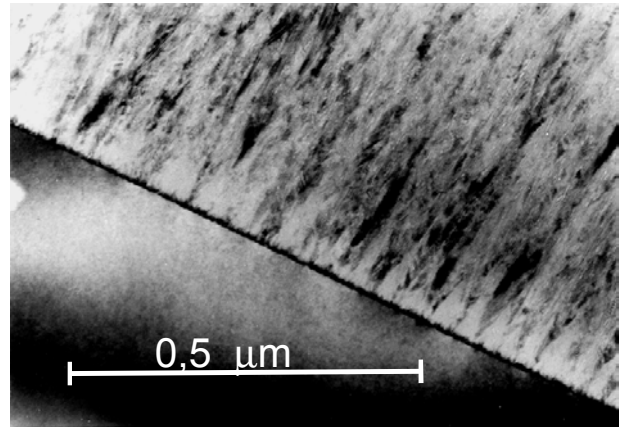
Untersucht wurden IAD-Schichten, die auf (001)-orientierten, einkristallinen Si-Substraten bei unterschiedlichen Depositionstemperaturen unter sonst identischen Bedingungen abgeschieden wurden. In dem untersuchten Temperaturbereich von  $185 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $355 \text{ }^\circ\text{C}$  findet man generell, dass bei Erreichen der epitaktischen Schichtdicke eine hochdefektreiche Schicht folgt, die im wesentlichen Stapelfehler aufweist. Danach erfolgt der Umschlag in polykristallines Wachstum (siehe Abbildung 16). Dieser Effekt ist aus der Molekularstrahlepitaxie bereits bekannt [8], und auf eine zunehmende Rauigkeit der Oberfläche zurückzuführen. Die epitaktische Schichtdicke ist thermisch aktiviert. Aus der Temperaturabhängigkeit der epitaktischen Schichtdicke konnte über eine Arrhenius-Auftragung eine Aktivierungsenergie von  $0,6 \pm 0,1 \text{ eV}$  ermittelt werden. Diese Aktivierungsenergie entspricht der aus der Literatur bekannten Aktivierungsenergie für die Diffusion von Atomen entlang von Si-Dimeren auf der rekonstruierten Si(100) Oberfläche, so dass die verminderte Beweglichkeit von Si-Oberflächenatomen als Ursache für die Rauigkeit angenommen werden kann [9].

Der Einfluss der Substratorientierung wurden anhand von vier Proben mit Oberflächennormalen in  $\langle 001 \rangle$ -,  $\langle 011 \rangle$ -,  $\langle 113 \rangle$ - und  $\langle 111 \rangle$ -Richtung untersucht, auf denen unter identischen Depositionsbedingungen IAD-Schichten abgeschieden wurden. Die Dicke der epitaktischen Schicht hängt stark von der Orientierung des Substrates ab (siehe Abbildung 16

und Abbildung 17). Die epitaktische Schichtdicke ist für  $\langle 001 \rangle$ -orientierte Substrate mit Abstand am größten. Dann folgen Substrate mit  $\langle 011 \rangle$ - und  $\langle 113 \rangle$ -Orientierung. Substrate mit  $\langle 111 \rangle$ -Orientierung weisen die geringste epitaktische Schichtdicke auf. Die Untersuchungen zum Einfluss von Wachstumsanisotropie und Depositionstemperatur auf den Epitaxieprozess haben folgendes gezeigt: Die epitaktische Schichtdicke ist bei der IAD thermisch aktiviert und auf  $\langle 111 \rangle$ -orientierten Substraten am geringsten. Die minimale Temperatur, ab der Epitaxie auf polykristallinem Substratmaterial sinnvoll ist, wird durch den ungünstigsten Fall, nach unseren Untersuchungen die  $\langle 111 \rangle$ -Orientierung, bestimmt. Kann bei  $\langle 111 \rangle$ -Orientierung epitaktisches Wachstum über die gesamte Schichtdicke hinweg erzielt werden, funktioniert dies auch bei allen anderen Orientierungen.



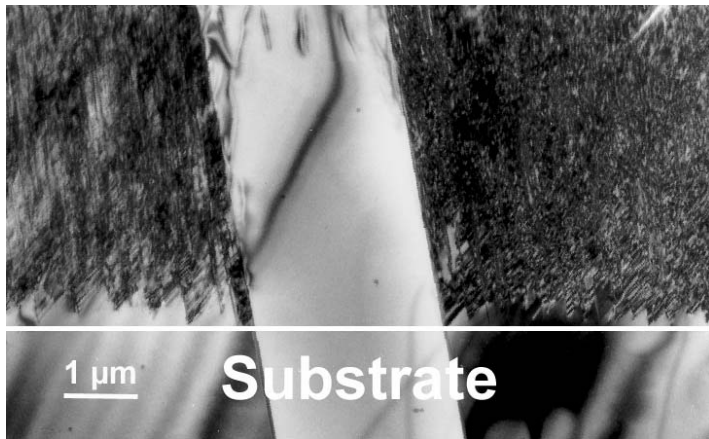
**Abbildung 16:** TEM-Querschnittsaufnahme einer bei 355 °C auf einem  $\langle 001 \rangle$ -orientierten Substrat abgeschiedenen IAD-Schicht. Man sieht einen Übergang von epitaktischem Wachstum (rechts unten) zu polykristallem Wachstum (links oben). Die unten rechts schräg verlaufende Linie markiert die dekorierte Grenzfläche zum Substrat.



**Abbildung 17:** TEM-Querschnittsaufnahme einer  $\langle 111 \rangle$ -orientierten Epitaxieschicht, die bei gleichen Depositionsbedingungen abgeschieden wurde wie die Schicht in Abbildung 16. Man sieht einen Übergang vom ein-kristallinen Bereich des Substrates (links unten) zu polykristallem Wachstum (rechts oben). Der Übergangsbereich ist deutlich dünner als bei der  $\langle 001 \rangle$ -orientierten Vergleichsprobe aus Abbildung 16.

#### *Epitaxie auf polykristallem Wafer*

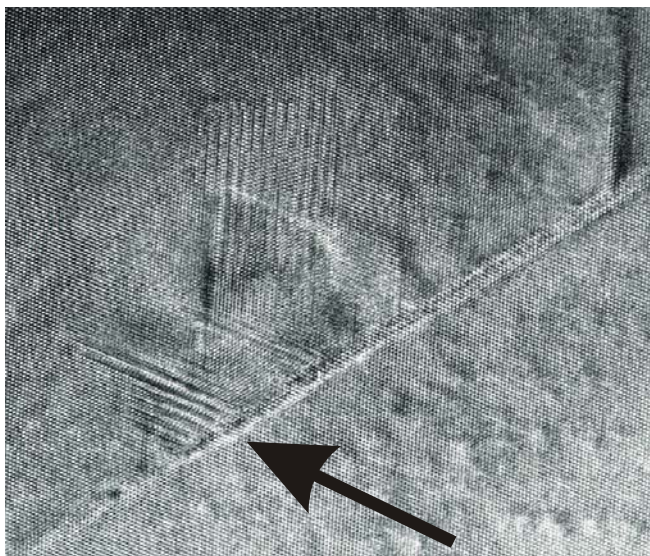
Bei der Epitaxie auf polykristallinen Wafern (BAYSIX) hat sich gezeigt, dass die Substrat-Orientierung von entscheidender Bedeutung für die strukturelle Qualität der Epitaxieschicht ist. Obwohl bei polykristallinen Wafern, im Gegensatz zu laserkristallisierten Keimschichten, das Oberflächenoxid in der Epitaxieanlage abgeheizt werden kann, zeigen verschiedene Körner deutlich unterschiedliche Defektdichten, wie es in **Abbildung 18** zu sehen ist. Die beiden dunkel erscheinenden Körner wachsen mit einer sehr hohen Stapelfehlerdicht von der Oberfläche an auf, während das hell erscheinende Korn in der Mitte nahezu defektfrei aufwächst. Eine Korrelation der elektrischen Eigenschaften der Körner mit ihrer Oberflächenorientierung ergab, dass nur (siehe 3.3) auf (100)-orientierten Körnern eine hohe elektronische Qualität der Epitaxieschicht erreicht werden kann.



**Abbildung 18** TEM-Querschnittsaufnahme einer Epitaxieschicht auf polykristallinem Wafersubstrat. In den zwei dunkel erscheinenden Körnern beobachtet man die Nukleation von Stapelfehlern direkt auf der Waferoberfläche, während das benachbarte Korn nahezu defektfrei aufwächst.

### *Grenzfläche Substrat/Epitaxieschicht*

Ein wesentliches Problem beim Epitaxieprozess mittels IAD war zu Beginn das Auftreten einer Grenzschicht zwischen Substrat und Epitaxieschicht, die als Nukleationskeim für die Bildung von Versetzungen und Stapelfehlern wirkte (vgl. Abbildung 19). Als ursächlich für das Auftreten der Grenzschicht stellte sich die benutzte Oberflächenvorbereitung vor Einschleusen der Proben in die Depositionskammer heraus. Verzichtet man nach der Standard RCA-Reinigung auf den abschließenden HF-Dip bei der Oberflächenvorbereitung, so ist keine Grenzschicht mehr zu beobachten.

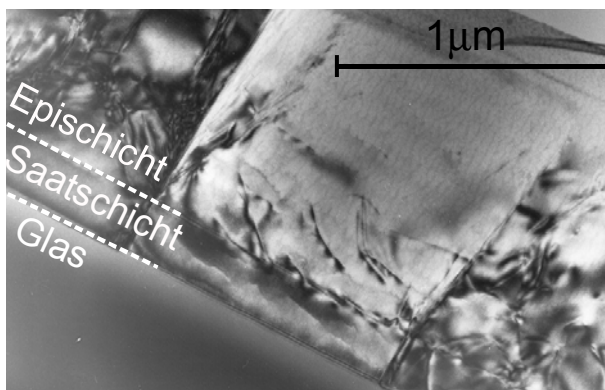


**Abbildung 19:** HR-TEM Querschnittsaufnahme der Grenzschicht Substrat/Epitaxieschicht, [110]-Pol: Grenzschicht als Nukleationsbereich von Stapelfehlern und Versetzungen.

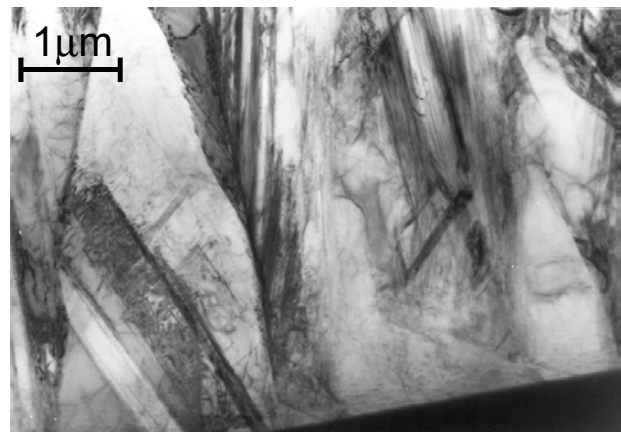
### *Epitaxie auf laserkristallisierten Si-Schichten*

Die Epitaxie auf laserkristallisierten Si-Schichten hat sich als sehr problematisch erwiesen, obwohl es gelungen ist Saatschichten hoher Qualität mit Defektdichten  $< 10^5 \text{ cm}^{-2}$  zu kristallisieren. Abbildung 20 gibt einen Hinweis auf einen der beiden Faktoren die zu einer hohen Defektdichte in den Epitaxieschichten führen. Die Grenzfläche laserkristallisierte Schicht – Epitaxieschicht zeigt einen elektronenmikroskopischen Kontrast. Im Gegensatz zu Wafersubstraten, muss bei laserkristallisierten Saatschichten das Oberflächenoxid vor der

Abscheidung ex-situ mittels eines HF-Dips entfernt werden. Wie im vorangegangenen Absatz erwähnt führt dies zu einer verunreinigten Grenzfläche, an der verstärkt Versetzungen nukleieren können. In der Tat sind die Versetzungsdichten mit Werten im Bereich  $10^8 \dots 10^9 \text{ cm}^{-2}$  höher als die des Substrats. Zusätzlich tritt das Problem der Oberflächenorientierung auf, das zu einer erhöhten Defektdichte in Epitaxieschichten auf nicht-(100)-orientierten Körnern führt. Ein weiteres Problem besteht darin, dass bei größeren Schichtdicken der Epitaxieschicht das kolumnare Wachstum unterbrochen wird (siehe Abbildung 21). Vermutlich verbreitern sich Körner mit einer günstigen Orientierung der Oberflächennormalen, die ein schnelleres Wachstum ermöglicht (Wachstumsanisotropie), auf Kosten ungünstig orientierter Körner.



**Abbildung 20:** TEM-Querschnittsaufnahme einer laserkristallisierten Saatschicht mit Epitaxieschicht. Die Grenzfläche zwischen der Saatschicht und der Epitaxieschicht zeigt einen elektronenmikroskopischen Kontrast, der auf Verunreinigungen zurückzuführen ist (siehe auch Abbildung 16).



**Abbildung 21:** TEM-Querschnittsaufnahme einer laserkristallisierten Saatschicht mit Epitaxieschicht. Bei größeren Dicken der Epitaxieschicht bricht das kolumnare Wachstum ab.

## b) Laserkristallisierte Siliciumschichten auf Glas

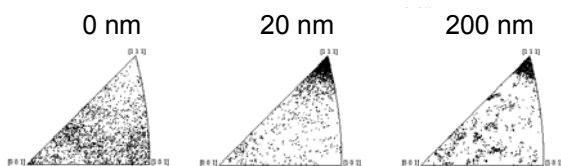
Für die Laserkristallisation ist das Kristallisationsverhalten auf verschiedenen elektrisch leitenden bzw. dielektrischen Pufferschichten interessant, da je nach spezieller Anwendung (z.B. Saatschicht für eine epitaktische Abscheidung oder elektrisch aktive Schicht für einen Dünnschicht-Feldeffekttransistor) auf derartigen Pufferschichten und nicht direkt auf Glas kristallisiert werden muss. Daher wurden laserkristallisierte Schichten auf verschiedenen Pufferschichten hinsichtlich resultierender Kornorientierung und Kornbreite untersucht. Ein weiterer anwendungsrelevanter Aspekt bei der Laserkristallisation ist die Breite der Korngrößenverteilung als Maß für die Materialhomogenität.



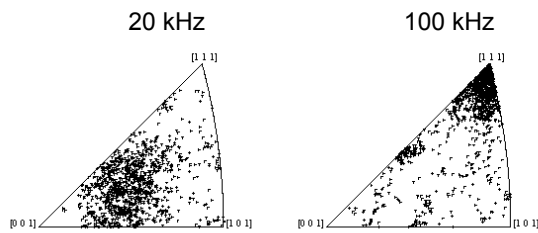
Die Untersuchungen zum Einfluss verschiedener Prozessparameter auf die strukturelle Qualität (Defektdichte und Korngröße) der laserkristallisierten Schichten sind abgeschlossen. Die Bevorzugung bestimmter Kornorientierungen in den laserkristallisierten Schichten (Textur), wurde eingehend untersucht. Die Untersuchungen wurden mit Durchstrahlungselektronenmikroskopie (TEM) und Elektronen-Rückstreu-Analyse (EBSD) durchgeführt.

### *Kornorientierungen*

Probenserien mit variabler Si-Schichtdicke (75 nm, 150 nm, 300 nm), die direkt auf Glas oder mit einer SiN-Zwischenschicht kristallisiert wurden, zeigen, dass bei diesen Proben eine deutliche Bevorzugung bestimmter Kornorientierungen (Textur) auftritt, die stark von den verwendeten Prozessparametern (Anwesenheit einer SiN-Zwischenschicht, Pulsenergie, Schichtdicke) abhängt. Bei Schichtdicken zwischen 150 nm und 300 nm unterscheiden sich Texturen systematisch bei Proben, die direkt auf Glas oder mit einer SiN-Zwischenschicht kristallisiert wurden. Zur Klärung der Ursache haben wir eine Probenserie mit konstanter a-Si-Schichtdicke und variabler SiN-Schichtdicke (0 nm, 20 nm, 200 nm) untersucht, um Effekte der unterschiedlichen Wärmeleitfähigkeit von SiN und Glas analysieren zu können. Dabei zeigte es sich, dass die gefundene Textur nur davon abhängt, ob eine SiN-Schicht vorhanden ist; die Dicke der Schicht spielt keine Rolle (siehe Abbildung 22). Dies deutet darauf hin, dass die Grenzflächenenergie zwischen Substrat und Siliciumschicht entscheidenden Einfluss auf die Ausbildung der Textur hat. Weitere Untersuchungen zur Textur an Proben, bei denen die Pulswiederholrate des Lasers systematisch variiert wurde (20 kHz, 50 kHz, 100 kHz) zeigen, dass auch die Pulswiederholrate einen starken Einfluss auf die sich ausbildende Textur hat (siehe Abbildung 23). Bei einer Pulswiederholrate von 100 kHz zeigt sich eine deutlich Bevorzugung der  $\langle 111 \rangle$ -Orientierung für die Oberflächennormale, die bei einer Pulswiederholrate von 20 kHz nicht auftritt. Das Auftreten einer Textur und die Möglichkeit der gezielten Beeinflussung einer solchen Textur sind von großem Interesse im Falle der Verwendung solcher laserkristallisierter Schichten als Saatschichten für eine nachfolgende Epitaxie. Allerdings ist die hier gefundene  $\langle 111 \rangle$ -Orientierung nicht optimal für eine epitaktische Abscheidung. Nach unseren Orientierungsuntersuchungen ist für die Epitaxie auf polykristallinen Substraten eine Textur der Oberflächennormalen in  $\langle 001 \rangle$ -Richtung vorteilhaft.

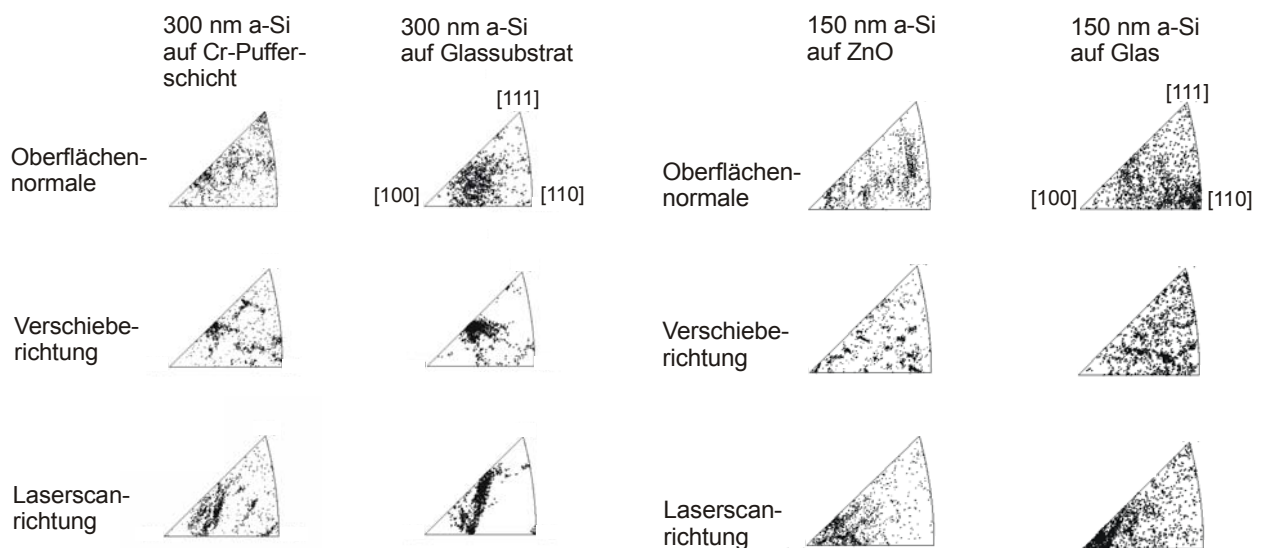


**Abbildung 22:** Darstellung der Oberflächennormalen aus EBSD-Messungen im Standarddreieck für Proben mit 0 nm, 20 nm und 200 nm Dicke der SiN-Zwischenschicht bei einer Repetitionsrate von 20 kHz. Die sich ausbildende Textur hängt nur von der Anwesenheit der SiN-Schicht ab, nicht von deren Dicke.



**Abbildung 23:** Darstellung der Oberflächennormalen aus EBSD-Messungen im Standarddreieck für zwei Proben gleicher Si-Schichtdicke (300 nm), die mit einer Repetitionsrate von 20 bzw. 100 kHz kristallisiert wurden.

Außerdem wurden Orientierungsuntersuchungen an laserkristallisierten Siliciumschichten durchgeführt, die auf Chrom bzw. Zinkoxid (ZnO) Pufferschichten kristallisiert wurden. Abbildung 24 und Abbildung 25 zeigen die zusammengefassten Ergebnisse.

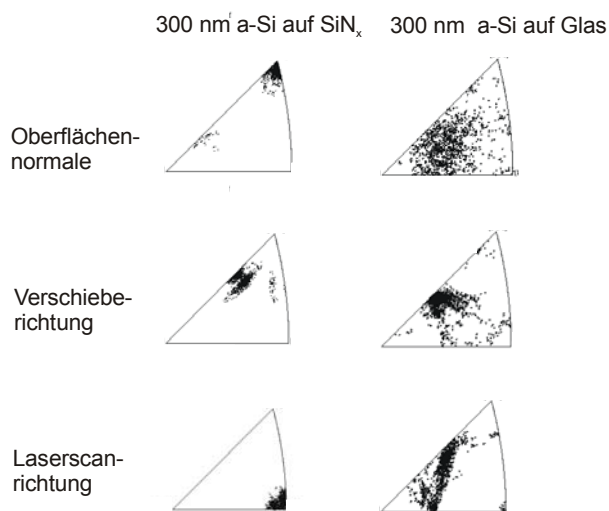


**Abbildung 24:** Standarddreieckdarstellung der Kornorientierungen in einer laserkristallisierten Schicht, die auf einer Chrom-Pufferschicht kristallisiert wurde. Zum Vergleich sind in der rechten Bildhälfte die jeweiligen Kornorientierungen für eine laserkristallisierte Schicht mit gleicher a-Si Ausgangsschichtdicke bei Kristallisation direkt auf Glas dargestellt.

**Abbildung 25:** Standarddreieckdarstellung der Kornorientierungen in einer laserkristallisierten Schicht, die auf einer ZnO-Pufferschicht kristallisiert wurde. Zum Vergleich sind in der rechten Bildhälfte die jeweiligen Kornorientierungen für eine laserkristallisierte Schicht mit gleicher a-Si Ausgangsschichtdicke bei Kristallisation direkt auf Glas dargestellt.

Dargestellt sind die Kornorientierungen der laserkristallisierten Schicht bezüglich dreier extern vorgegebener Richtungen: der Oberflächennormale der laserkristallisierten Schicht, der Laserscanrichtung beim Kristallisationsprozess und der Verschieberichtung, die senkrecht sowohl auf der Oberflächennormale als auch auf der Laserscanrichtung steht. Wie den beiden

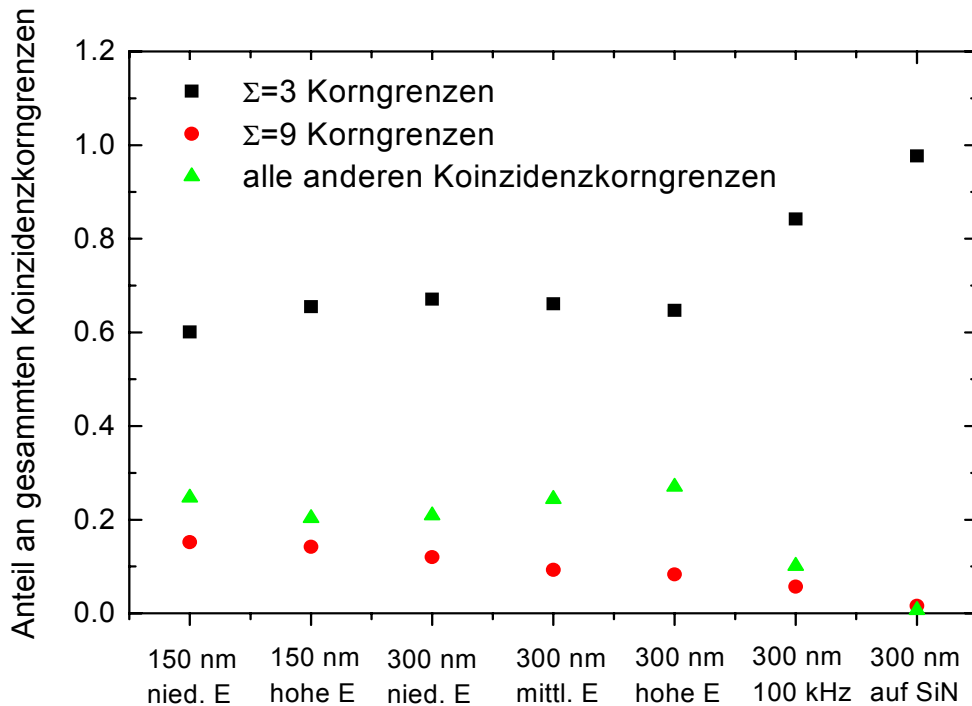
Abbildungen zu entnehmen ist, führt die Kristallisation auf diesen Pufferschichten, bei vergleichbarer a-Si Schichtdicke zu ähnlichen Kornorientierungsverteilungen, wie die Kristallisation direkt auf Glas. Damit zeigen diese Pufferschichten ein gänzlich anderes Verhalten wie eine SiN<sub>x</sub>-Pufferschicht, die sich erheblich auf die Kornorientierungsverteilung auswirkt, siehe Abbildung 26.



**Abbildung 26:** Standarddreieckdarstellung der Kornorientierungen in einer laserkristallisierten Schicht, die auf einer SiN<sub>x</sub>-Pufferschicht kristallisiert wurde. Zum Vergleich sind in der rechten Bildhälfte die jeweiligen Kornorientierungen für eine laserkristallisierte Schicht mit gleicher a-Si Ausgangsschichtdicke bei Kristallisation direkt auf Glas dargestellt.

### Korngrenzpopulation

Eng zusammenhängend mit den Fragen zur Textur in laserkristallisierten Si-Schichten ist die Frage der Korngrenzpopulation. Die Korngrenzpopulation ist bei Solarzellenausgangsmaterial sehr wichtig, da unterschiedliche Korngrenztypen eine unterschiedlich starke Rekombinationsaktivität aufweisen. Die EBSD-Untersuchungen haben gezeigt, dass die sich beim SLS-Prozess ausbildenden Korngrenzen, unabhängig von den genauen Prozessparametern, hauptsächlich als Zwillingskorngrenzen erster ( $\Sigma = 3$ ) und zweiter ( $\Sigma = 9$ ) Ordnung darstellen. Dies ist günstig für Solarzellen, weil diese Korngrenztypen die geringste Rekombinationsaktivität aller Korngrenztypen aufweisen. Allerdings hat sich auch gezeigt, dass je nach Textur der Anteil der Zwillingskorngrenzen erster Ordnung zwischen etwa 60 % und 98 % schwanken kann (siehe Abbildung 27). Den mit Abstand höchsten Anteil an Zwillingskorngrenzen weisen die auf SiN kristallisierten, 300 nm dicken Si-Schichten auf.



**Abbildung 27:** Darstellung des längengewichteten Anteils verschiedener spezieller Koinzidenzkorngrenzen an den insgesamt auftretenden Koinzidenzkorngrenzen. Sofern nicht anders angegeben, erfolgte die Kristallisation auf Glassubstraten mit einer Repetitionsrate von 20 kHz bei Schichtdicken des amorphen Si von 150 bzw. 300 nm. Die Bezeichnungen „nied. E“, „mittl. E“ bzw. „hohe E“ kennzeichnen Proben, die mit unterschiedlicher Energiedichte des Lasers kristallisiert wurden.

EBSD-Untersuchungen von Schichten mit ZnO-Pufferschicht wiederum zeigen, dass der Anteil von Zwillingskorngrenzen erster Ordnung ( $E=3$ ) nur etwa 45% beträgt. Im Gegenzug ist der Anteil von Zwillingskorngrenzen zweiter Ordnung ( $E=9$ ) auf 25 % erhöht. Bei diesen Schichten wurde auch ein nennenswerter Anteil von Kleinwinkelkorngrenzen vorgefunden. Dieser Befund steht im Gegensatz zu Ergebnissen, die bei Laserkristallisation auf Glas, Cr-Pufferschichten und  $\text{SiN}_x$ -Pufferschichten erhalten wurden. In diesen Fällen ist der Anteil von Kleinwinkelkorngrenzen sehr klein.

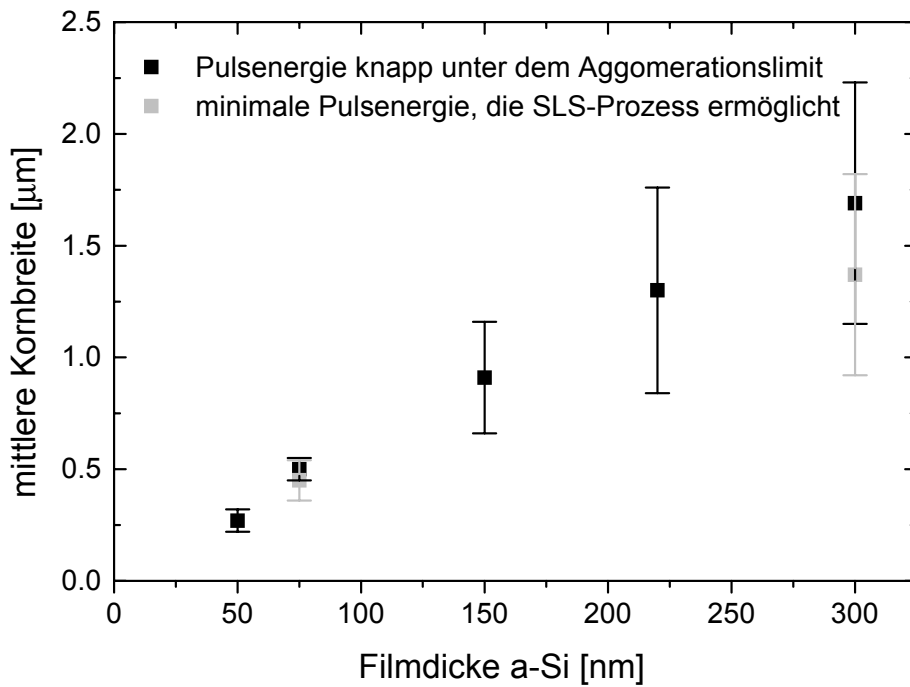
### Korngröße

Die nach dem SLS-Prozeß laserkristallisierten Si-Schichten wurden hinsichtlich ihrer Korngröße in Abhängigkeit von der Dicke der amorphen Si-Ausgangsschicht, der Anwesenheit einer SiN-Zwischenschicht, der Pulsenergie und der Pulswiederholrate des Lasers systematisch untersucht. Dabei standen uns Si-Schichten auf Glas (Schichtdicke: 50 nm, 75 nm, 150 nm, 220 nm und 300

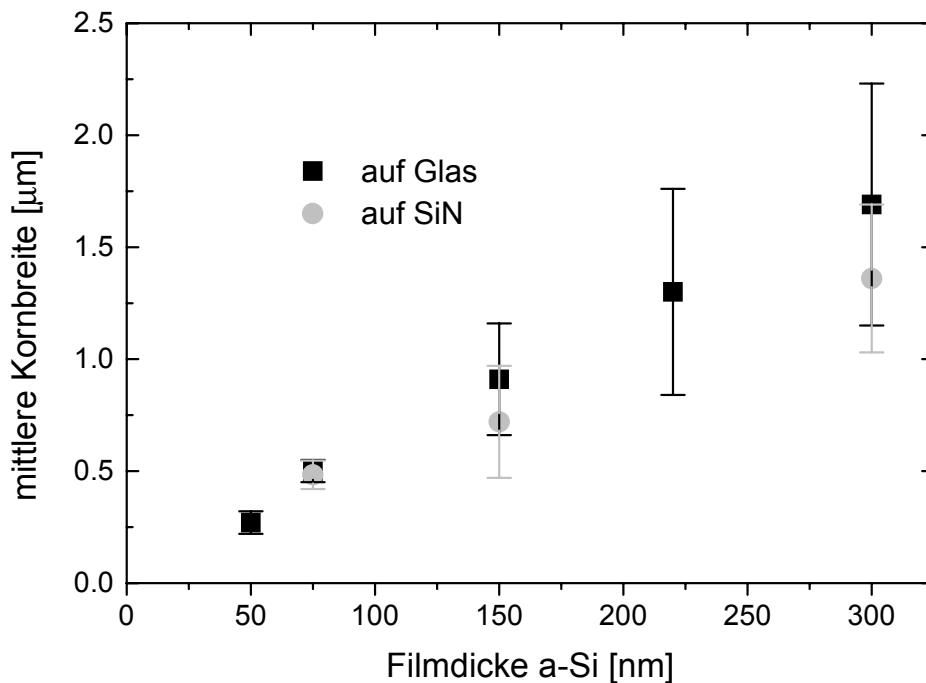
nm; Repetitionsraten: 20 kHz, 50 kHz und 100 kHz) und solche mit einer SiN-Zwischenschicht (Schichtdicken: 74 nm, 150 nm, 300 nm; Repetitionsrate: 20 kHz) zur Verfügung.

Die laserkristallisierten Si-Schichten, die auf der Chrom- bzw. ZnO-Pufferschicht kristallisiert wurden, wurden hinsichtlich ihrer Korngröße mit Proben gleicher a-Si Schichtdicke verglichen, die direkt auf Glas kristallisiert wurden. Dabei zeigte sich, dass im Fall der ZnO-Pufferschicht die mittlere Kornbreite von  $1,08 \mu\text{m} \pm 0,23 \mu\text{m}$  ähnlich Schichten gleicher a-Si Dicke, die direkt auf Glas kristallisiert wurden ( $0,91 \mu\text{m} \pm 0,25 \mu\text{m}$ ) ist. Im Fall einer Chrom-Pufferschicht, ist die Kornbreite  $1,40 \mu\text{m} \pm 0,26 \mu\text{m}$  geringfügig kleiner als bei Kristallisation direkt auf Glas ( $1,69 \mu\text{m} \pm 0,54 \mu\text{m}$ ).

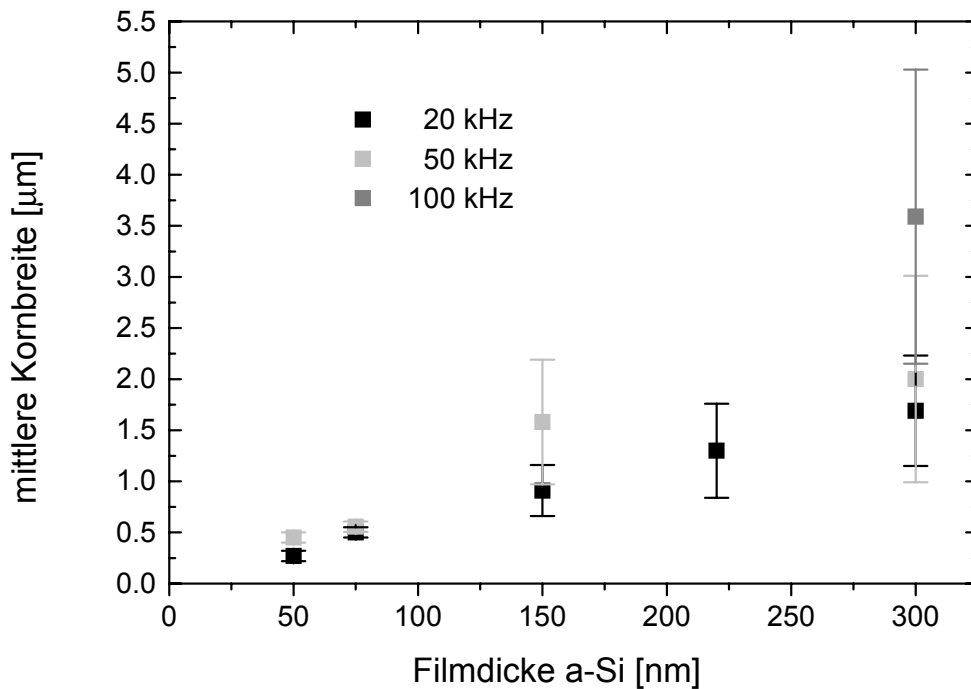
Maximale Kornbreiten von bis zu  $5 \mu\text{m}$  wurden bei der 300 nm dicken a-Si-Ausgangsschicht und einer Pulswiederholrate von 100 kHz beobachtet. Da uns die im Vergleich zur Kornlänge geringe mittlere Breite der Körner im Bereich von  $0,25$  bis  $3,5 \mu\text{m}$  als wichtiger Faktor bei der Begrenzung der Diffusionslänge von Minoritätsladungsträgern erscheint, haben wir uns auf eine systematische Auswertung der Kornbreite beschränkt. Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen: Wir finden ein fast lineares Ansteigen der mittleren Kornbreite mit der Dicke der a-Si-Schicht (siehe Abbildung 28). Wie in Abbildung 28 außerdem zu sehen ist, steigt die Kornbreite mit zunehmender Pulsenergie des Lasers. Dieser Effekt ist bei dickeren Schichten stärker ausgeprägt als bei dünnen. Einen ähnlichen Effekt beobachten wir, wenn Substratmaterial mit einer SiN-Zwischenschicht verwendet wird. Auch hier steigt die Kornbreite mit der Dicke der a-Si-Ausgangsschicht, allerdings sind die Kornbreiten systematisch etwas kleiner als bei Schichten auf Glas. Bei dünneren a-Si-Schichten ist die Abweichung zur Kristallisation auf Glas geringer (siehe Abbildung 29). Den größten Einfluss auf die Kornbreite bei konstanter Schichtdicke hat die Repetitionsrate. Wie in Abbildung 30 zu sehen ist, kann durch eine Erhöhung der Repetitionsrate von 20 kHz auf 100 kHz die mittlere Kornbreite etwa verdoppelt werden. Eine deutliche Erhöhung der Kornbreite, in diesem Fall auch bei dünnen a-Si-Schichten, kann auch durch das Aufbringen einer SiO<sub>2</sub>-Deckschicht erzielt werden.



**Abbildung 28:** Zusammenhang zwischen mittlerer Kornbreite und Dicke der laserkristallisierten Si-Schicht bei verschiedenen Pulsenergien des Lasers. Die Proben wurden auf Glas mit einer Repetitionsrate von 20 kHz kristallisiert.

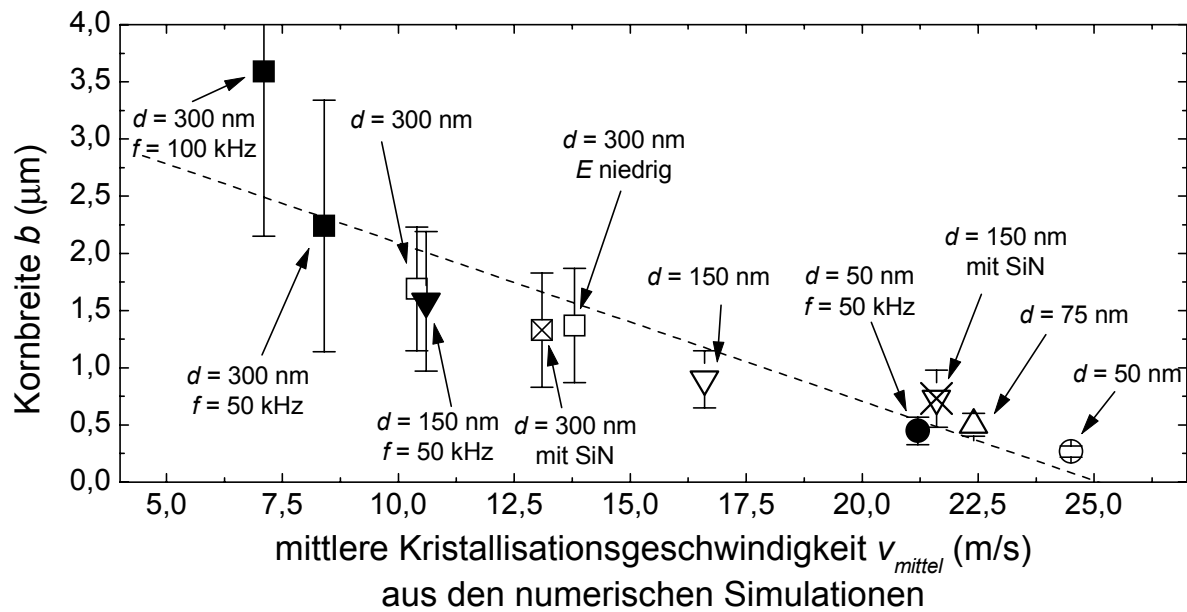


**Abbildung 29:** Zusammenhang zwischen mittlerer Kornbreite und Dicke der laserkristallisierten Si-Schicht bei unterschiedlichem Substratmaterial (Glas bzw. Glas mit SiN-Zwischenschicht) und einer Repetitionsrate von 20 kHz.



**Abbildung 30:** Zusammenhang zwischen mittlerer Kornbreite und Dicke der laserkristallisierten Si-Schicht bei unterschiedlichen Repetitionsraten der Laserpulse und Verwendung von Glassubstraten.

Abbildung 31 korreliert die aus der numerischen Simulation extrahierten mittleren Kristallisationsgeschwindigkeiten  $v_{mittel}$  mit den aus TEM-Aufnahmen bestimmten Kornbreiten  $b$ . Die Variation der Siliciumdicke, der Pulsenergie des Lasers, der Repetitionsfrequenz des Lasers sowie die Verwendung unterschiedlicher Substrate ermöglicht die gezielte Variation der Kristallisationsgeschwindigkeit  $v$  zwischen  $v \cong 7...24$  m/s. Bei den langsamsten Kristallisationsgeschwindigkeiten werden die Körner des polykristallinen Siliciums am breitesten. Eine Erhöhung der Pulswiederholrate  $f$  führt bei konstanter Pulsenergie  $E$  zu einer Erhöhung der Substrattemperatur. Dadurch kühlt die Schicht nach dem Laserpuls langsamer ab und die Kristallisationsgeschwindigkeit  $v$  nimmt ab. Auch bei den höchsten Pulsrepetitionen von 100 kHz, bei denen die mittlere Substrattemperatur auf ca. 500 °C steigt und die Kristallisationsfront am langsamsten ist, kristallisiert das Silicium innerhalb von maximal 220 ns.

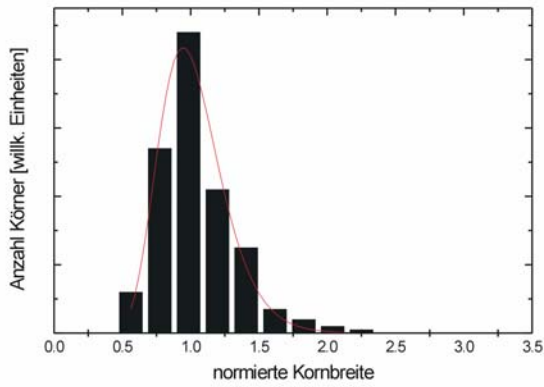


**Abbildung 31:** Die aus Transmissionselektronenmikroskop-Aufnahmen ermittelte Kornbreite  $b$  nimmt bei einer Verringerung der Kristallisationsgeschwindigkeit  $v_{\text{mittel}}$  zu. Die Repetitionsrate des Lasers ist  $f = 20$  kHz, falls nicht anders angegeben. Durch Variation der Pulsenergie  $E$ , der Schichtdicke  $d$ , der Repetitionsrate  $f$  sowie durch Verwendung von  $\text{SiN}_x$ -Zwischenschichten kann man die Kristallisationsgeschwindigkeit und somit die Korngröße beeinflussen.

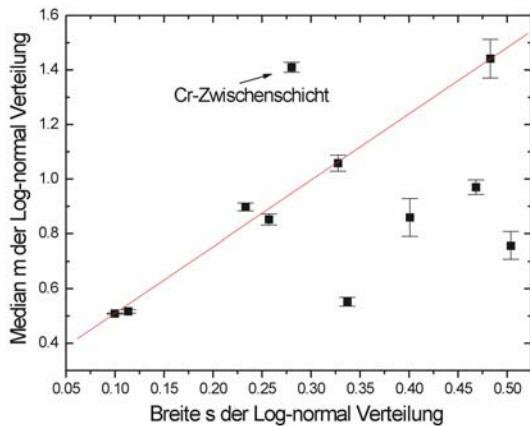
### Korngrößenverteilung

Die Korngrößenverteilung erlaubt eine Beurteilung der Materialhomogenität. Unsere Untersuchungen haben gezeigt, dass unabhängig von den genauen Prozessbedingungen (Laserfluenz, a-Si Schichtdicke, Pufferschicht, etc.) die Kornbreiten immer in Form einer logarithmischen Normalverteilung variieren, siehe Abbildung 32. Dabei zeigte eine detaillierte Auswertung einer Reihe von Proben, dass unter optimalen Kristallisationsbedingungen ein linearer Zusammenhang zwischen Median  $m$  und Breite  $s$  der logarithmischen Normalverteilung vorliegt, siehe Abbildung 33.





**Abbildung 32:** Typische Kornbreitenverteilung, wie sie für SLS-laserkristallisiertes Material vorgefunden wird. In dieser Darstellung wurde die Kornbreite auf den Median normiert. Dieser spezielle Datensatz stammt von einer Probe mit 150 nm  $\alpha$ -Si auf einer ZnO-Pufferschicht.



**Abbildung 33:** Zusammenhang zwischen Median der Korngrößenverteilung und Breite der Verteilung bei verschiedenen laserkristallisierten Proben. Unter optimalen Kristallisationsbedingungen zeigen Median und Breite einen annähernd linearen Zusammenhang.

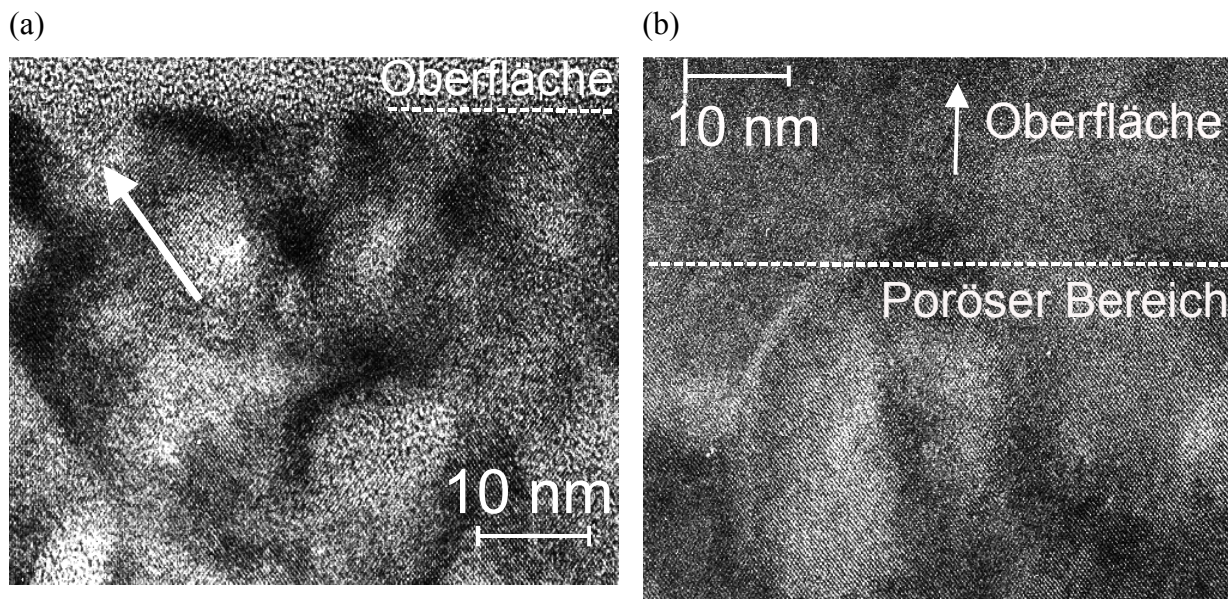
### c) Quasi-monokristalline Siliciumschichten

Ein kritischer Schritt bei der Epitaxie auf quasi-monokristallinen Siliciumschichten (QMS-Schichten) ist die Temperung der porösen Ausgangsschicht. Diese Temperung führt sowohl zur Bildung der sog. Trennschicht als auch zur Bildung der quasi-monokristallinen Schicht. Da sich gezeigt hat, dass Untersuchungen mittels eines Rasterelektronenmikroskops aufgrund des zu geringen Auflösungsvermögens viele wichtige Fragen zur Bildung dieser Strukturen offen lassen, wurden im Berichtszeitraum Untersuchungen mittels hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) aufgenommen. Uns standen Proben zur Verfügung, die identische poröse Ausgangsschichten aufwiesen und anschließend bei unterschiedlichen Temperaturen (850 °C, 950 °C und 1050 °C) getempert wurden. Dabei standen zwei Fragestellungen im Mittelpunkt: i) Ab welcher Temperatur der Übergang von der offenen Porosität der Ausgangsschicht zur geschlossenen Porosität der QMS-Schicht vollzogen wird und ii) ab welcher Temperatur sich die Trennschicht auszubilden beginnt.

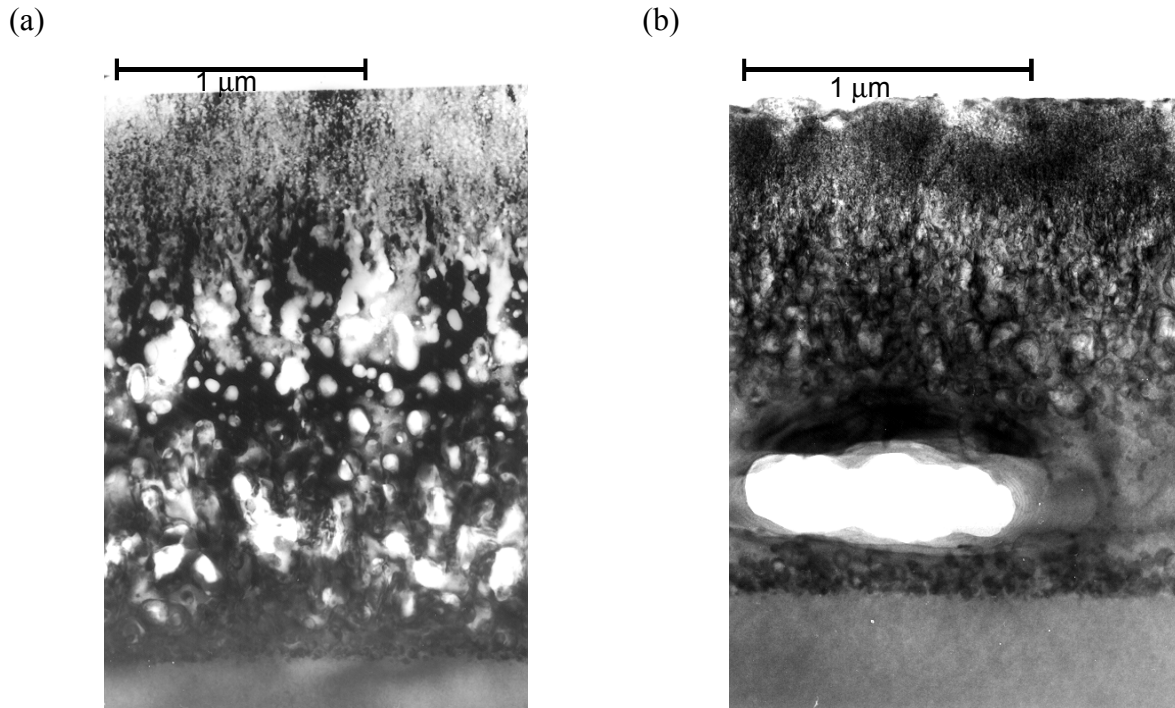
Die Abbildung 34 (a) und (b) zeigt zwei HRTEM-Bilder von Oberflächenbereichen, in denen sich die QMS-Schicht ausbildet. Die in Abbildung 34 (a) gezeigte Probe wurde bei 850 °C getempert. Hier hat sich die Oberfläche noch nicht geschlossen und es liegt noch eine offene Porenstruktur vor. Bei der Temperung bei 950 °C ergibt sich eine andere Probenstruktur (siehe Abbildung 34 (b)): die Oberfläche hat sich unter Ausbildung einer ca. 40 nm dicken

einkristallinen Schicht geschlossen. Eine solche Oberfläche ist vorteilhaft für den nachfolgenden Epitaxieschritt.

Untersuchungen zur Ausbildung der Trennschicht haben ergeben, dass diese bereits nach einer Temperung bei 850 °C sich auszubilden beginnt (siehe Abbildung 35 (a)). Allerdings ist dieser Prozess auch nach einer Temperdauer von 16 Stunden noch nicht abgeschlossen. Bei den beiden Proben, die bei 950 °C bzw. 1050 °C getempert wurden, zeigte sich nach vergleichbaren Temperdauern bereits die vollständig ausgebildete Trennschicht mit Porengrößen im Mikrometerbereich und einkristallinen Zwischenbereichen (siehe Abbildung 35 (b)).



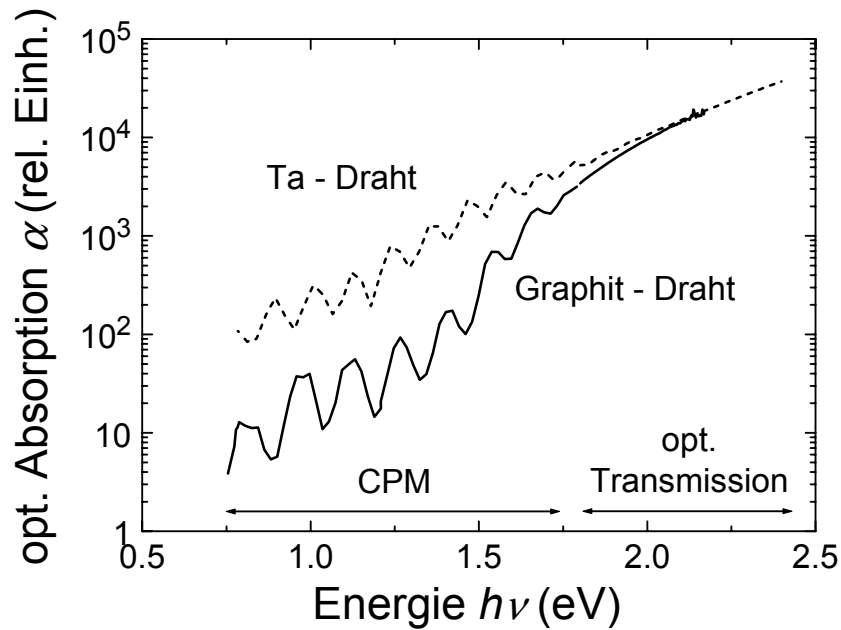
**Abbildung 34:** (a) HRTEM-Querschnittsaufnahme der Oberfläche einer porösen Schicht nach Temperung bei 850 °C. Es zeigen sich noch Poren an der Oberfläche. Abbildung im (110)-Pol. Pfeil markiert Pore an der Oberfläche. (b) HRTEM-Querschnittsaufnahme der Oberfläche einer porösen Schicht nach Temperung bei 950 °C. Die Oberfläche hat sich geschlossen. Abbildung im (110)-Pol.



**Abbildung 35:** (a) TEM-Querschnittsaufnahme einer porösen Schicht nach Temperung bei 850 °C. (b) TEM-Querschnittsaufnahme einer porösen Schicht nach Temperung bei 950 °C.

### 3.2. Untersuchung der optischen Eigenschaften der hergestellten Dünnschichten

Abbildung 36 zeigt den Vergleich der Absorptionsspektren einer mit einem Graphit- und einer mit Ta-Drähten hergestellten nc-Si Probe. Die Aufnahme der Spektren erfolgte mit Hilfe von optischen Transmissionsmessungen ( $h\nu > 1.8$  eV) und der Methode des konstanten Photostromes (Constant Photocurrent Measurement (CPM),  $h\nu < 1.8$  eV). Die mit den Graphit-Drähten hergestellten Schichten zeigen einen deutlich steileren Verlauf der optischen Absorption im Vergleich zu den mit Ta-Drähten hergestellten Schichten. Auch dieses Ergebnis ist eine Auswirkung der ausschließlichen  $\langle 110 \rangle$ -Orientierung der Kristallite, da die Abwesenheit von Bandausläuferzuständen die optische Absorption von Photonen mit der Energie von ungefähr 1 eV stark herabsetzt.



**Abbildung 36:** Absorptionsspektren einer mit Graphit- und einer mit Ta-Drähten hergestellten nc-Si Probe.

### 3.3. Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften

#### Teil A: nanokristallines Silicium

Tabelle 6 zeigt einen Vergleich zwischen den elektrischen Eigenschaften von mittels Ta-Drähten und Graphit-Drähten hergestellten nc-Si Dünnschichten. Dargestellt sind jeweils die Daten der Schichten mit den besten elektrischen Eigenschaften.

**Tabelle 6:** Elektronische und strukturelle Parameter der jeweils besten mit dem jeweiligen Drahttyp (Tantal- bzw. Graphit-Draht) hergestellten nc-Si Proben. Hierbei sind  $\sigma_d$  bzw.  $\sigma_p$  die Dunkel- bzw. Photoleitung und  $\mu\tau$  das Beweglichkeits-Lebensdauer-Produkt. Der kristalline Volumenanteil  $X_C$  beträgt zwischen 65 und 85 %.

Draht	$\sigma_d$ (S cm <sup>-1</sup> )	$\sigma_p/\sigma_d$	$\mu\tau$ (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> )
Ta	$3 \times 10^{-7}$	1.5	$7 \times 10^{-9}$
Graphit	$7 \times 10^{-9}$	100	$1 \times 10^{-8}$

Die Dunkelleitfähigkeit von Proben aus Depositionen mit Graphit-Drähten erreicht mit bis zu  $7 \times 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$  um  $1\frac{1}{2}$  Größenordnungen niedrigere Werte als vergleichbare Proben aus der Abscheidung mit Ta-Drähten. Da die Dunkelleitfähigkeit von den Verunreinigungen in den Schichten abhängt, erklärt die geringere Sauerstoff-Konzentration in den mittels Graphit-Drähten hergestellten Schichten diesen Unterschied.

Die elektrische Leitfähigkeit von nc-Si ist nach dem Modell von CARIUS ET AL. für einen kristallinen Volumenanteil  $X_C$  zwischen 50 und 100 % um den Faktor 1 bis 10 kleiner als die entsprechende Leitfähigkeit von kristallinem Silicium. Nach diesem Modell, bei dem die Verteilung der amorphen und kristallinen Region als gleichverteilt über die gesamte Probe angenommen wird, nimmt der Stromfluss vorzugsweise den Weg über die kristallinen Regionen. Die bei der Verwendung von Graphitdrähten gemessene elektrische Leitfähigkeit liegt jedoch mit  $7 \times 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$  deutlich niedriger als der durch das Modell vorhergesagte Wert. Dieser Widerspruch verdeutlicht, dass der elektrische Transport im Zwei-Phasen-System nc-Si in der Literatur noch nicht vollständig verstanden ist. Insbesondere die Annahme der zufälligen Verteilung der amorphen und kristallinen Regionen in der Dünnschicht führt bei der Berechnung zu hohen Werten für die Leitfähigkeit, da diese Annahme den Anteil des Stromflusses durch amorphe Regionen unterschätzt.

Das Verhältnis zwischen Hell- und Dunkelleitfähigkeit, das mit Werten von bis zu 100 bei mittels Graphit-Drähten deutlich größer ist als bei mittels Ta-Drähten hergestellten Schichten, erreicht damit Werte, die einen Einbau in Solarzellen sinnvoll erscheinen lassen. Dies spiegelt sich auch in einem mit  $10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}$  deutlich größerem Mobilitäts-Lebensdauer-Produkt bei mittels Graphit-Drähten wider.

## Teil B: Silicium Epitaxieschichten

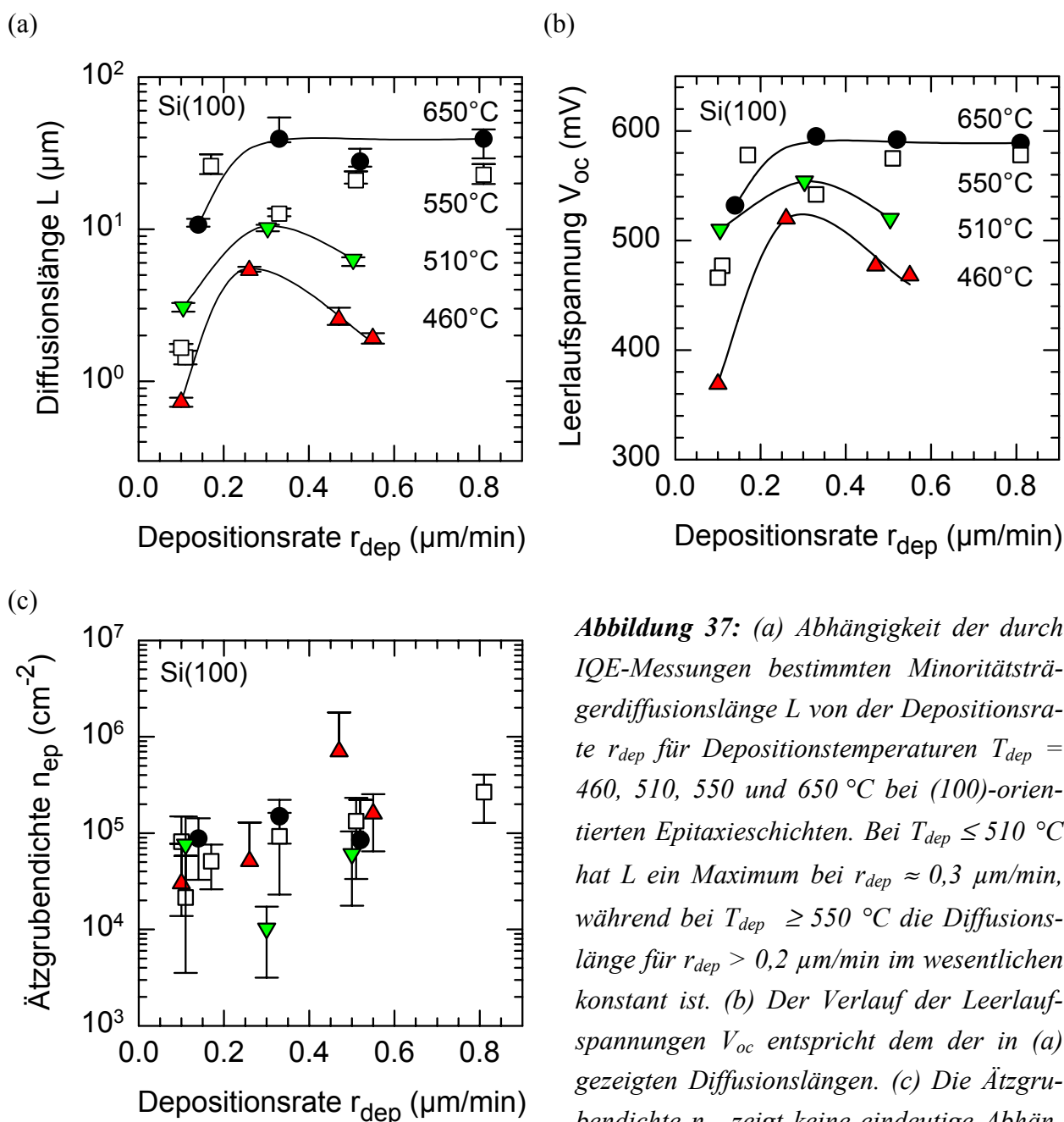
### *Variation von Substrattemperatur und Depositionsrate*

Abbildung 37 (a) stellt die Diffusionslänge  $L$  in (100)-orientierten Epitaxieschichten in Abhängigkeit von der Depositionsrate  $r_{dep}$  bei Depositionstemperaturen  $T_{dep} = 460, 510, 550$  und  $650 \text{ °C}$  dar. Zwei Bereiche können in der Graphik unterschieden werden: (i) Für  $T_{dep} < 510 \text{ °C}$  weist  $L$  ein Maximum bei  $r_{dep} = 0,3 \text{ μm/min}$  auf. (ii) Für  $T_{dep} \geq 550 \text{ °C}$  ist  $L$  für  $r_{dep} > 0,2 \text{ μm/min}$  nahezu unabhängig von der Depositionsrate. Abbildung 37 (b) zeigt die Leerlaufspannungen  $V_{oc}$  der entsprechenden Proben, die sich in Abhängigkeit von  $T_{dep}$  und  $r_{dep}$  ebenso verhalten wie die Diffusionslängen in Abbildung 37 (a). Die Ätzgrubendichte beträgt nach Abbildung 37 (c) bei den hier ausgewerteten Proben  $n_{ep} \leq 2 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$  und begrenzt daher die Diffusionslänge nicht. In Bereich (i) bei  $T_{dep} \leq 510 \text{ °C}$  begrenzt also Rekombination an Punktdefekten bzw. Punktdefektkomplexen die Diffusionslänge  $L$ . Die niedrigen Diffusionslängen für  $r_{dep} < 0,2 \text{ μm/min}$  sind wahrscheinlich durch Verunreinigungen aus dem Restgas verursacht, die während der Abscheidung in die Epitaxieschicht eingebaut werden: Bei einem konstanten Restgasdruck

ist die Verunreinigungskonzentration in der Si-Schicht proportional zu  $1/r_{dep}$ . Die Diffusionslänge steigt somit mit der Depositionsrate. Mit steigender Depositionsrate verringert sich jedoch die Adatommobilität auf der Wachstumsoberfläche, und die Erzeugungsrate von Punktdefekten wird höher als die Ausheilrate. Damit sinkt die Diffusionslänge wieder. In Bereich (ii) für  $T_{dep} \geq 550$  °C gibt es zwei die Diffusionslänge begrenzende Mechanismen: Rekombination im Volumen an Punktdefekten bzw. Punktdefektkomplexen und an der Oberfläche bzw. der Grenzfläche zwischen Epitaxieschicht und Substrat. Photolumineszenzmessungen zeigen, dass die Dichte rekombinationsaktiver, extrinsischer und intrinsischer Defekte im Volumen in den bei  $T_{dep} = 650$  °C hergestellten Proben noch geringer ist als in den bei 550 °C abgeschiedenen Epitaxieschichten. Letztere Proben weisen signifikant niedrigere Diffusionslängen auf. Dies deutet darauf hin, dass Punktdefekte oder Punktdefektcluster die Diffusionslänge beeinflussen.

Auffällig ist im Temperaturbereich von  $T_{dep} = 550 \dots 650$  °C, dass auch bei der hohen Depositionsrate von  $r_{dep} = 0,8$  µm/min die Diffusionslänge noch nicht wieder abnimmt, so dass die Qualität der Epitaxieschichten von der geringeren Verunreinigungskonzentration profitiert. Bei einer Depositionstemperatur von  $T_{dep} = 650$  °C ergibt sich eine Minoritätsträgerdiffusionslänge von  $L = 40$  µm bei der höchsten für diese Temperatur publizierten Depositionsrate von  $r_{dep} = 0,8$  µm/min. Sekundärionen-Massenspektrometrie-Messungen zeigen, dass die Konzentrationen von metallischen Verunreinigungen ebenso wie die Sauerstoff- und Kohlenstoffkonzentration sowohl in der bei  $T_{dep} = 460$  °C und  $r_{dep} = 0,1$  µm/min als auch in der bei  $T_{dep} = 650$  °C und  $r_{dep} = 0,8$  µm/min abgeschiedenen Epitaxieschicht unterhalb der Nachweisgrenze liegen. Lediglich an der Grenzfläche zwischen Substrat und Epitaxieschicht und im Bereich des BSF ist eine Kohlenstoffkonzentration von ca.  $1 \times 10^{18}$  cm<sup>-3</sup> bzw.  $5 \times 10^{17}$  cm<sup>-3</sup> festzustellen. Für die bei höherer Rate abgeschiedene Schicht bedeuten diese Ergebnisse bei Annahme einer zur Si-Depositionsrate invers proportionalen Verunreinigungskonzentration, dass die Kohlenstoffkonzentration [C]  $< 4 \times 10^{16}$  cm<sup>-3</sup> und die Sauerstoffkonzentration [O]  $< 2 \times 10^{17}$  cm<sup>-3</sup> betragen.

Die in Abbildung 37 (b) dargestellten Leerlaufspannungen  $V_{oc}$  weisen in Abhängigkeit von Depositionsrate  $r_{dep}$  und -temperatur  $T_{dep}$  den gleichen Verlauf auf wie die Diffusionslängen in Abbildung 37 (a), wie es aufgrund der Abhängigkeit von  $V_{oc}$  von  $L$  auch zu erwarten ist. Die Leerlaufspannungen mit Werten von  $V_{oc} \approx 600$  mV bei  $T_{dep} = 650$  °C und unpassivierter Vorderseite sind ein Indiz für eine sehr gute elektrische Schichtqualität.



**Abbildung 37:** (a) Abhängigkeit der durch IQE-Messungen bestimmten Minoritätsträgerdiffusionslänge  $L$  von der Depositionsrate  $r_{dep}$  für Depositionstemperaturen  $T_{dep} = 460, 510, 550$  und  $650$  °C bei (100)-orientierten Epitaxieschichten. Bei  $T_{dep} \leq 510$  °C hat  $L$  ein Maximum bei  $r_{dep} \approx 0,3 \mu\text{m}/\text{min}$ , während bei  $T_{dep} \geq 550$  °C die Diffusionslänge für  $r_{dep} > 0,2 \mu\text{m}/\text{min}$  im wesentlichen konstant ist. (b) Der Verlauf der Leerlaufspannungen  $V_{oc}$  entspricht dem der in (a) gezeigten Diffusionslängen. (c) Die Ätzgrubendichte  $n_{ep}$  zeigt keine eindeutige Abhängigkeit von  $r_{dep}$  und  $T_{dep}$ .

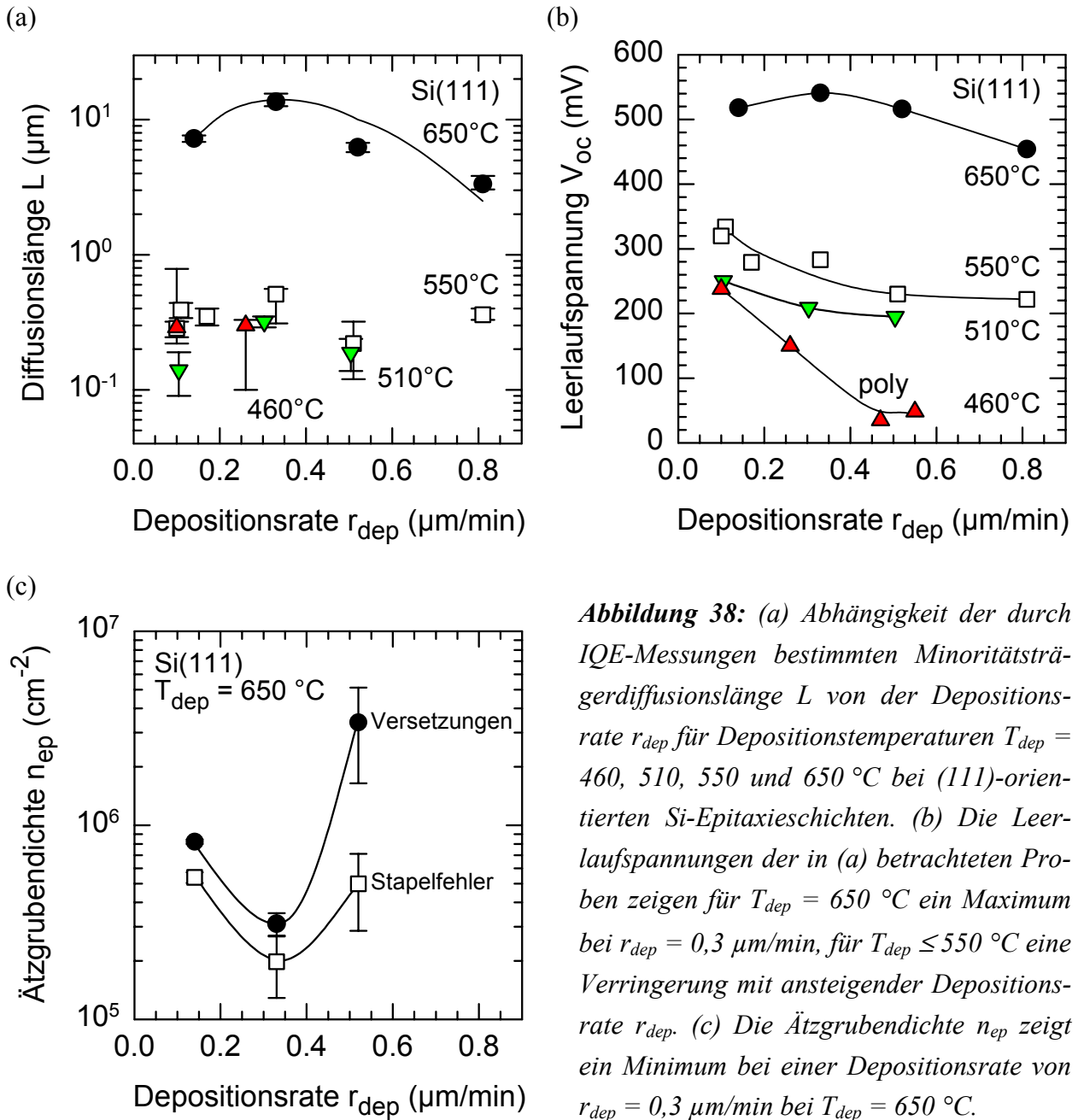
Abbildung 38 (a) zeigt die Minoritätsträgerdiffusionslänge  $L$  in (111)-orientierten Si-Schichten als Funktion von  $r_{dep}$  und  $T_{dep}$ . Auffällig sind die deutlich niedrigeren Diffusionslängen im Vergleich zu (100)-orientierten Epitaxieschichten sowie der Verlauf von  $L$  in Abhängigkeit von  $r_{dep}$  und  $T_{dep}$ : Lediglich die bei  $T_{dep} = 650$  °C abgeschiedenen Epitaxieschichten zeigen ein Maximum von  $L$  bei  $r_{dep} = 0,3 \mu\text{m}/\text{min}$ . Die Diffusionslängen aller bei niedrigeren Temperaturen hergestellten Proben sind kleiner als  $1 \mu\text{m}$ . Eine eindeutige Abhängigkeit von  $r_{dep}$  ist in diesem Temperaturbereich nicht zu erkennen, man sieht jedoch einen Anstieg von  $L$  mit  $T_{dep}$ . Die

Messung der Quantenausbeute und die Auswertung sind problematisch bei Proben mit Diffusionslängen  $L < 1 \mu\text{m}$ , der Fehler von  $L$  ist hier relativ groß.

Eine eindeutige Aussage über die Abhängigkeit der Minoritätsträgerdiffusionslänge  $L$  von  $r_{dep}$  und  $T_{dep}$  zeigen die in Abbildung 38 (b) dargestellten Leerlaufspannungen  $V_{oc}$  dieser Proben: Für  $T_{dep} = 650 \text{ }^\circ\text{C}$  weist  $V_{oc}$  ein von der Diffusionslänge her erwartetes Maximum bei  $r_{dep} = 0,3 \mu\text{m}/\text{min}$  auf. Abbildung 38 (c) demonstriert, dass diese Probe auch die geringste Defektdichte mit  $n_{ep} \approx 5 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$  besitzt, die anderen bei  $T_{dep} = 650 \text{ }^\circ\text{C}$  abgeschiedenen Proben zeigen höhere Defektdichten. Für  $T_{dep} < 550 \text{ }^\circ\text{C}$  nimmt  $V_{oc}$  mit zunehmender Depositionsrate und sinkender Temperatur ab. Die Defektdichte der bei  $r_{dep} = 0,8 \mu\text{m}/\text{min}$  und  $T_{dep} = 650 \text{ }^\circ\text{C}$  hergestellten Probe ist ebenso wie die der bei niedrigeren Depositionstemperaturen abgeschiedenen Epitaxieschichten nicht auswertbar, d. h.  $n_{ep} \gg 10^7 \text{ cm}^{-2}$ . Dies lässt darauf schließen, dass die Diffusionslänge  $L$  in (111)-orientierten Proben im Gegensatz zu den (100)-orientierten Epitaxieschichten durch Rekombination an ausgedehnten Defekten begrenzt wird. Die bei  $T_{dep} = 460 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $r_{dep} \geq 0,47 \mu\text{m}/\text{min}$  abgeschiedenen Schichten sind polykristallin.

Das Verhalten der Diffusionslänge  $L$  in (111)-orientierten Si-Epitaxieschichten lässt sich mit den für den Fall der (100)-orientierten Proben in Bereich (i) diskutierten Mechanismen erklären. Dafür muss jedoch für (111)-orientierte Proben eine höhere Depositionstemperatur  $T_{dep}$  für das Erreichen einer mit (100)-orientierten Proben vergleichbaren Diffusionslänge angenommen werden: Das Maximum von  $L$  bzgl.  $r_{dep}$  bei  $T_{dep} = 650 \text{ }^\circ\text{C}$  in (111)-orientierten Epitaxieschichten entspricht dem Verhalten von  $L$  bei  $T_{dep} = 460$  und  $510 \text{ }^\circ\text{C}$  in einer (100)-orientierten Schicht. Aus den Diffusionslängenmessungen folgt, dass auf (111)-orientierten Si-Substraten im Vergleich zu (100)-orientierten Si-Substraten eine um  $\Delta T_{dep} \approx 140 \text{ }^\circ\text{C}$  höhere Depositionstemperatur notwendig ist, um eine vergleichbare Diffusionslänge zu erzielen. Diese Temperaturdifferenz entspricht nach der Beziehung  $\Delta E = k_B \Delta T$  einer energetischen Differenz von  $\Delta E = 0,01 \text{ eV}$ . Diese Energiedifferenz ist geringer als der Messfehler bei Untersuchungen der Diffusionsvorgänge auf Oberflächen und daher experimentell nicht verifizierbar. Dennoch ist zu vermuten, dass geringe Unterschiede in den Aktivierungsenergien für Oberflächenvorgänge auf (100)- und (111)-orientierten Oberflächen für die beobachteten Unterschiede in den Diffusionslängen verantwortlich sind. In der Literatur ist ebenso bekannt, dass für Epitaxie auf (111)-orientierten Si-Substraten höhere Temperaturen für eine vergleichbare Schichtqualität notwendig sind als für Epitaxie auf (100)-orientiertem Si: Gossman und Feldman nennen aufgrund der Unterschiede in der Oberflächenrekonstruktion einen Temperaturunterschied von  $220 \text{ }^\circ\text{C}$  [10].





**Abbildung 38:** (a) Abhängigkeit der durch IQE-Messungen bestimmten Minoritätsträgerdiffusionslänge  $L$  von der Depositionsrate  $r_{\text{dep}}$  für Depositionstemperaturen  $T_{\text{dep}} = 460, 510, 550$  und  $650^\circ\text{C}$  bei (111)-orientierten Si-Epitaxieschichten. (b) Die Leerlaufspannungen der in (a) betrachteten Proben zeigen für  $T_{\text{dep}} = 650^\circ\text{C}$  ein Maximum bei  $r_{\text{dep}} = 0,3 \mu\text{m}/\text{min}$ , für  $T_{\text{dep}} \leq 550^\circ\text{C}$  eine Verringerung mit ansteigender Depositionsrate  $r_{\text{dep}}$ . (c) Die Ätzgrubendichte  $n_{\text{ep}}$  zeigt ein Minimum bei einer Depositionsrate von  $r_{\text{dep}} = 0,3 \mu\text{m}/\text{min}$  bei  $T_{\text{dep}} = 650^\circ\text{C}$ .

### Fazit

Die Diffusionslänge  $L$  steigt mit zunehmender Depositionstemperatur  $T_{\text{dep}}$  und weist ein Maximum bzgl. der Depositionsrate  $r_{\text{dep}}$  auf. Die Lage dieses Maximums bzgl.  $r_{\text{dep}}$  hängt von  $T_{\text{dep}}$  und der Substratorientierung ab: Mit steigender Depositionstemperatur verschiebt sich das Maximum zu höheren Raten hin, bei (111)-orientierten Proben ist das Maximum im Vergleich zu (100)-orientierten zu niedrigeren Raten hin verschoben.

Dieses Verhalten lässt sich zurückführen auf die mit zunehmender Depositionstemperatur  $T_{\text{dep}}$  steigende Adatommobilität von Si-Adatomen auf der Wachstumsoberfläche. Damit nimmt die Dichte intrinsischer struktureller Defekte ab. Der Haftkoeffizient von Verunreinigungen auf der Wachstumsoberfläche sinkt, damit verringert sich auch die Dichte extrinsischer Defekte. Das

Ergebnis ist eine mit  $T_{dep}$  ansteigende Diffusionslänge  $L$ . Mit steigender Si-Depositionsrate  $r_{dep}$  nimmt die Konzentration von Verunreinigungen in der Epitaxieschicht ab, die Dichte extrinsischer Defekte sinkt, die Diffusionslänge steigt. Gleichzeitig nimmt die Adatommobilität auf der Substratoberfläche ab, die Dichte intrinsischer Defekte steigt, die Diffusionslänge  $L$  verringert sich. Die beiden gegenläufigen Effekte bewirken ein Maximum von  $L$  als Funktion der Depositionsrate. Die Dichte der intrinsischen Defekte und deren Abhängigkeit von  $T_{dep}$  und  $r_{dep}$  hängt von der atomaren Struktur der Wachstumsoberfläche ab und ist daher für (100)- und (111)-orientierte Proben verschieden.

### *Einfluss der Probenpräparation auf die elektrische Qualität der Epitaxieschichten*

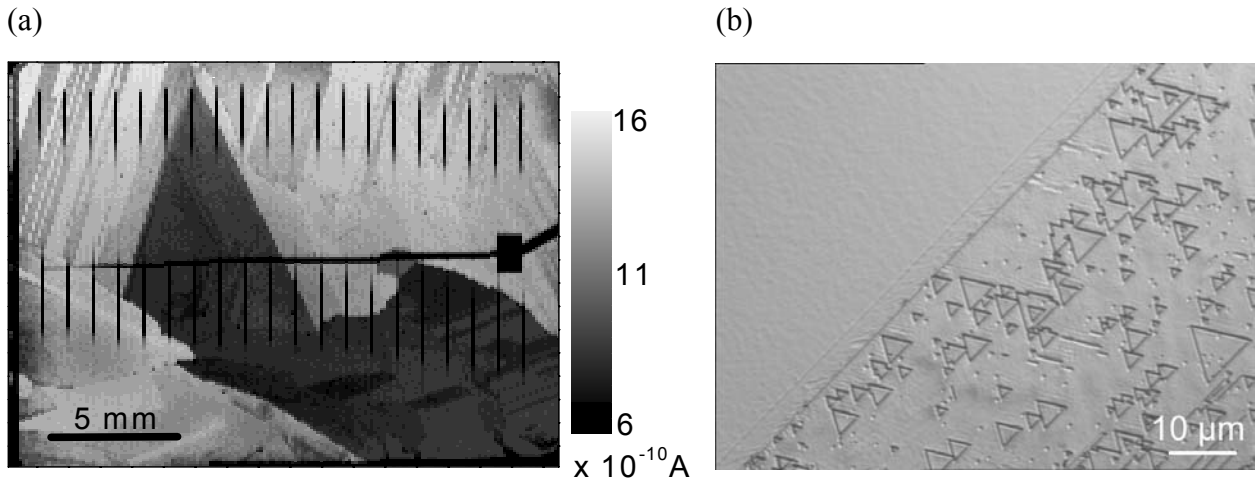
Im folgenden werden die Solarzelleneigenschaften von Proben miteinander verglichen, bei denen das Oxid vor der Epitaxie thermisch bzw. durch einen HF-Ätzschritt entfernt wurde. Wie Tabelle 7 darstellt, zeigen Niedertemperatur-Dünnschichtsolarzellen auf (100)-orientierten Epitaxieschichten, bei denen das Oxid mittels eines HF-Ätzschrittes anstelle der thermischen Oxid-desorption entfernt wurde, momentan noch schlechtere Solarzelleneigenschaften im Vergleich zu Proben, bei denen das Oxid thermisch entfernt wurde. Die äußerst geringen Füllfaktoren sind wahrscheinlich von der Probenprozessierung verursacht, bei der im Siliciumnitrid Kontaktfenster geöffnet werden müssen. Falls das Siliciumnitrid nicht vollständig entfernt wird, so behindert die verbleibende Schicht den Stromtransport zwischen Frontkontakt und Emitter und verursacht die geringen Füllfaktoren. Die für die elektrische Schichtqualität entscheidenden Minoritätsträgerdiffusionslängen betragen  $L_{eff} = 15,0 \mu\text{m}$  bzw.  $L_b = 6,9 \mu\text{m}$  für die (100)- bzw. (111)-orientierte Schicht. Die Probe auf (100)-orientiertem Si weist damit eine deutlich niedrigere Diffusionslänge auf als die vergleichbare Probe mit  $L = 27,8 \mu\text{m}$ , bei der das Oxid thermisch entfernt wurde. Diese Ergebnisse können auf die erhöhten Verunreinigungskonzentrationen an der Grenzfläche zum Substrat bei der Probenpräparation mit HF-Dip zur Oxidentfernung zurückgeführt werden. Die Diffusionslängen der (111)-orientierten Epitaxieschichten unterscheiden sich trotz unterschiedlicher Methode zur Oxidentfernung nicht signifikant auf niedrigem Niveau. Bei beiden Proben ist eine hohe Dichte von ausgedehnten Defekten für die niedrigen Diffusionslängen verantwortlich. Dies wird im folgenden Abschnitt näher erläutert.

**Tabelle 7:** Solarzellendaten und Diffusionslängen von Proben, bei denen das nasschemisch gewachsene Oxid vor der Epitaxie thermisch bzw. mittels HF-Dip entfernt wurde (\* = mit SiN-Antireflexschicht).

Präparation	$T_{dep}$ (°C)	Orient.	$d$ ( $\mu\text{m}$ )	$V_{oc}$ (mV)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$FF$	$\eta$ (%)	$L$ ( $\mu\text{m}$ )
th. Oxidentfernung	650	(100)	15,1	592	15,7	0,774	7,2	27,8
		(111)	15,1	516	12,3	0,735	4,7	6,3
HF-Dip	650	(100)	16,2	576	18,4*	0,198	2,1	15,0
		(111)	16,2	544	22,3*	0,250	3,0	6,9

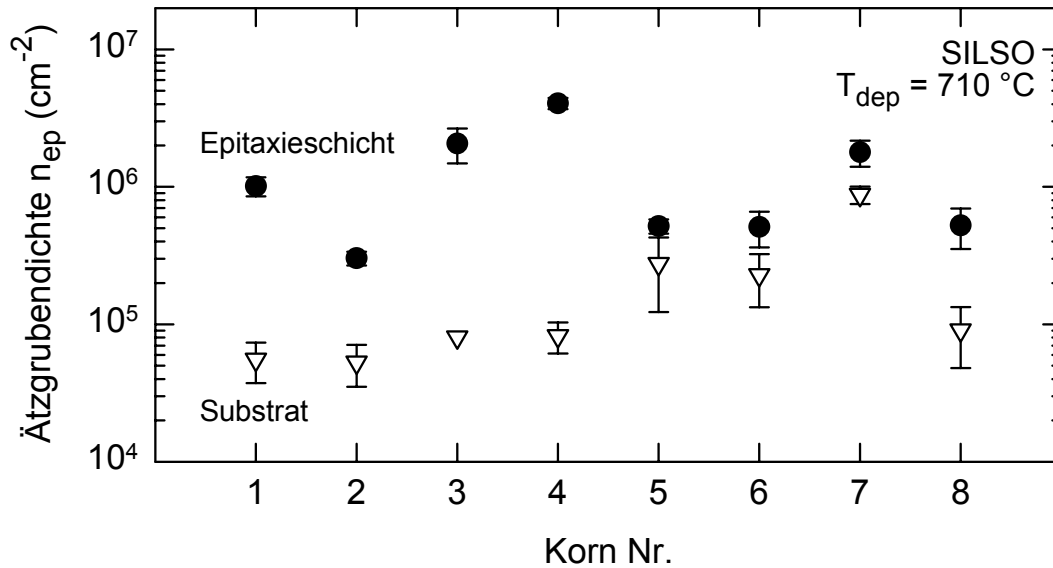
### *Defektdichte und elektrische Eigenschaften polykristalliner Epitaxieschichten*

Abbildung 39 (a) zeigt das Ergebnis einer orts aufgelösten Kurzschlussstrommessung (light beam induced current, LBIC) an einer Solarzelle bestehend aus einer 15  $\mu\text{m}$  dicken, bei  $T_{dep} = 650\text{ }^\circ\text{C}$  mit einer Rate von  $r_{dep} = 0,3\text{ }\mu\text{m}/\text{min}$  abgeschiedenen epitaktischen Absorber- und Emitterschicht auf einem polykristallinen BAYSIX-Substrat. Es ist deutlich zu erkennen, dass die einzelnen Körner unterschiedliche Kurzschlussstromdichten liefern, wobei sich die Korngrenzen nicht durch erhöhte Rekombinationsaktivität auszeichnen. Die unterschiedlichen Grautöne in der Abbildung demonstrieren, dass die Kurzschlussstromdichte  $J_{sc}$  bis zu einem Faktor drei variiert. Eine Erklärung für die Inhomogenität von  $J_{sc}$  liefert Abbildung 39 (b): Die Lichtmikroskop-Aufnahme der Secco-geätzten Oberfläche der polykristallinen Epitaxieschicht zeigt zwei Körner, die eine stark unterschiedliche Dichte von epitaktischen Stapelfehlern aufweisen. Die inhomogenen Defektdichten in den Körnern sind für die inhomogenen elektrischen Eigenschaften der Solarzelle verantwortlich. Tabelle 8 zeigt den Zusammenhang zwischen Kornorientierung und jeweiligem Kurzschlussstrom für ausgewählte Körner der Probe in Abbildung 39 (a). Die Werte lassen sich in drei Bereiche abhängig von der Orientierung einteilen. (i) Die höchsten Ströme erhält man für (115)-orientierte Körner, die terrassierten Si(100)-Oberflächen entsprechen. (ii) Mittlere Werte werden für niedrig indizierte Oberflächen wie (110) und (111) erreicht. (iii) Hochindizierte Oberflächen, etwa (532) oder (194), die sehr stark facettiert sind zeigen nur sehr niedrige Ströme [11]. Diese Untersuchungen, zusammen mit den Ergebnissen auf monokristallinen Substraten, zeigen deutlich, dass die Niedertemperatur-epitaxie mittels IAD hervorragend für (100)-orientierte Oberflächen geeignet ist, auf anderen Oberflächenorientierungen jedoch aufgrund der intrinsischen Bildung von Stapelfehlern stark limitiert ist.



**Abbildung 39:** (a) Ortsaufgelöste Kurzschlussstrommessung an einer polykristallinen Epitaxiesolarzelle auf einem BAYSIX-Substrat. Die Farben kennzeichnen die Höhe des Kurzschlussstromes  $I_{sc}$ , der dem jeweiligen Bereich entnommen wird. Die lokale Inhomogenität der Stromausbeute beträgt bis zu einem Faktor drei. Die teilweise erkennbaren, senkrecht verlaufenden, dunklen Linien stellen die Kontaktfinger der Solarzelle dar. (b) Lichtmikroskop-Aufnahme eines Ausschnittes der Secco-geätzten, polykristallinen Epitaxieschicht auf polykristallinem Substrat. Es sind zwei Körner mit unterschiedlicher Defektdichte erkennbar: Das Korn im linken, oberen Teilbereich des Bildes weist keine Defekte auf, während das Korn im rechten, unteren Teilbereich eine hohe Dichte  $n_{ep} > 10^6 \text{ cm}^{-2}$  von epitaktischen Stapelfehlern zeigt.

Abbildung 40 vergleicht die Versetzungsdichten in acht Körnern in Epitaxieschicht und auf SILSO-Substrat. Für jedes der untersuchten Körner ist die Defektdichte in der Epitaxieschicht höher als im Substrat, die Defektdichte im Substrat bildet jedoch einen signifikanten Anteil von bis zu 50 % der Versetzungsdichte in der Epitaxieschicht.



**Abbildung 40:** Vergleich der Versetzungsdichten in acht Körnern des polykristallinen SILSO-Substrates und der darauf abgeschiedenen Epitaxieschicht. Die Dichte ausgedehnter Defekte im Substrat bildet einen signifikanten Anteil an der Defektdichte in der Epitaxieschicht, die bei  $T_{dep} = 710 \text{ °C}$  abgeschieden wurde. Secco-geätzte Probe, Ätzdauer 90 s.

Korn Orientierung	LBIC Strom ( $\times 10^{-10} \text{ A}$ )
(115)	15.1
(110)	12.0
(111)	14.0
(532)	8.6
(194)	7.2
(321)	7.0

**Tabelle 8:** Korrelation von Kornorientierung und Kurzschlussstrom im jeweiligen Korn, gemessen mit der Methode der orts aufgelöste Kurzschlussstrommessung (LBIC). Die höchsten Werte werden für die (115)-Orientierung erreicht, die einer terrassierten (100)-Oberfläche entspricht.

### Fazit

Die epitaktische Abscheidung von Si-Schichten mittels ionenassistierter Deposition ist auf beliebigen Substratorientierungen möglich. Die resultierende Defektdichte in den epitaktisch gewachsenen Körnern ist deutlich unterschiedlich und führt zu sehr inhomogenen elektrischen Eigenschaften in verschiedenen orientierten Kristalliten und insgesamt im Vergleich zu monokristallinen Schichten zu niedrigen Leerlaufspannungen. Die elektrische Qualität polykristalliner Epitaxieschichten auf Saatschicht leidet unter einer hohen Dichte von ausgedehnten Defekten. Weitere Ergebnisse zur elektronischen Charakterisierung der Epitaxieschichten finden sich in Referenz [12].

### 3.4. Untersuchung des Ladungsträgertransports in nanokristallinem Silicium

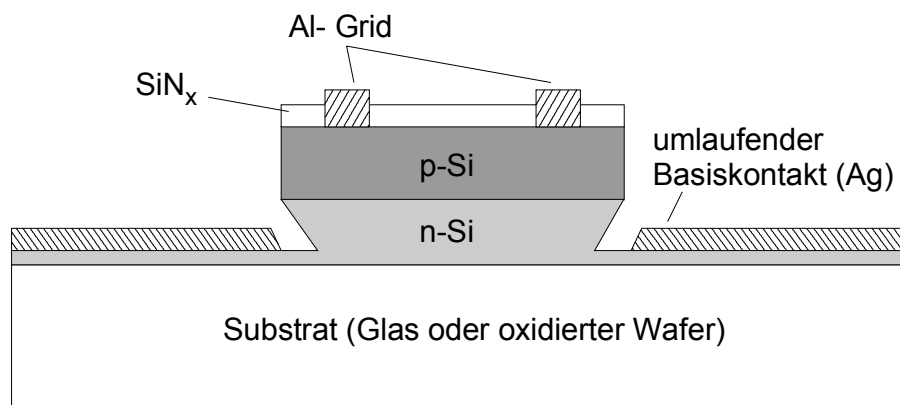
Es wurden Untersuchungen zur Bestimmung von Majoritäts- und Minoritätsträgereigenschaften von nanokristallinen Si-Schichten durchgeführt, die mittels ionenassistierter Deposition bei einer Depositionstemperatur von  $T_{dep} = 810 \text{ }^\circ\text{C}$  auf oxidiertem Siliciumwafer bzw. auf Hochtemperaturglas NK4303 abgeschieden wurden. Untersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop zeigen, dass diese Schichten eine Korngröße von 200 bis 500 nm aufweisen. Wir benutzen Hall-Effekt Messungen bei Raumtemperatur zur Charakterisierung der Majoritätsträger und constant-photocurrent measurement (CPM)-Messungen zur Bestimmung des Produkts aus Minoritätsträgerlebensdauer und Ladungsträgerbeweglichkeit ( $\mu\tau$ -Produkt). Testsolarzellenstrukturen dienen der Ermittlung der photovoltaischen Eigenschaften der nanokristallinen Schichten.

#### Majoritäts- und Minoritätsträgereigenschaften

Die Hall-Beweglichkeit von 1,5  $\mu\text{m}$  dicken nanokristallinen Si-Schichten auf oxidiertem Si-Wafer beträgt  $\mu = 42 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  bei einer gemessenen Ladungsträgerkonzentration von  $p = 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Die bei der Deposition eingestellte Dotierung betrug  $N_A = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Das  $\mu\tau$ -Produkt von Si-Schichten, die auf Glas abgeschieden und mit T-förmigen Silberkontakten versehen wurden, beträgt  $\mu\tau \approx 2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}$ .

#### Solarzellen

Abbildung 41 zeigt die verwendete Solarzellenstruktur. Die Begrenzung des aktiven Solarzelligebietes erfolgt durch Mesa-Ätzen mit anschließender Aufdampfung des umlaufenden Basiskontaktes. Der Al-Kontakt zum p-Gebiet wird in einem Photolithographieschritt mittels lift-off nach der Nitridabscheidung erstellt. Die Dicke der Zelle beträgt 3,4  $\mu\text{m}$ , die Fläche 1  $\text{cm}^2$ .



**Abbildung 41:** Testsolarzelle aus nanokristallinem, ionenassistiert abgeschiedenem Silicium. Die Dicke der Zelle beträgt 3,4  $\mu\text{m}$ , die Fläche 1  $\text{cm}^2$ . Die Begrenzung des aktiven Solarzelligebietes erfolgt durch nasschemisches Ätzen mit anschließender Aufdampfung des umlaufenden Basiskontaktes. Der Al-Kontakt zum p-Gebiet wird in einem Photolithographieschritt und lift-off Prozess nach der Nitridabscheidung erstellt.

Die unter AM 1,5-Beleuchtung gemessenen Strom-Spannungskennlinien zeigen eine Kurzschlussstromdichte von  $J_{sc} = 3,8 \text{ mA/cm}^2$ , eine Leerlaufspannung von  $V_{oc} = 372 \text{ mV}$ , einen Füllfaktor von  $FF = 50 \%$  und einen Wirkungsgrad von  $\eta = 0,72 \%$  der nanokristallinen Testsolarzellen. Der niedrige Wert des Füllfaktors lässt sich auf einen hohen Serienwiderstand zurückführen, der prozessbedingt aus der geringen Schichtdicke der Si-Schicht am Basiskontakt resultiert. Der niedrige Wert des Wirkungsgrads ist auch auf das nicht optimierte Dotierprofil, das einen „ausgeschmierten“ pn-Übergang erzeugt, zurückzuführen. Bei einem nicht abrupten pn-Übergang ist der Beitrag des elektrischen Feldes am pn-Übergang zur Ladungsträgersammlung geringer, wodurch sich die Ladungsträgersammlung und -trennung verschlechtert. Es bedarf einer weiteren Optimierung des IAD-Prozesses, z. B. der Einführung einer kurzen Wachstumsunterbrechung während der Aufheizphase der Phosphor-Dotierquelle, zur Herstellung abrupter pn-Übergänge.

## 4. Solarzellen-Design

### 4.1. Einbau von Lichtfallen zur Erhöhung der Absorption

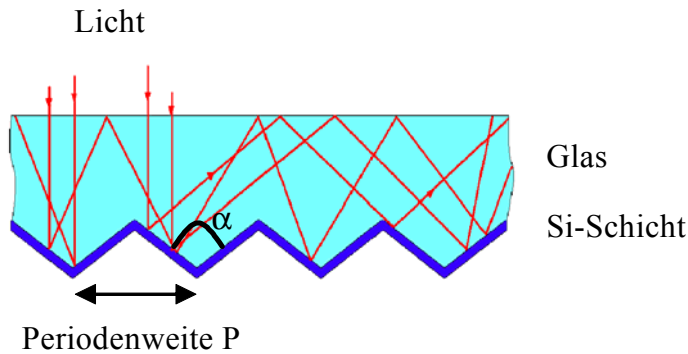
Die Funktion von Lichtfallen basiert auf der Verlängerung des Lichtweges in der Siliciumschicht, die zu einer Erhöhung der Lichtabsorption führt. Lichtfallen nutzen den Effekt der Totalreflexion an der Grenzfläche zwischen Silicium und Glas. Im Zusammenspiel mit dem Reflektor auf der Rückseite der Solarzelle wird durch mehrfache interne Reflexion der Weg des Lichts in der Zelle und damit die Absorptionswahrscheinlichkeit wesentlich erhöht.

Mit der Absorption von Sonnenstrahlung (AM1.5G) im Wellenlängenbereich von 300 bis 1250 nm kann ein theoretischer maximaler Kurzschlussstrom einer Solarzelle von  $j_{\max} = 48.2 \text{ mA/cm}^2$  erzielt werden. Licht einer bestimmten Wellenlänge wird nur dann absorbiert, wenn die Weglänge des Lichtstrahls in der Solarzelle größer ist als die Absorptionslänge, die dem Inversen des Absorptionkoeffizienten  $\alpha$  entspricht. Zum Beispiel wird in einer Silicium-Schicht mit einer Dicke von  $W = 30 \text{ }\mu\text{m}$  nur Licht mit einer Wellenlänge kleiner als 900 nm absorbiert, was zu einer maximal erreichbaren Kurzschlussstromdichte von  $33 \text{ mA/cm}^2$  führt.

Die meisten Ansätze zur theoretischen Berechnung von Lichtfallen basieren auf der geometrischen Strahlenoptik. Wir benutzen zur Modellierung geometrischer Lichtfallenstrukturen das Monte-Carlo-Simulationprogramm SUNRAYS [13]. Dieses Programm verfolgt den Weg von Lichtstrahlen in einer definierten Solarzellenstruktur gemäß den Gesetzen der geometrischen Optik und berechnet die interne Quantenausbeute der Solarzelle als Funktion der Lichtwellenlänge und die der Absorption entsprechenden Kurzschlussstromdichte. Wie Abbildung 42 zeigt, erlaubt Glas als Trägermaterial für dünne Siliciumschichten durch entsprechende Formgebung die Implementierung von Lichtfallen und ist als so genanntes Superstrat auf der lichtzugewandten Seite Bestandteil der Lichtfallenstruktur.

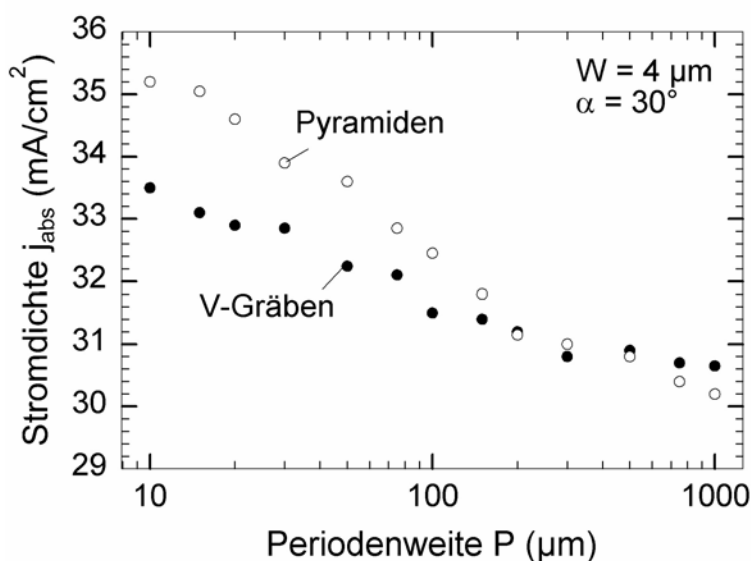
Die Simulationen mit SUNRAYS zeigen, dass ein besonders effizienter Lichteinfang in Silicium erzielt wird, das auf Glas mit einer Textur mit V-Gräben oder Pyramiden in einer Superstratkonfiguration abgeschieden wird. Die optimalen Geometrieparameter dieser beiden Texturen, wie Periodenweite  $P$  und Spitzenwinkel  $\alpha$ , wurden bestimmt, um eine hohe Kurzschlussstromdichte zu erzielen.





**Abbildung 42:** V-Graben texturiertes Glas in Superstratkonfiguration wirkt als Lichtfalle. Textur mit Periodenweite  $P$  und Spitzenwinkel  $\alpha$ .

In Abbildung 43 ist die aus der Simulation resultierende, maximale Kurzschlussstromdichte  $j_{\text{abs}}$  für Superstratkonfigurationen mit Texturen aus V-Gräben bzw. Pyramiden als Funktion der Periodenweite  $P$  dargestellt. Die Silicium-Schichtdicke wurde zu  $W = 4 \mu\text{m}$  angenommen und der Spitzenwinkel zu  $\alpha = 30^\circ$ . Bei einem nicht texturierten Glas in Superstratkonfiguration wird mit dieser Silicium-Schichtdicke eine Kurzschlussstromdichte von nahezu  $20 \text{ mA/cm}^2$  erreicht. Bei Siliciumschichten auf texturiertem Glas steigt die Kurzschlussstromdichte kontinuierlich mit abnehmender Periodenweite an. Unterhalb von etwa  $20 \mu\text{m}$  strebt die Kurzschlussstromdichte  $j_{\text{abs}}$  einem Sättigungswert von  $35 \text{ mA/cm}^2$  für den Fall einer Textur mit Pyramiden entgegen. Eine Sättigung der Kurzschlussstromdichte  $j_{\text{abs}}$  für den Fall der V-Graben-Textur ergibt sich erst bei Periodenweiten von ca.  $1 \mu\text{m}$ , die aber bei der von uns angewandten mechanischen Strukturierung nicht realisierbar sind. Die Kurzschlussstromdichte  $j_{\text{abs}}$  des mit Pyramiden texturierten Glassuperstrates ist höher als der Wert für das mit V-Gräben texturierte Glassuperstrat, da ersteres eine dreidimensionale und letzteres eine zweidimensionale Struktur darstellt. Effiziente Lichtfallen erfordern also in jedem Fall möglichst kleine Periodenweiten zwischen  $10$  und  $100 \mu\text{m}$ .



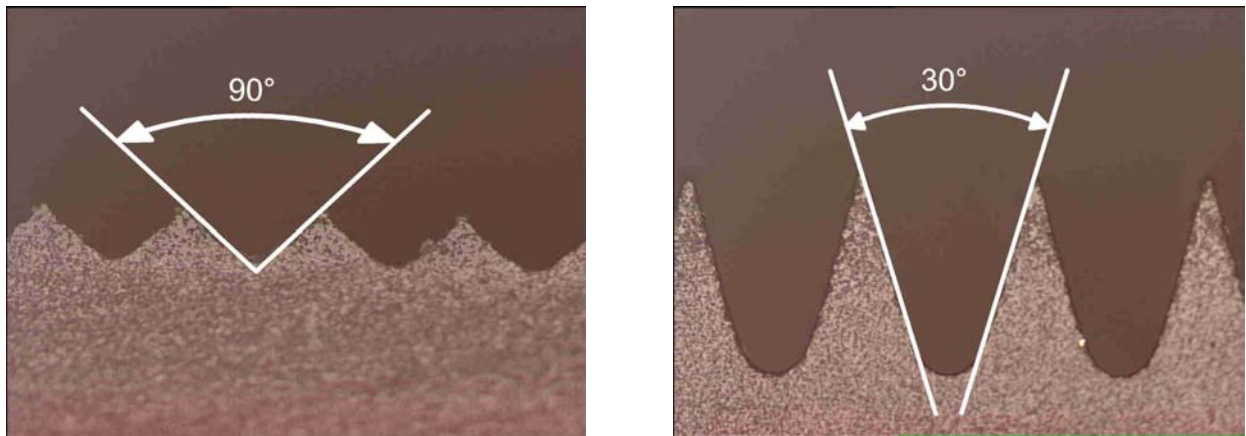
**Abbildung 43:** Maximale theoretisch erreichbare Kurzschlussstromdichten  $j_{\text{abs}}$  von Superstratsolarzellenstrukturen texturiert mit V-Gräben bzw. Pyramiden als Funktion der Periodenweite  $P$  bei einer Silicium-Schichtdicke  $W = 4 \mu\text{m}$  und einem Spitzenwinkel  $\alpha = 30^\circ$  der Strukturen.

In gleicher Weise zeigen die Simulationsrechnungen mit SUNRAYS, dass der Spitzenwinkel einer Textur kleiner als  $90^\circ$  sein sollte, um eine möglichst hohe Kurzschlussstromdichte größer als  $30 \text{ mA/cm}^2$  zu erreichen.

Ein mögliches und darüber hinaus flexibles Verfahren zur Formgebung ist das mechanische Strukturieren der Glasoberfläche. Hierbei können eine Vielzahl von Strukturgeometrien hergestellt werden, die ausschließlich von der Form des Sägewerkzeugs abhängen und so eine Optimierung der geometrischen Parameter wie Textur, Spitzenwinkel und Periodenweite sowohl hinsichtlich des Lichteinfangs als auch bezüglich der Schichtdeposition auf das strukturierte Glas ermöglichen.

Wir verwenden hierzu eine konventionelle Halbleitersäge des Herstellers DISCO HI-TEC (Modell DAD 321), mit der Bearbeitungsgenauigkeiten im  $\mu\text{m}$ -Bereich erreicht werden. Der Spitzenwinkel der Textur ist durch die geometrische Form des Diamantsägeblattes vorgegeben, das wir ebenfalls von DISCO HI-TEC beziehen. Diamantsägeblätter mit einem Spitzenwinkel von  $60^\circ$  und  $90^\circ$  sind im Lieferprogramm enthalten, während Sägeblätter mit kleinerem Winkel, die für einen optimalen Lichteinfang in der texturierten Glasoberfläche vorzuziehen sind, als Sonderanfertigungen bezogen werden.

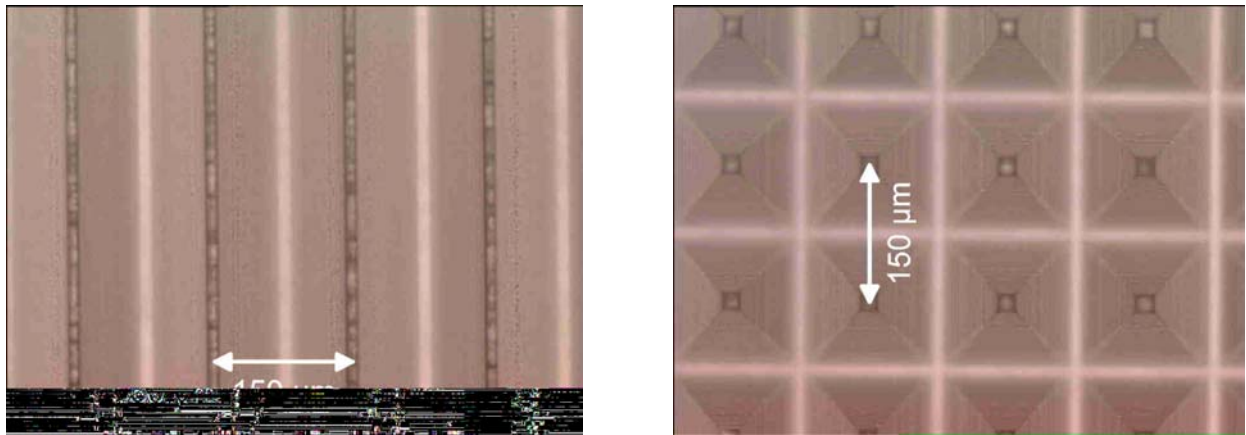
In Abbildung 44 und Abbildung 45 sind lichtmikroskopische Aufnahmen mechanisch texturierter Glassubstrate (CORNING 1737 F) gezeigt. Der Spitzenwinkel  $\alpha$  der Texturen ist  $30^\circ$  bzw.  $90^\circ$ , sie wurden im Einzelschnittverfahren hergestellt.



**Abbildung 44:** Lichtmikroskopische Aufnahmen der Seitenansicht von Texturen mit V-Gräben unterschiedlicher Spitzenwinkel.

Bei der Strukturierung der V-Gräben kann mit Vorschubgeschwindigkeiten bis  $10 \text{ mm/s}$  gearbeitet werden (zum Vergleich: bei der Bearbeitung von Siliciumwafern sind Vorschubgeschwindigkeiten bis  $160 \text{ mm/s}$  möglich). Zur Herstellung der Pyramiden wird das mit V-Gräben versehene Glassubstrat um  $90^\circ$  gedreht und nochmals bearbeitet (siehe Abbildung 45). Hierbei muss die Vorschubgeschwindigkeit um eine weitere Größenordnung auf  $1 \text{ mm/s}$  reduziert werden [14].

Die mechanische Bearbeitung von Glassubstraten mittels einer Halbleitersäge ermöglicht die Optimierung von Texturparametern wie Periodenweite  $P$  und Spitzenwinkel  $\alpha$  sowohl hinsichtlich des Lichteinfangs als auch bezüglich der nachfolgenden Schichtdeposition. Die optimierten Parameter können dann direkt in den Glasherstellungsprozess, zum Beispiel durch Walzen des noch weichen Floatglases, implementiert werden.



**Abbildung 45:** Lichtmikroskopische Aufnahmen der Aufsicht auf eine Textur mit V-Gräben (links) und mit Pyramiden (rechts). Die Periodenweite  $P$  ist in beiden Fällen  $150\ \mu\text{m}$ . Die dunklen Bereiche entsprechen den Spitzen der V-Gräben bzw. Pyramiden.

Bei unserem Verfahren bestimmen jedoch die Dimensionen des Diamantsägeblattes die Geometrie der Textur. Ein Spitzenwinkel von  $30^\circ$  ist der kleinste noch realisierbare Winkel, da die mechanische Stabilität des Blattes im Spitzenbereich dann drastisch abnimmt. Weiterhin bestimmt diese Größe letztendlich auch die Periodenweite der Textur, da das Sägeblatt nicht beliebig dünn hergestellt werden kann.

#### **4.2. Entwicklung transparenter leitfähiger Oxide (TCOs) für Front- und Rückkontakt der Solarzellen**

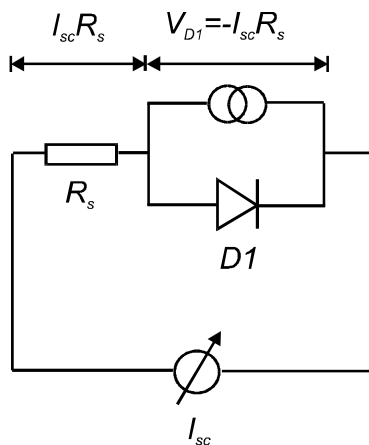
Für die Entwicklung transparenter Kontakte der Silicium-Solarzellen konnten Synergien innerhalb des *ipe* genutzt werden, da in dem Vorhaben "Kostengünstige Dünnschichtsolarzellen mit höchstem Wirkungsgrad: CIS 2000" (FKZ 032 8059 F /9) ebenfalls Al-dotierte ZnO-Kontakte für Kupfer-Indium-Gallium-Selenid-Solarzellen benötigt wurden. Der apparative und entwicklungstechnische Aufwand verteilte sich daher auf beide Vorhaben, so daß dieses Arbeitspaket mit vergleichsweise geringem Aufwand die jeweils notwendigen TCO-Schichten zur Verfügung stellen konnte. Mögliche Begrenzungen der Solarzellenwirkungsgrade lassen sich dabei zumindest für Si-Zellen kaum ausräumen, da die am *ipe* hergestellten ZnO- und ITO-Schichten weltweite Maximalwerte an Transmission und Leitfähigkeit reproduzieren.

Eine zusätzliche Weiterentwicklung im Blick auf großflächige industrielle Anwendungen mit wirtschaftlich konkurrenzfähigen Abscheideraten und Kosten erfolgt innerhalb des Verbund-

vorhabens "Zinkoxidschichten für Dünnschichtsolarzellen: Material- und Grenzflächenforschung – Teilprojekt Uni Stuttgart" (FKZ 01 SF 0033), dessen Ergebnisse dem hier berichteten wie dem Anschlußvorhaben bei Bedarf zur Verfügung stehen.

### 4.3. Untersuchung verschiedener ladungstrennender Übergänge

Die Besonderheiten des elektrischen Ladungsträgertransports in Heterostruktursolarzellen werden im folgenden vergleichend zu Solarzellen mit pn-Homoübergang erläutert. Ohne Beschränkung der Allgemeinheit werden Kurzschlussbedingungen zugrunde gelegt. Abbildung 46 zeigt das Ersatzschaltbild einer pn-Homostruktursolarzelle im Kurzschlussbetrieb.



**Abbildung 46:** Ersatzschaltbild einer Solarzelle mit pn-Homoübergang im Kurzschluss. Der Spannungsabfall  $V_{D1}$  an der Diode  $D1$  entspricht dem Spannungsabfall am Serienwiderstand  $R_s$ .

Im Kurzschlussbetrieb entspricht der Spannungsabfall an der Diode  $D1$ , welche die Rekombination in der Solarzelle beschreibt,  $V_{D1} = -R_s I_{sc}$ . Für typische Werte  $R_s = 1 \Omega$  und  $I_{sc} = 30 \text{ mA}$  bezogen auf eine Fläche  $A = 1 \text{ cm}^2$  ist  $V_{D1} = 30 \text{ mV}$ . Derartig geringe Werte von  $V_{D1}$  sind in Heterostruktursolarzellen im Kurzschlussbetrieb im allgemeinen nicht gegeben, was wir anhand des in Abbildung 47 (a) dargestellten Ersatzschaltbilds einer Heterostruktursolarzelle erläutern. Der Serienwiderstand  $R_s$  der Homostruktur in Abbildung 46 ist in Abbildung 47 (a) durch eine Diode  $D2$  ersetzt. Diese Diode stellt ein resistives Element mit nichtlinearer I/V-Charakteristik dar und beschreibt den Ladungsträgertransport über die Potentialbarriere an der Grenzfläche. Im einfachsten Fall kann dieser Transport mit dem Modell der thermionischen Emission beschrieben werden, wobei unter Kurzschlussbedingungen lediglich die Emission von Ladungsträgern aus der Basis in den Emitter berücksichtigt werden muss. Es gilt

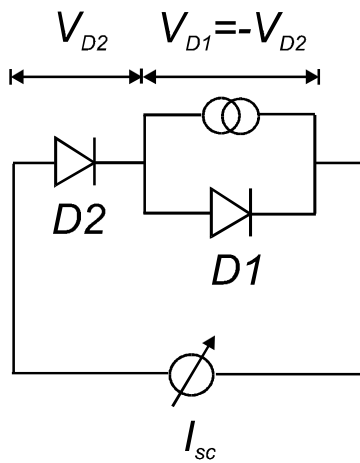
$$j = A^* T^2 \exp\left(\frac{-\Delta E_c}{kT}\right) \Delta n_{it} \quad \text{Gleichung 1}$$

wobei  $\Delta n_{it}$  die Überschussladungsträgerdichte an der Grenzfläche ist und  $A^*$  der Richardson-Konstanten entspricht. Abbildung 47 (b) veranschaulicht den Ladungsträgertransport in einem schematisch skizzierten Banddiagramm. Da im Kurzschlussbetrieb  $j = J_{sc}$  gilt, folgt aus Gleichung 1

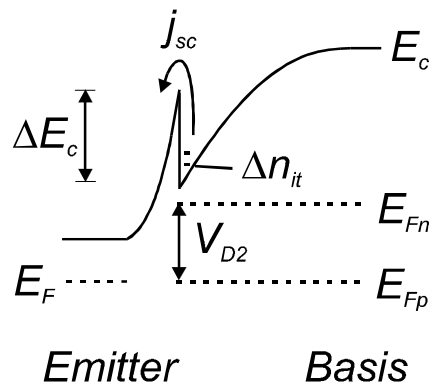
$$\Delta n_{it} = \frac{j_{sc}}{A^* T^2} \exp\left(\frac{\Delta E_c}{kT}\right) \quad \text{Gleichung 2}$$

Die von  $j_{sc}$  und  $\Delta E_c$  abhängige Überschussladungsträgerdichte  $\Delta n_{it}$  führt zu einem Spannungsabfall zwischen Grenzfläche und Halbleitervolumen  $V_{D2}$ . Dieser der Diode D2 zugeordnete Spannungsabfall vergrößert die Raumladungszone im Emittor, so dass die Überschussladungsträgerdichte  $\Delta n_{it}$  durch die zusätzliche Ladung ionisierter Dotieratome in der Raumladungszone des Emittors kompensiert wird. Der Spannungsabfall an D1 stimmt mit dem Spannungsabfall des resistiven Elements D2 im Kurzschluss betragsmäßig überein. Liegt eine Klemmenspannung  $V$  an der Solarzelle an, so ist der Spannungsabfall an der Diode D1 um  $V_{D2}$  kleiner als die Klemmenspannung  $V$ .

(a)

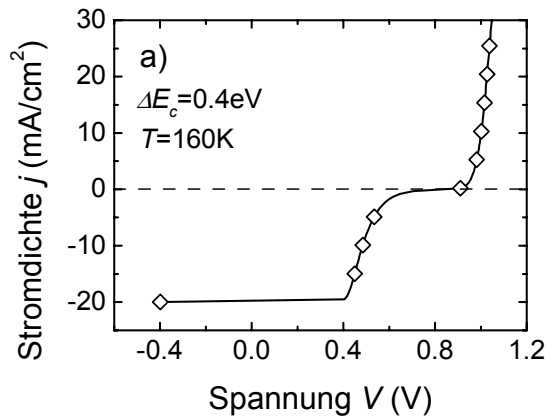


(b)



**Abbildung 47:** (a) Ersatzschaltbild einer Heterostruktursolarzelle unter Kurzschlussbedingungen. Der Diode D2 ist der Ladungsträgertransport an der Grenzfläche, der Diode D1 der Rekombinationsstrom in der Basis zugeordnet. (b) Banddiagramm einer Heterostruktursolarzelle unter Kurzschlussbedingungen. Die Überschussladungsträgerdichte  $\Delta n_{it}$  an der Grenzfläche führt zu einem Spannungsabfall  $V_{D2}$  zwischen Grenzfläche und Halbleitervolumen, der als Spannungsabfall der Diode D1 im Ersatzschaltbild der Teilabbildung (a) berücksichtigt wird.

Der vom Arbeitspunkt der Diode abhängige Spannungsabfall  $V_{D2}$  führt zu einer S-förmigen Krümmung der  $I/V$ -Kennlinie. Abbildung 48 zeigt eine berechnete Kennlinie einer (n) a-Si:H/(p) c-Si Solarzelle bei einer Temperatur von  $T = 160$  K und einer Leitungsbanddiskontinuität von  $\Delta E_c = 0,4$  eV.



**Abbildung 48:** Berechnete  $I/V$ -Kennlinie einer (n) a-Si:H/(p) c-Si Solarzelle.

#### 4.4. Entwicklung und modellhafte Beschreibung verschiedener Solarzellenstrukturen

Da die in Kap. 1 und 2 entwickelten Dünnschichtsolarzellen auf Glas erheblichen Begrenzungen unterliegen, und der Schwerpunkt der Entwicklungsarbeiten zu den erfolgversprechenden Ansätzen gemäß Kap. 6 verlagert wurde, ergab sich im Projektverlauf keine Notwendigkeit mehr, die hier geplanten Untersuchungen durchzuführen. Stattdessen wurden monokristalline Transfer-Solarzellen gemäß Kap. 6.2. optimiert, soweit dies im Rahmen dieses Vorhabens noch möglich war. Die Arbeiten zur Beschreibung von Heterostruktur-Solarzellen (aSi/cSi) sind in Kap. 4.3 sowie 5.1 kurz zusammengefasst.

### 5. Untersuchung und Optimierung der Silicium-Dünnschichtsolarzellen

#### 5.1. Herstellung und Charakterisierung einzelner, für die Funktion der Solarzellen wesentlicher Grenzflächen

Um Nukleation und Wachstum der nanokristallinen Siliciumschichten zu verstehen, wurden Photolumineszenz- und Raman-Messungen an der Vorder- und der Rückseite der hergestellten Schichten vorgenommen (vgl. Kap. 3). Diese Messungen zeigen die bekannten amorphen Zwischenschichten zu Beginn des Wachstums, welche bei geeigneter Wahl der Abscheidebedingungen vermieden werden können. Dabei entstehen jedoch offenporige nanokristalline Schichten, die atmosphärische Verunreinigungen aufnehmen können und somit die Stabilität der elektronischen Eigenschaften beeinträchtigen.

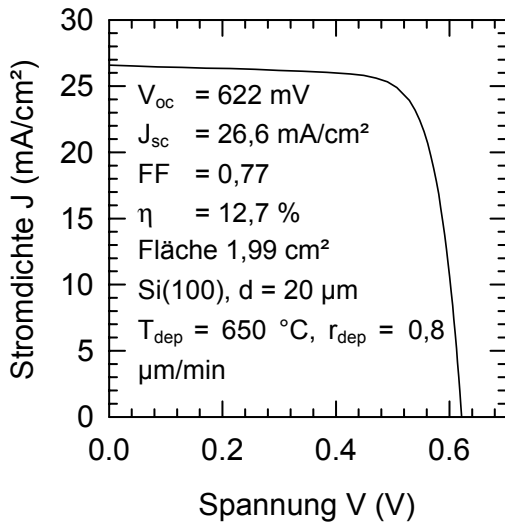
Heterostruktur-Solarzellen, die einen amorphen Emitter auf kristallinen Wafern benutzen (vgl. Kap. 4.3), sind ganz besonders von der Qualität der Heterogrenzfläche sowie der Anbindung des transparenten Kontaktes abhängig. Hierzu wurden ausführliche elektrische Messungen durchgeführt, deren wesentliches Ergebnis darin besteht, dass bei geeigneter Reinigung und Prozessführung die erzielten Wirkungsgrade nur durch die Qualität des Wafer-Materials begrenzt sind. [49] Diese Arbeiten werden in dem Verbundvorhaben "Grundlagen und Technologie von Solarzellen auf der Basis von a-Si/c-Si Heterostrukturen – Teilprojekt Uni Stuttgart" (FKZ 01 SF 0017) fortgeführt.

## 5.2. Messung optoelektronischer Kenndaten der hergestellten Solarzellen

Zur Evaluierung der Solarzeleigenschaften wurden Si-Dünnschicht-Solarzellen aus (100)-orientierten Epitaxieschichten mit einem einfachen Photolithographieprozess hergestellt. Dazu wurden auf einer ganzflächig abgeschiedenen SiN-Schicht, die der Oberflächenpassivierung und gleichzeitig der Antireflexbeschichtung dient, Kontaktfenster geöffnet und Ti/Pd/Ag-Frontkontakte mit einem lift-off Prozess hergestellt. Der Rückseitenkontakt wurde durch ganzflächige Bedampfung des p<sup>+</sup>-Typ Substratwafers realisiert. In einem zweiten Photolithographieschritt wurde der aktive Bereich der Solarzelle begrenzt: Ein nach einem Ätzschritt in Mesa-Ätze entstehender Graben trennt den Probenrand elektrisch vom aktiven Solarzellenbereich.

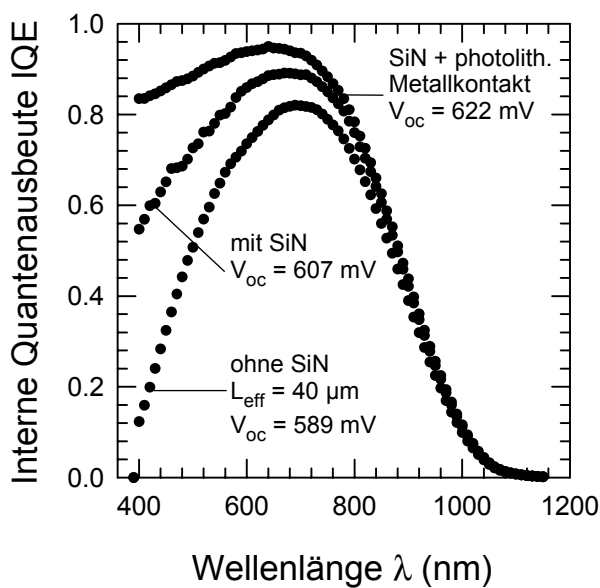
Abbildung 49 zeigt die Hellkennlinie einer Si-Dünnschicht-Solarzelle auf einer (100)-orientierten Epitaxieschicht der Dicke  $d = 20 \mu\text{m}$ . Die Schicht wurde bei  $T_{dep} = 650 \text{ }^\circ\text{C}$  mit einer Rate von  $r_{dep} = 0,8 \mu\text{m}/\text{min}$  deponiert. Diese Solarzelle erreicht mit einem epitaktisch abgeschiedenen Emitter und einer SiN-Antireflex- und Passivierschicht eine Leerlaufspannung von  $V_{oc} = 622 \text{ mV}$  und eine Kurzschlussstromdichte von  $J_{sc} = 26,6 \text{ mA}/\text{cm}^2$ . Bei einem Füllfaktor von  $FF = 0,77$  ergibt sich ein Wirkungsgrad von  $\eta = 12,7 \%$  (unabhängig bestätigt durch FhG-ISE). Als Vergleich zur Einordnung der Solarzellendaten dient eine Solarzelle auf einer Si-Epitaxieschicht, die vor Beginn dieses Projektes mittels ionenassistierter Deposition abgeschieden wurde: Diese Solarzelle erreicht ebenfalls mit einem epitaktisch abgeschiedenen Emitter und einer SiN-Antireflex- und Passivierschicht eine Leerlaufspannung von  $V_{oc} = 540 \text{ mV}$  und eine Kurzschlussstromdichte von  $J_{sc} = 26,8 \text{ mA}/\text{cm}^2$ . Bei einem Füllfaktor von  $FF = 0,71$  ergibt sich ein Wirkungsgrad von  $\eta = 10,2 \%$  (unbestätigt). Die Epitaxieschicht mit einer Dicke von  $d = 16,8 \mu\text{m}$  wurde bei  $T_{dep} = 700 \text{ }^\circ\text{C}$  mit einer Depositionsrate von  $r_{dep} = 0,09 \mu\text{m}/\text{min}$  hergestellt.

Die gemessene Kurzschlussstromdichte von  $J_{sc} = 26,6 \text{ mA}/\text{cm}^2$  wird durch Quantenausbeutemessungen bestätigt: Aus der EQE folgt eine Kurzschlussstromdichte  $J_{sc,EQE} = 26,2 \text{ mA}/\text{cm}^2$ , die IQE-Daten ergeben  $J_{sc,IQE} = 28,3 \text{ mA}/\text{cm}^2$ . Die maximale Prozessstemperatur beträgt  $810 \text{ }^\circ\text{C}$  während der zehnmütigen Oxidation unmittelbar vor Beginn der Epitaxie. Die Deposition selbst und die wenigen nachfolgenden Prozessschritte finden bei Temperaturen  $\leq 650 \text{ }^\circ\text{C}$  statt. Bei diesem Solarzellenprozess sind weder Diffusion noch Oxidation bei hohen Temperaturen im Bereich  $800 \dots 1050 \text{ }^\circ\text{C}$  erforderlich.



**Abbildung 49:** Hellkennlinie einer monokristallinen Si-Dünnschichtsolarzelle, die aus einer bei  $T_{dep} = 650\text{ °C}$  mit  $r_{dep} = 0,8\text{ }\mu\text{m/min}$  abgeschiedenen Epitaxieschicht mit in-situ Emitter hergestellt wurde. Der Wirkungsgrad von  $\eta = 12,7\%$  (unabhängig bestätigt durch FhG-ISE) wird mit photolithographisch strukturiertem Frontkontakt und SiN-Antireflex- und Passivierschicht erreicht. Nach der Schichtabscheidung werden Prozesstemperaturen von maximal ca.  $420\text{ °C}$  für Nitridabscheidung und Kontakttemperatur angewandt.

Abbildung 50 zeigt einen Vergleich von Quantenausbeutemessungen an Proben mit unterschiedlich behandelter Oberfläche und ansonsten identischen Herstellungsbedingungen. Während die Probe mit unpassivierter Oberfläche eine niedrige Quantenausbeute im Bereich kurzer und mittlerer Wellenlängen aufweist, erhöht eine nachträgliche SiN-Beschichtung der mit Metallkontakt versehenen Si-Oberfläche die IQE in diesem Bereich merklich. Die höchste Quantenausbeute und damit die größte Leerlaufspannung und Kurzschlussstromdichte erreicht die Probe, bei der die SiN-Schicht direkt auf die RCA-gereinigte Si-Oberfläche abgeschieden und der Frontkontakt anschließend photolithographisch hergestellt wurde. Die im Vergleich zu Hocheffizienz-Siliciumsolarzellen noch immer niedrige IQE im kurzwelligen Bereich kann vermutlich durch weitere Optimierung des Dotierprofils des Emitters noch verbessert werden.



**Abbildung 50:** Einfluss der Oberflächenbehandlung auf die IQE: Die Probe mit unpassivierter Oberfläche zeigt eine schlechte Quantenausbeute im Spektralbereich  $\lambda < 600\text{ nm}$ , die beste Quantenausbeute und damit die höchste Leerlaufspannung und Kurzschlussstromdichte weist die SiN-beschichtete Probe mit photolithographisch hergestelltem Frontkontakt auf. Die schlechte IQE im roten Spektralbereich ist durch Rekombinationsverluste im hochdotierten Substrat bedingt.



### *Epitaxie in Wasserstoffatmosphäre*

Epitaktische Abscheidungen von Silicium mittels MBE werden i. d. R. unter UHV-Bedingungen zur Minimierung der Verunreinigungskonzentrationen in der Epitaxieschicht durchgeführt. Der vakuumtechnische Aufwand für das Erreichen eines Ultrahochvakuums ist in einem kostengünstigen, industriellen Prozess nicht durchführbar. Alternativ ermöglicht die Zugabe von hochreinem Wasserstoff, dass niedrige Verunreinigungskonzentrationen auch in einer Wasserstoffatmosphäre im Hochvakuum bei z. B.  $10^{-4}$  Pa erreicht werden. In sog. „pump and purge“-Prozessen lassen sich durch Spülen mit gereinigtem Wasserstoff und anschließendem Evakuieren die Partialdrücke von dominierenden Verunreinigungen wie CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O auf ein Niveau verringern, das UHV-Bedingungen entspricht. Eine obere Grenze für den Druck im Depositionsreaktor wird von der mittleren freien Weglänge der Si- und Dotierstoffatome in der Gasphase vorgegeben, die für eine gerichtete Abscheidung deutlich größer sein sollte als der Abstand der Si-Quelle zum Substrat von ca. 30 cm in der Anlage zur ionenassistierten Deposition. Bei einem maximalen H<sub>2</sub>-Partialdruck von  $10^{-2}$  Pa beträgt die mittlere freie Weglänge ca. 1 m. Der Elektronenstrahlverdampfer schränkt den zulässigen Depositionsdruck noch weiter ein: Zur Vermeidung von Hochspannungsüberschlägen ist hier ein Druck unterhalb von  $5 \times 10^{-3}$  Pa erforderlich.

Zur Demonstration der epitaktischen Abscheidung in Wasserstoffatmosphäre wurden mittels ionenassistierter Deposition Si-Epitaxieschichten bei Substrattemperaturen von  $T_{dep} = 540, 650$  und  $750$  °C bei H<sub>2</sub>-Partialdrücken von  $1,5 \times 10^{-4}$ ,  $1 \times 10^{-3}$  bzw.  $4 \times 10^{-3}$  Pa abgeschieden. Wasserstoff von der Reinheit 6 N erhält durch einen Gasreiniger vom Typ Gatekeeper der Fa. Aeronex die Reinheit 9 N. Wie Tabelle 9 darstellt, ergeben sich die höchsten Leerlaufspannungen von Testsolarzellen, die jedoch noch etwas niedriger sind als die Vergleichswerte von Schichten, die im UHV abgeschieden wurden, bei hoher Depositionstemperatur von  $T_{dep} = 650$  bzw.  $750$  °C und einem niedrigen H<sub>2</sub>-Partialdruck von  $1,5 \times 10^{-4}$  Pa. Bei  $T_{dep} = 540$  °C und höherem H<sub>2</sub>-Partialdruck von  $1 \dots 4 \times 10^{-3}$  Pa ist  $V_{oc}$  deutlich niedriger. Die Minoritätsträgerdiffusionslänge der bei  $T_{dep} = 650$  °C,  $r_{dep} = 0,36$  µm/min und einem H<sub>2</sub>-Partialdruck von  $1,5 \times 10^{-4}$  Pa abgeschiedenen Epitaxieschicht ist mit  $L = 32$  µm nahezu so hoch wie die von Epitaxieschichten mit  $L = 40$  µm, die bei ansonsten identischen Depositionsparametern im UHV abgeschieden wurden.

**Tabelle 9:** Leerlaufspannung  $V_{oc}$  von Testsolarzellen auf Epitaxieschichten, die in Wasserstoffatmosphäre bzw. im UHV abgeschieden wurden.

H-Partialdruck $p_{H_2}$ (Pa)	Depositionstemperatur $T_{dep}$ (°C)	Leerlaufspannung $V_{oc}$ (mV)
$40 \times 10^{-4}$	540	329
$10 \times 10^{-4}$	540	439
UHV	550	560
$1,5 \times 10^{-4}$	650	524
UHV	650	570
$1,5 \times 10^{-4}$	750	530
UHV	710	570

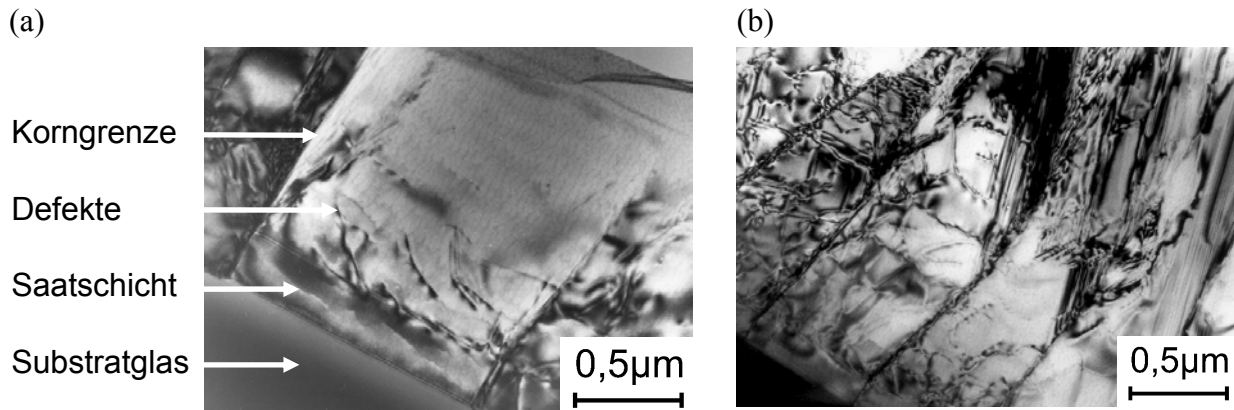
Die Verschlechterung der Schichtqualität bei epitaktischer Abscheidung in Wasserstoffatmosphäre ist auch aus der Literatur bekannt: Wolff et al. finden in ihren Untersuchungen zur Epitaxie in Wasserstoffatmosphäre, dass bei Depositionstemperaturen  $T_{dep} > 550$  °C, also oberhalb der maximalen Desorptionstemperatur von Wasserstoff von der Si-Oberfläche, die Eigenschaften der epitaktischen Schicht nicht durch die Wasserstoffatmosphäre beeinflusst werden [15]. Bei niedrigeren Temperaturen stellen die Autoren eine Verringerung der Schichtqualität fest. Ferner ist bekannt, dass auf der Si-Oberfläche adsorbierter Wasserstoff die Oberflächenrekonstruktion ändert, Adsorptionsplätze für Si-Adatome besetzt und die Oberflächendiffusion von Si-Adatomen verringert. Die daraus resultierende erhöhte Dichte von strukturellen Defekten kann die beobachtete Verringerung der Leerlaufspannung von  $V_{oc} = 570$  mV im UHV auf  $V_{oc} < 450$  mV bei niedriger Depositionstemperatur von  $T_{dep} = 540$  °C und hohem Wasserstoff-Partialdruck von  $1 \dots 4 \times 10^{-3}$  Pa erklären.

#### *Versuche zu polykristallinen Silicium-Dünnschichtsolarzellen auf Glas*

Untersuchungen zur Abhängigkeit der Leerlaufspannung  $V_{oc}$  bzw. des Wirkungsgrades  $\eta$  von Solarzellen von der Korngröße  $g$  der Absorberschicht zeigen, dass entweder  $g < 10^2$   $\mu\text{m}$  oder  $g > 10^2$   $\mu\text{m}$  nötig ist, um einen Solarzellenwirkungsgrad  $\eta > 10$  % zu erreichen [16]. Die direkte Abscheidung von Si mittels IAD auf metallbeschichtetem Glas als einem kostengünstigen Substrat führt zu Korngrößen im Bereich  $g \ll 1$   $\mu\text{m}$  und Leerlaufspannungen von  $V_{oc} < 100$  mV [17]. Größere Körner sind nur durch die Verwendung sog. Saatschichten möglich.

Abbildung 51 (a) und (b) zeigt Querschnitts-TEM (XTEM)-Aufnahmen von polykristallinen Epitaxieschichten auf (111)-texturierten, laserkristallisierten Saatschichten mit unterschiedlichen Defektdichten. Während Abbildung 51 (a) ein defektarmes Korn darstellt, sind die Kristallite in Abbildung 51 (b) sehr defektreich mit Defektdichten  $n_{ep} > 10^8$   $\text{cm}^{-2}$ . Die Korngrößen der Saat-

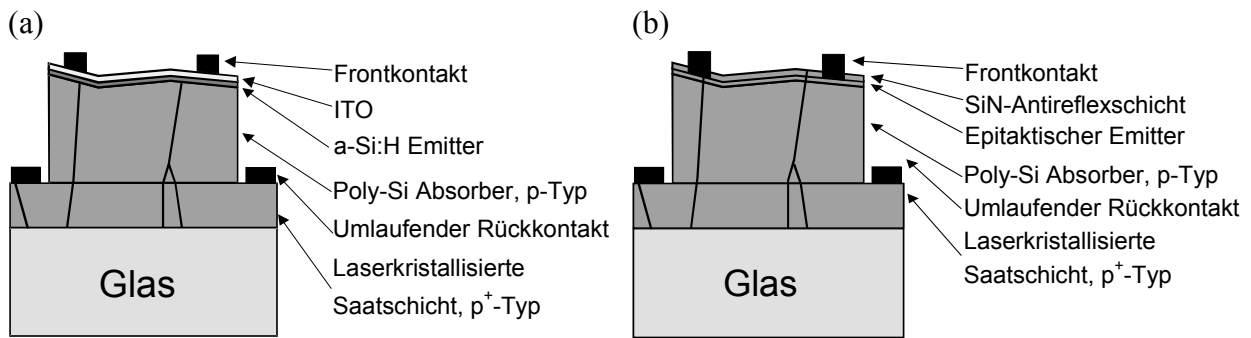
schicht betragen mehrere  $10\ \mu\text{m}$  in der Länge und ca.  $1\ \mu\text{m}$  in der Breite. Da aufgrund der geringen thermischen Belastbarkeit des Substratglases das Oxid von der Probenoberfläche nicht thermisch entfernt werden kann, ist ein HF-Ätzschritt vor dem Einschleusen der Proben zur Oxidentfernung notwendig. Dabei wird auch das Glassubstrat angeätzt mit der Folge, dass Verunreinigungen vom Glassubstrat zur Si-Oberfläche gelangen können. In XTEM-Aufnahmen (hier nicht dargestellt) sind vereinzelt Ausscheidungen an der Grenzfläche zwischen Epitaxieschicht und Substrat erkennbar, von denen aus sich Versetzungen und Stapelfehler in die Epitaxieschicht hinein erstrecken.



**Abbildung 51:** XTEM-Aufnahmen von Epitaxieschichten auf laserkristallisierter Saatschicht. (a) Defektarmes Korn, (b) defektreiche Körner.

Abbildung 52 (a) und (b) stellt schematisch die untersuchten Strukturen von polykristallinen Si-Dünnschichtsolarzellen auf Glas dar. Beide Solarzellentypen verwenden eine epitaktische Absorberschicht auf einer laserkristallisierten Saatschicht auf einem Glassubstrat. Der Solarzellentyp aus Abbildung 52 (a) verwendet einen  $n^+$ -Typ a-Si:H Heteroemitter [18] und eine Indium-Zinn-Oxid (indium tin oxide, ITO)-Schicht zur Verbesserung der Leitfähigkeit und als Antireflexbeschichtung. Typ (b) weist einen epitaktisch abgeschiedenen Emitter und eine SiN-Antireflex- und Passivierschicht auf. Frontkontakte aus Ti/Pd/Ag und umlaufende Al-Rückkontakte erlauben die Stromabnahme.

Tabelle 10 stellt die Solarzellendaten von polykristallinen Si-Dünnschichtsolarzellen mit epitaktisch gewachsenem Emitter bzw. mit Heteroemitter vor der H-Passivierung dar. Es ist folgende Tendenz bei den Proben mit epitaktisch abgeschiedenem Emitter erkennbar: Mit höherer Substrattemperatur und niedrigeren Dotierkonzentrationen in Basis und Emitter unter Verwendung einer pin-Struktur werden höhere Wirkungsgrade auf insgesamt jedoch sehr niedrigem Niveau erzielt. Heteroemitter-Solarzellen weisen höhere Leerlaufspannungen, jedoch niedrigere Kurzschlussstromdichten auf im Vergleich zu Proben mit kristallinem Emitter.



**Abbildung 52:** Schematischer Querschnitt von polykristallinen Si-Dünnschichtsolarzellen auf Glassubstraten. (a) Heteroemitter-Solarzelle: Auf einer ca. 200 nm dicken, laserkristallisierten,  $p^+$ -Typ Saatschicht mit Korngrößen von ca.  $2 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$  wird eine mehrere  $\mu\text{m}$  dicke,  $p$ -Typ Absorberschicht epitaktisch abgeschieden. Emitterherstellung durch Deposition von  $n^+$ -Typ  $a\text{-Si:H}$ , die ITO-Antireflexschicht gewährleistet gleichzeitig ausreichende, laterale elektrische Leitfähigkeit. Fingerkontakte und umlaufender Rückkontakt ermöglichen die Stromentnahme. (b) Solarzelle mit epitaktischem Emitter: Epitaktische Emitterabscheidung erfolgt in einem Prozessschritt mit der Abscheidung der Absorberschicht durch Wechsel des Dotierstoffes von Bor auf Phosphor. Eine SiN-Schicht dient als Antireflexschicht. Bei beiden Konzepten kann eine pin-Struktur durch Abscheidung einer  $i\text{-a-Si:H}$ -Schicht bzw. einer epitaktischen  $i$ -Typ Schicht realisiert werden.

**Tabelle 10:** Solarzellendaten von unpassivierten, polykristallinen Si-Dünnschichtsolarzellen mit epitaktisch gewachsenem Emitter bzw. mit Heteroemitter. Ergebnisse der H-Passivierung siehe Tabelle 3. Die Schichtdicke  $d$  der Proben beträgt ca.  $10 \dots 15 \mu\text{m}$  bzw.  $4 \mu\text{m}$  für Proben mit epitaktisch abgeschiedenem Emitter bzw. Heteroemitter. Grau hinterlegte Bereiche: Gleiche Proben wie in Tabelle 3.

Struktur	$T_{dep}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Basisdotierung ( $\text{cm}^{-3}$ )	Emitterdotierung ( $\text{cm}^{-3}$ )	$V_{oc}$ (mV)	$J_{sc}$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	FF	$\eta$ (%)
pn	520	$1 \times 10^{17}$	$1 \times 10^{19}$	14	1,40	0,194	0,004
pn	680	$1 \times 10^{17}$	$1 \times 10^{19}$	54	2,25	0,256	0,031
pn	680	$5 \times 10^{16}$	$1 \times 10^{19}$	53	2,81	0,257	0,038
pn	680	$5 \times 10^{16}$	$1 \times 10^{18}$	101	2,79	0,288	0,081
pin	680	$5 \times 10^{16}$	$1 \times 10^{18}$	120	4,20	0,302	0,150
hetero, pin	630	$1 \times 10^{17}$	$1 \times 10^{19}$	295	1,40	0,421	0,180
hetero, pin	630	$1 \times 10^{17}$	$1 \times 10^{19}$	381	1,60	0,322	0,190

Wie in Abbildung 51 (b) gezeigt, enthalten die mittels IAD auf polykristallinen Saatschichten abgeschiedenen Epitaxieschichten eine hohe Dichte an ausgedehnten Defekten, die die Minoritätsträgerdiffusionslänge stark verringern und damit zu den in Tabelle 10 aufgeführten, niedrigen Leerlaufspannungen und Kurzschlussstromdichten führen. Eine Segregation der Dotierstoffe an ausgedehnten Defekten wie Versetzungen und Korngrenzen, die sich durch Basis und Emitter erstrecken, kann leitende Strompfade verursachen und die Solarzelle kurzschließen. Eine Verringerung der Dotierstoffkonzentrationen und die Einführung einer niedrigdotierten, nahezu intrinsischen Schicht, führt bei Solarzellen mit epitaktisch abgeschiedenem Emitter offensichtlich zu verbesserten Solarzelleneigenschaften, vermutlich durch die Verringerung der Segregation an den ausgedehnten Defekten. Bei der pin-Struktur der Heteroemitter-Solarzellen unterliegt nur der Dotierstoff Bor in der Basis einer Segregation, nicht der Phosphor im amorphen Emitter, der durch eine intrinsische a-Si:H-Schicht von der Basis getrennt ist. Somit verringert sich die Wahrscheinlichkeit von Kurzschlüssen im aktiven Zellbereich, und dieser Solarzellentyp zeigt etwas höhere Leerlaufspannungen im Vergleich zur Solarzelle mit epitaktisch abgeschiedenem Emitter.

Eine Wasserstoffpassivierung der Solarzellen mit Heteroemitter erhöht zwar die Kurzschlussstromdichte, jedoch nicht die Leerlaufspannung, die z. T. sogar abnimmt (siehe Tabelle 3). Polykristalline Dünnschicht-Solarzellen mit epitaktischem Emitter profitieren dagegen deutlich von der H-Passivierung und zeigen signifikant höhere Leerlaufspannungen und Kurzschlussstromdichten, allerdings ebenfalls bei einem Solarzellenwirkungsgrad von unter 1 %.

Da die strukturellen und elektrischen Eigenschaften von (100)-orientierten Epitaxieschichten deutlich besser sind als die von (111)-orientierten bei identischen Depositionsparametern, erscheint derzeit eine wesentliche Voraussetzung für die Herstellung defektarmer, polykristalliner Epitaxieschichten neben einer möglichst großen Korngröße von mind.  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$  die Kristallisation einer (100)-texturierten Saatschicht. Die Herstellung effizienter, polykristalliner Si-Dünnschicht-Solarzellen wird neben der Verwendung möglichst großer, defektarmer Kristallite des Weiteren eine effiziente H-Passivierung erfordern.

### **5.3. Systematische Verbesserung der Wandlungswirkungsgrade der Si-Dünnschicht-Solarzellen**

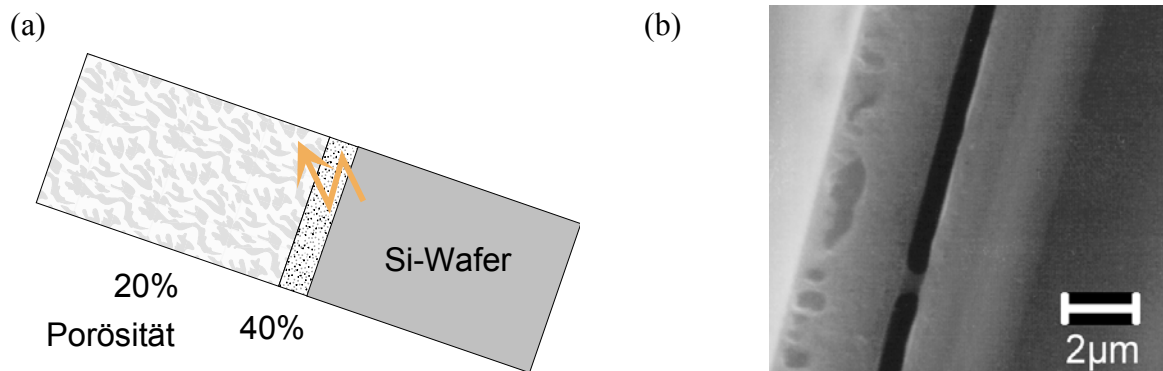
Die Optimierung der Wirkungsgrade von Solarzellen wird in Abschnitt 6.2 dargestellt.

## 6. Schichtherstellung mit quasi-monokristallinem Silicium

Als Alternative zur direkten Abscheidung von Silicium auf Glas wurde im Projekt ein Verfahren zum Transfer von monokristallinen Silicium-Filmen auf Glas entwickelt. Die im Vergleich zu amorphen oder nanokristallinem Silicium deutlich höhere elektronische Qualität dieser monokristallinen Schichten erlaubt die Fertigung von Solarzellen mit hohen Wirkungsgraden von bis zu 16.5% (siehe Kap. 6.2).

### 6.1. Schichtherstellung und Charakterisierung

Das Verfahren zur Erzeugung von quasi-monokristallinen Schichten beruht auf der Herstellung von kristallisiertem, porösem Silicium, das aus zwei Lagen unterschiedlicher Porosität besteht. In einem ersten Schritt wird auf der Oberfläche eines Wafer eine Schicht porösen Siliciums erzeugt, die eine geringe Porosität aufweist, in einem zweiten Schritt wird unterhalb der ersten eine zweite, vergrabene Schicht erzeugt, die eine höhere Porosität besitzt. Abbildung 53 (a) zeigt das Schichtsystem schematisch vor der Kristallisation und Abbildung 53 (b) nach einer Kristallisation bei 1100 °C. Durch diesen Kristallisationsschritt entsteht aus der porösen Doppelschicht ein monokristalliner Film auf einer Trennschicht.

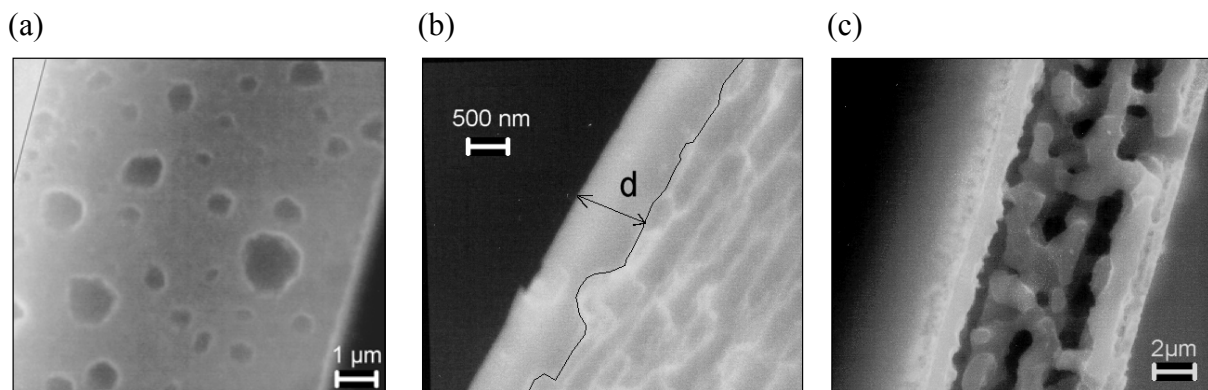


**Abbildung 53:** Herstellung von QMS-Schichten: (a) Schema einer porösen Doppelschicht. Die hochporöse Schicht liegt vergraben unterhalb der schwachporösen Schicht. (b) Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer QMS-Schicht nach Kristallisation des in (a) gezeigten Doppelschichtsystems. Die QMS-Schicht (links im Bild) kann vom Wafer (rechts) an der Trennschicht (dunkle Linie) abgelöst werden.

Der nach der Kristallisation entstandene monokristalline Film enthält Hohlräume, die in Abhängigkeit von der Dotierung des Ausgangswafers und der Dicke der vormals porösen Schicht eine charakteristische Größe und Dichte haben. Die Anwesenheit der Hohlräume in dem ansonsten monokristallinen Film führt zu der Bezeichnung „quasi-monokristallines Si“ (QMS).

Eine strukturelle Analyse mittels Transmissionselektronenmikroskopie findet sich in Kapitel 3.1 Teil B.

Abbildung 54 (a) bis (c) zeigt die verschiedenartigen Morphologien, die über die Wahl der Dotierung und der Schichtdicke erzielt werden können. Abbildung 54 (a) stellt einen mehrere  $\mu\text{m}$  dicken QMS-Film dar, der in seiner Morphologie einem „Schweizer Käse“ ähnelt. In Abbildung 54 (b) ist ein sub- $\mu\text{m}$  dünner QMS-Film gezeigt, der nahezu kompakt ist: Bei sehr dünnen Schichten ist die Hohlraumdichte gegenüber dickeren Filmen stark verringert. Abbildung 54 (c) zeigt einen dickeren QMS-Film, der aus einem p-Typ Wafer mit einem spezifischen Widerstand von 0,2 Ohm cm hergestellt wurde. In dieser Aufnahme sind bis zu mehrere  $\mu\text{m}$  große, schlauchartige Hohlräume mit geschlossenen Oberflächen zu erkennen.



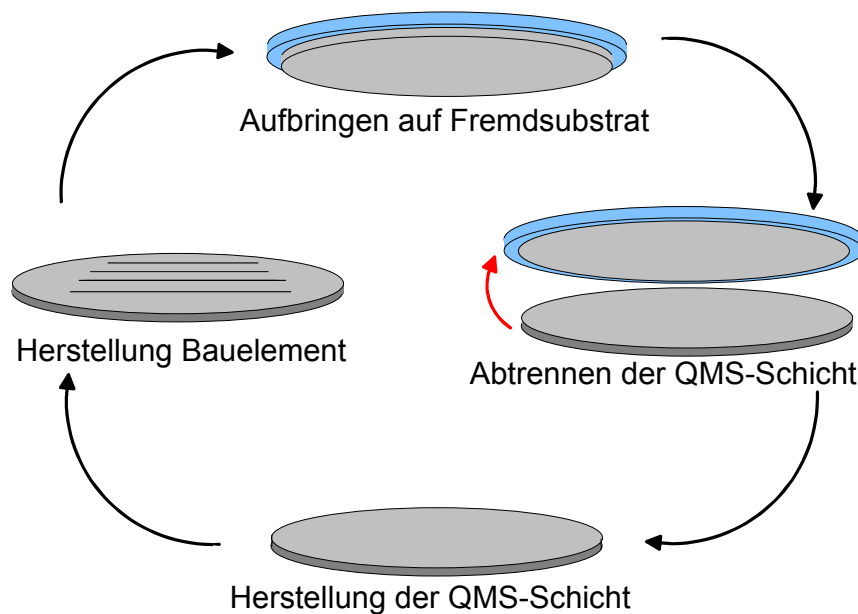
**Abbildung 54:** Quasi-monokristalline Si-Schichten, rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen: (a) Mehrere  $\mu\text{m}$  dicke QMS-Schichten (Querbruch) weisen eine hohe Dichte von Hohlräumen auf und eignen sich besonders für Dünnschichtsolarzellen. (b) Sub- $\mu\text{m}$  dünne QMS-Schichten sind kompakt (Schrägsicht auf Querbruch). (c) Durch Variation der Dotierung des Ausgangswafers kann die Morphologie der Hohlräume eingestellt werden.

Die Hohlräume in QMS-Schichten, wie beispielsweise in Abbildung 54 (a) gezeigt, wirken als Lichtstreuungszentren und führen so zu einem internen Lichteinfang [19, 20]. Diese Lichtstreuungszentren innerhalb der Schicht erhöhen den effektiven Absorptionskoeffizienten und verringern die Transmissionsverluste von Licht mit AM 1,5 Spektrum auf unter 10 % bei einer Schichtdicke kleiner als 10  $\mu\text{m}$ . Obwohl die optischen Eigenschaften der QMS-Schichten für Dünnschichtsolarzellen optimal erscheinen, so verringern die Hohlräume in dem Material durch ihre große innere Oberfläche die elektronische Schichtqualität. Solarzellen, die aus QMS-Schichten gefertigt wurden, zeigen bisher noch sehr unbefriedigende Eigenschaften. Die Verbesserung der elektronischen Qualität der QMS-Schichten für die Anwendung als Absorber in effizienten Solarzellen stellt daher noch eine Herausforderung dar.

Eine Alternative zu der direkten Verwendung von QMS als Solarzellenmaterial ist die epitaktische Deposition einer Solarzellenabsorberschicht. In diesem Fall dient die QMS-Schicht als Saatschicht, die monokristallines, epitaktisches Wachstum ermöglicht. Die vergrabene Trennschicht ermöglicht das Abheben der Epitaxiemembran vom Wafer. Für die Schichtherstellung verwenden wir eine Standardabscheidung durch Hochtemperatur-Gasphasenepitaxie (HT-CVD).

Diese Depositionsmethode zeichnet sich nicht nur durch eine hohe Abscheiderate von  $1\mu\text{m}/\text{min}$  bei Temperaturen von  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  aus, sondern ermöglicht auch das Wachstum von qualitativ hochwertigen, defektarmen Schichten. Die besten Resultate werden erzielt, wenn die Kristallisation und die Deposition der Epitaxieschicht direkt aufeinander folgend im Epitaxiereaktor erfolgen. In diesem Fall sind Defektdichten in den Epitaxiemembranen unterhalb von  $10^3\text{ cm}^{-2}$  erreichbar.

Abbildung 55 zeigt schematisch den Kreisprozess zur Herstellung von Bauelementen mit der am *ipe* entwickelten Transfertechnologie. In einem ersten Schritt wird ein abtrennbarer Siliciumfilm auf einem Wafer hergestellt. Im zweiten Schritt werden die Bauelementprozesse (z. B. ein Solarzellenprozess) durchgeführt. In diesem Stadium ist die dünne Si-Schicht noch mit dem Substratwafer verbunden und ist so während des Bauelementprozesses problemlos handhabbar. Im nächsten Schritt wird ein Superstrat gegen den die Bauelemente enthaltenden Siliciumfilm geklebt und der Wafer abgetrennt.



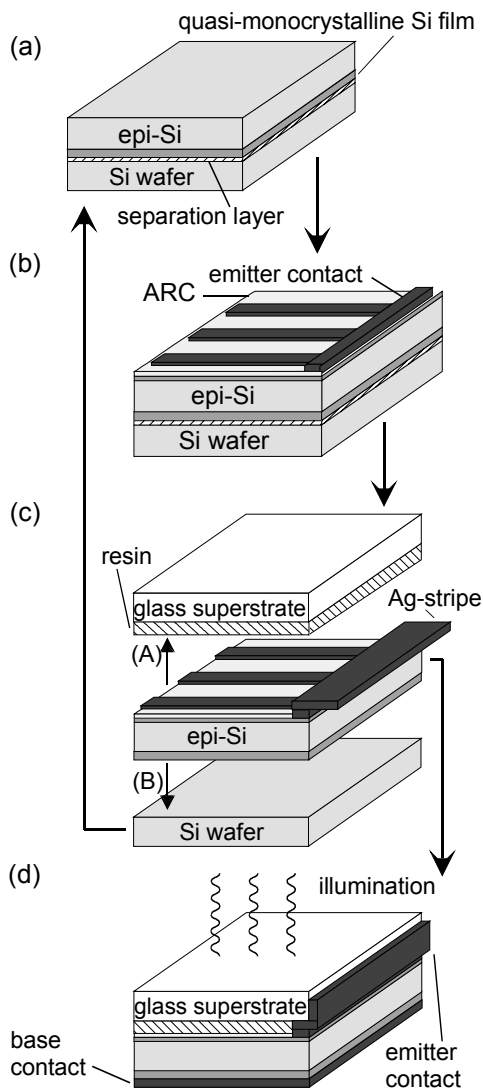
**Abbildung 55:** Schematische Darstellung des Kreisprozesses zur Herstellung elektronischer Schaltungen auf Fremdsubstraten mit wieder verwendbaren Si-Wafern.

## 6.2. Solarzellenherstellung und Charakterisierung

Die Herstellung von Transfersolarzellen ähnelt einem Solarzellenprozess, wie er auch für die Herstellung waferbasierter Solarzellen verwendet wird. Abbildung 56 (a) bis (d) stellt schematisch die Prozessabfolge zur Herstellung von Transfersolarzellen dar: Abbildung 56 (a) zeigt einen Wafer mit QMS-Schicht, auf die eine Epitaxieschicht abgeschieden wurde. Abbildung 56 (b) beschreibt den eigentlichen Hochtemperatur-Solarzellenprozess, der mit einer Phosphordiffusion und einem Drive-In beginnt. Der resultierende Schichtwiderstand des Emitters beträgt  $100\text{ Ohm}/\text{sq}$ . Die Herstellung der Vorderseitenkontaktfinger erfolgt durch



lithographische Strukturierung einer aufgedampften TiPdAg-Schicht. Eine Antireflexschicht (AR-Schicht) aus PECVD-Siliciumnitrid dient gleichzeitig als Emitterpassivierung. Abbildung 56 (c) zeigt das Anbringen eines Seitenkontaktes bestehend aus einer Silberfolie, die nach dem Transfer der Solarzelle auf das Superstrat einen Zugang zum Emitterkontakt bereitstellt. Nach dem Aufkleben des Superstratglases werden Wafer und Solarzelle getrennt, wodurch der Wafer prinzipiell für viele weitere Prozesszyklen wieder verwendet werden kann. Das Aufdampfen des Aluminiumrückseitenkontaktes gemäß Abbildung 56 (d) schließt den Herstellungsprozess ab.



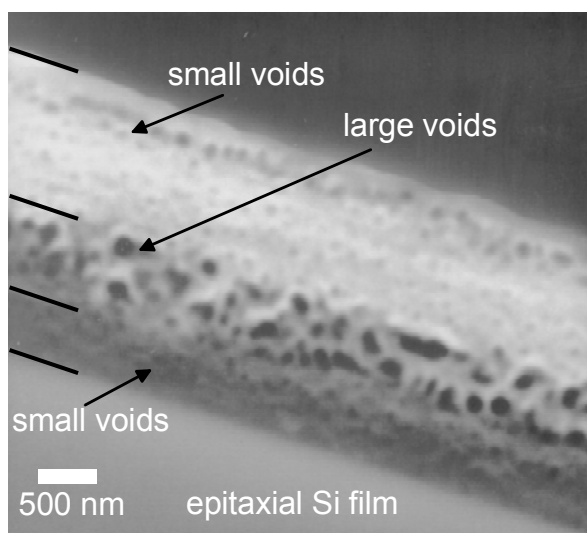
**Abbildung 56:** Schematische Darstellung eines Transfersolarzellenprozesses. (a) Ausgangspunkt ist eine Epitaxieschicht auf einem abtrennbaren QMS-Film. (b) Thermische Diffusion des Emitters, Aufdampfen der Vorderseitenmetallisierung, Aufbringen der Passivier- und Antireflexschicht. (c) Anbringen eines Seitenkontaktes bestehend aus einem Silberstreifen zur späteren Kontaktierung des Emitters, Aufkleben des Superstratglases und Abheben des Wafers. (d) Aufdampfen des Solarzellenrückseitenkontaktes.

Dieser Transferprozess hat bereits ohne besondere Maßnahmen für verbesserten Lichteinfang zu einem Weltrekordwirkungsgrad von 14 % (unabhängig bestätigt von FhG-ISE, Freiburg) geführt [21]. Tabelle 11 zeigt die Solarzellenparameter von Zellen mit glatter Vorder- und Rückseite mit und ohne Antireflexbeschichtung aus  $\text{MgF}_2$  auf dem Superstratglas.

**Tabelle 11:** IV-Kennlinienparameter von Transfersolarzellen.

AR auf Glas	$V_{OC}(mV)$	$J_{SC} (mA)$	FF (%)	$\eta$ (%)
Nein	633,4	26,69	80,6	13,6
Ja	634,2	27,33	80,5	14,0

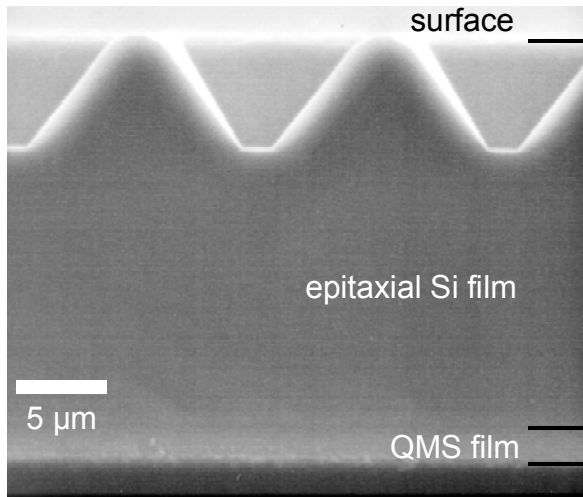
Eine Möglichkeit zur Erzeugung einer Lichteinfangstruktur lässt sich realisieren, wenn die QMS-Schicht nicht nur zur Herstellung einer Trennschicht und zur Bereitstellung einer monokristallinen Saatschicht verwendet wird, sondern wenn durch einen speziellen Ätzschritt eine Streuschicht eingebaut wird. Inmitten der QMS-Schicht wird durch kurzzeitiges Anwenden einer hohen Ätzstromdichte während der Herstellung der porösen Schicht ein stärker poröser Bereich geätzt. Die Stromdichte wird dabei niedriger gewählt als sie zur Herstellung einer Trennschicht notwendig wäre. Durch diesen Schritt entsteht ein Bereich mit großen Hohlräumen, die für die Streuung von Licht besonders geeignet sind. Abbildung 57 zeigt eine freitragende Membran mit einer Streuschicht, die größere Hohlräume enthält, inmitten einer QMS-Schicht mit kleinen Hohlräumen. Durch Transmission erreicht das Licht nach Durchtritt durch die Epitaxieschicht den Bereich mit großen Hohlräumen, wird dort gestreut, an dem rückseitigen Aluminiumkontakt reflektiert und diffus in die Epitaxieabsorberschicht zurückgeworfen. Es entsteht also ein Lichteinfang durch eine diffus streuende Solarzellenrückseite, die insbesondere die Empfindlichkeit im roten Spektralbereich erhöht.



**Abbildung 57:** Freitragende Epitaxiemembran auf einer mehrlagigen QMS-Schicht. Inmitten der QMS-Schicht entsteht durch kurzzeitiges Anwenden einer hohen Stromdichte ein Bereich mit großen Hohlräumen nach der Kristallisation. Querbruch in rasterelektronenmikroskopischer Aufnahme.

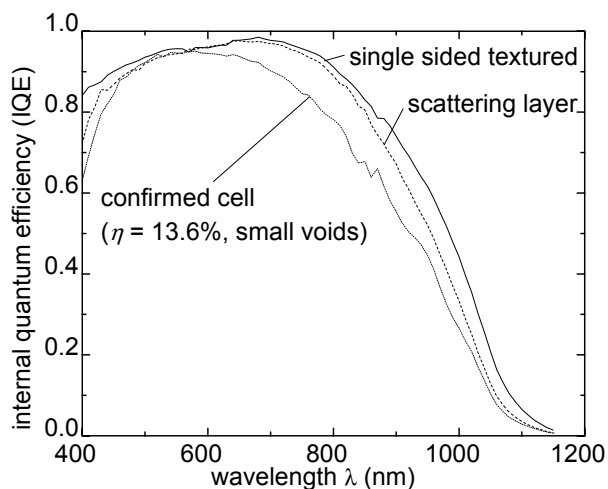
Um den Lichteinfang weiter zu verbessern wurden ein Prozess für die Texturierung der transferierbaren Epitaxiemembranen mit invertierten Pyramiden entwickelt. Ein Verfahren hierzu ist die lithographische Erzeugung der Pyramiden: Ein thermisch gewachsenes Oxid mit einer Dicke von ca. 200 nm dient nach der photolithographischen Strukturierung als Ätzmaske für anisotropes Ätzen in einer 30 %igen KOH-Lösung bei einer Temperatur von 60 °C. Mit

diesem Prozess entstehen Pyramiden mit einer über den Wafer homogenen Verteilung und einer definierten, von der Grundfläche abhängigen Höhe. Bei einer Grundfläche der Pyramiden von  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  ist die maximale Ätztiefe ca.  $7 \mu\text{m}$ , wodurch sichergestellt ist, dass die Membran durch die Textur an keiner Stelle durchätzt wird. Abbildung 58 zeigt eine freistehende Epitaxiemembran, in die mit der eben beschriebenen Technik invertierte Pyramiden geätzt wurden.



**Abbildung 58:** Freitragende Epitaxiemembran mit invertierten Pyramiden. Unten im Bild ist eine ca.  $1,5 \mu\text{m}$  dicke QMS-Schicht zu erkennen. Die Gesamtdicke der Membran beträgt ca.  $25 \mu\text{m}$ .

Abbildung 59 zeigt den Vergleich der Quantenausbeute einer beidseitig glatten Solarzelle, einer Solarzelle mit einer Streuschicht und einer pyramidal texturierten Solarzelle. Im langwelligeren Spektralbereich ist deutlich die höhere Quantenausbeute der Solarzellen mit pyramidalen Oberfläche bzw. mit Streuschicht gegenüber der Solarzelle mit beidseitig glatten Oberfläche zu erkennen.



**Abbildung 59:** Vergleich des Einflusses verschiedener Lichteinfangstrukturen. Im langwelligeren Spektralbereich erkennt man deutlich den Vorteil einer Solarzelle mit pyramidalen Oberfläche oder mit einer Streuschicht gegenüber der beidseitig glatten Solarzelle, die einen bestätigten Wirkungsgrad von  $13,6 \%$  aufweist.

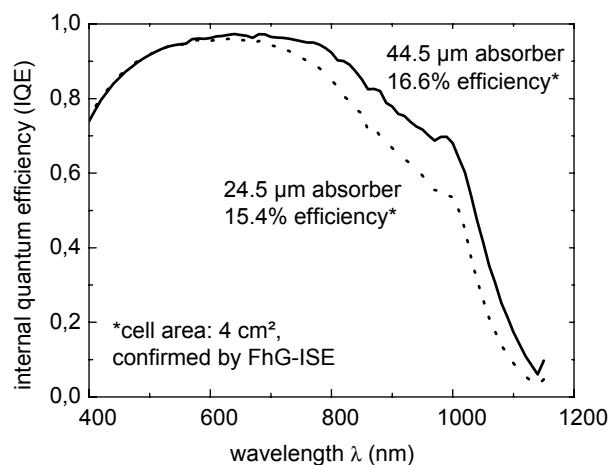
Eine ausführliche Beschreibung der in Abbildung 58, Abbildung 57 und Abbildung 59 dargestellten Strukturen findet sich in Referenz [22].

Neben der lithographischen Erzeugung von invertierten Pyramiden zur Verbesserung des Lichteinfangs wurde ebenfalls die Erzeugung einer zufälligen Pyramidenstruktur untersucht. Problematisch bei dieser Art der Oberflächentextur ist normalerweise die fehlende Kontrolle der Tiefe der Pyramiden, da diese nicht mehr über die Grundfläche der Pyramide definiert ist. Insbesondere bei den am *ipe* für die Solarzellenherstellung verwendeten dünnen QMS-Filmen kann dies zur Zerstörung der Schichten führen. Untersuchungen haben gezeigt, dass bei geeigneter Prozessführung die Pyramidengrundfläche und damit die maximale Ätztiefe beschränkt werden kann, so dass eine Strukturierung der QMS-Schichten mittels Zufallspyramiden möglich ist. Vorteilhaft ist dabei der Wegfall eines Lithographieschrittes bei zumindest gleichwertigen Lichteinlageigenschaften. Die in Tabelle 12 gezeigten Solarzellen mit Rekordwirkungsgraden sind mit diesen Zufallspyramiden texturiert.

**Tabelle 12:** IV-Kennlinienparameter von Transfersolarzellen mit verschiedener Absorberschichtdicke.

Dicke ( $\mu\text{m}$ )	AR auf Glas	$V_{OC}$ (mV)	$J_{SC}$ (mA)	FF (%)	$\eta$ (%)
14.5	Nein	622	26.4	78.1	12.7
24.5	Ja	635	30.5	79.8	15.5
44.5	Ja	645	32.8	78.2	16.5

Es erfolgte eine systematische Untersuchung der mit Solarzellen auf QMS-Schichten erreichbaren Wirkungsgrade in Abhängigkeit von der Schichtdicke des epitaktisch gewachsenen Absorbers. Dabei konnte durch weitere Verbesserung des Solarzellenprozesses und unter Verwendung der Strukturierung mittels Zufallspyramiden eine Steigerung des Wirkungsgrades erreicht werden. Eine Solarzelle mit 44.5  $\mu\text{m}$  dickem Absorber erreicht danach den Rekordwert von 16.6 % [23,24]. Für Schichtdicken von 14.5  $\mu\text{m}$  und 24.5  $\mu\text{m}$  wurden unabhängig bestätigte Wirkungsgrade von 12.7% und 15.5% erreicht. Die elektrischen Parameter aller Zellen sind in Tabelle 12 aufgeführt. Details zum Zellprozess finden sich in [25].



**Abbildung 60:** Vergleich des Einflusses der Schichtdicke auf die interne Quanteneffizienz der Solarzelle. Gezeigt sind die Messungen für Zellen mit 24.5  $\mu\text{m}$  und 44.5  $\mu\text{m}$  dickem Absorber. Im langwelligen Spektralbereich erkennt man deutlich den Vorteil einer Solarzelle mit dickerem Absorber.

Abbildung 60 zeigt die interne Quantenausbeute der in Tabelle 12 aufgeführten Solarzellen mit 24.5  $\mu\text{m}$  und 44.5  $\mu\text{m}$  Schichtdicke. Es ist deutlich erkennbar, dass die höhere Schichtdicke zu einer erhöhten Absorption bei größeren Wellenlängen und damit zu höheren Kurzschlussstromdichten führt. Die Zunahme der Spannung kann auf ein verändertes Verhältnis von Volumen- zu Oberflächenrekombination zurückgeführt werden. Bei dickeren Zellen besitzt demnach die Oberfläche einen geringeren Einfluss auf die Gesamtrekombination, was zu einer Erhöhung der Leerlaufspannung führt.

## 7. Veröffentlichungen im Rahmen des Vorhabens

1. R. B. Bergmann, T. J. Rinke, L. Oberbeck, and R. Dassow, in: *NATO Advanced Research Workshop „Perspectives, Science and Technology for novel silicon on insulator devices“*, Kiev, Oktober 1998, im Druck.
2. R. B. Bergmann, J. Köhler, R. Dassow, C. Zaczek, and J. H. Werner, *Phys. Status Solidi A* **166**, 587-602 (1998).
3. R. B. Bergmann, R. M. Hausner, N. Jensen, M. Grauvogl, L. Oberbeck, T. J. Rinke, M. B. Schubert, C. Zaczek, R. Dassow, J. R. Köhler, U. Rau, S. Oelting, J. Krinke, H. P. Strunk, and J. H. Werner, in: *Proc. 2nd World Conf. on Photovoltaic Solar Energy Conversion*, (E. C. Joint Res. Centre, Luxembourg, 1998), p. 1260.
4. R. B. Bergmann, C. Zaczek, N. Jensen, S. Oelting, and J. H. Werner, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2996-2998 (1998).
5. R. M. Hausner, R. B. Bergmann, and J. H. Werner, in: *Proc. 2<sup>nd</sup> World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, edited by J. Schmid, H. A. Ossenbrink, P. Helm, H. Ehmann, E. D. Dunlop (European Commission, Ispra, 1998), p. 1754.
6. M.B. Schubert, R. Brüggemann, G. Bilger and A. Hierzenberger, in: *Proc. 2nd World Conf. on Photovoltaic Solar Energy Conversion*, (E. C. Joint Res. Centre, Luxembourg, 1998), p. 834.
7. R. B. Bergmann, *Appl. Phys. A.* **69**, 187 (1999).
8. R. B. Bergmann, T. J. Rinke, R. M. Hausner, M. Grauvogl, M. Vetter, and J. H. Werner, *International Journal of Photoenergy* **1**, 83-87 (1999).
9. R. B. Bergmann, T. J. Rinke, T. A. Wagner, and J. H. Werner, in *Techn. Dig. Int. PVSEC11* (Sapporo, 1999) p. 541-542.
10. R. B. Bergmann, *Recent Res. Devel. Crystal Growth Res.* **1**, 241-256 (1999).
11. R.B. Bergmann, in *Proc. 9th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cell Materials and Processes* (NREL, Golden, Colorado, 1999) p. 94.
12. R. Dassow, J. R. Köhler, M. Grauvogl, R. B. Bergmann, and J. H. Werner, in *Polycrystalline Semiconductors V - Bulk Materials, Thin Films, and Devices*, edited by J. H. Werner, H. P. Strunk, and H. W. Schock (Scitech Publ., Uettikon am See, Switzerland, 1999) p. 193-197.
13. R. M. Hausner, N. Jensen, R. B. Bergmann, U. Rau, and J. H. Werner, *Solid State Phenom.* **67-68**, 571 (1999).
14. Y. Helen, R. Dassow, K. Mourgues, O. Bonnaud, T. Mohammed-Brahim, F. Raoult, J. R. Köhler, J. H. Werner und D. Lemoine, in *Technical Digest* (IEEE, Piscataway, 1999), 297.
15. J. R. Köhler, R. Dassow, R. B. Bergmann, J. Krinke, H. P. Strunk, and J. H. Werner, *Thin Solid Films* **337**, 129-132 (1999).
16. L. Oberbeck, R. B. Bergmann, N. Jensen, S. Oelting, and J. H. Werner, *Solid State Phenom.* **67-68**, 459-464 (1999).
17. T. J. Rinke, R. B. Bergmann, and J. H. Werner, *Appl. Phys. A* **68**, 705 (1999).

18. T. J. Rinke, R. B. Bergmann, R. Brüggemann, and J. H. Werner, *Solid State Phenom.* **67-68**, 229 (1999).
19. T. J. Rinke, R. B. Bergmann, R. Brüggemann, and J. H. Werner, in *Polycrystalline Semiconductors V - Bulk Materials, Thin Films, and Devices*, edited by J. H. Werner, H. P. Strunk, and H. W. Schock (Scitech Publ., Uettikon am See, Switzerland, 1999) p. 229-234.
20. M. B. Schubert, *Thin Solid Films* **337**, 240 (1999).
21. R. B. Bergmann, T. J. Rinke, L. Oberbeck, and R. Dassow, in *Perspectives, Science and Technologies for Novel Silicon on Insulator Devices*, edited by P. L. F. Hemment, V. S. Lysenko, and A. N. Nazarov, NATO Science Series 3. High Technology - Vol. 73 (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2000) p. 109-120.
22. R. B. Bergmann and T. J. Rinke, *Progr. Photovolt. Res. Applic.* **8**, 451-464 (2000).
23. R. B. Bergmann, T. J. Rinke, and J. H. Werner, *Physikalische Blätter* **56**, 51-53 (2000).
24. R. B. Bergmann, T. J. Rinke, and J. H. Werner, in *Proc. 10th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cell Materials and Processes*, edited by B. L. Sopori (NREL, Golden Colorado, 2000) p. 125-128.
25. K. Brühne, S. Klein und M. B. Schubert, in *Proc. 16th European Photovoltaic Solar Energy Conf.*, edited by H. Scheer, B. McNelis, W. Palz, H. A. Ossenbrink, and P. Helm (James & James, London, UK, 2000) p. 478.
26. R. Dassow, J. R. Köhler, Y. Helen, K. Mourgues, O. Bonnaud, T. Mohammed-Brahim und J. H. Werner, *Semicond. Sci. Technol.* **15**, 31 (2000).
27. N. Jensen, U. Rau, R. M. Hausner, S. Uppal, L. Oberbeck, R. B. Bergmann, and J. H. Werner, *J. Appl. Phys.* **87**, 2639-2645 (2000).
28. N. Jensen, U. Rau, and J. H. Werner, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **609**, A.13.1.1-A.13.1.6 (2000).
29. L. Oberbeck and R. B. Bergmann, *J. Appl. Phys.* **88**, 3015 (2000).
30. L. Oberbeck, T. A. Wagner, and R. B. Bergmann, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **609**, A7.1.1 (2000).
31. L. Oberbeck and R. B. Bergmann, *Vacuum Solutions* **18**, 31-35 (2000).
32. T. J. Rinke, R. B. Bergmann, and J. H. Werner, in *16<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference*, edited by H. Scheer, B. McNelis, W. Palz, H. A. Ossenbrink and P. Helm (James & James (Science Publishers) Ltd., London, United Kingdom, 2000) p. 1128.
33. T. J. Rinke, R. B. Bergmann, and J. H. Werner, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **558**, 251-256 (2000).
34. C. Berge, R. B. Bergmann, T. J. Rinke, and J. H. Werner, in *Proc. 17th Europ. Photovoltaic Solar Energy Conference* (2001), in print.
35. R. B. Bergmann, T. J. Rinke, T. A. Wagner, and J. H. Werner, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **65**, 355-361 (2001).
36. R. B. Bergmann, L. Oberbeck, and T. A. Wagner, *J. Cryst. Growth* **225**, 335 (2001).
37. R. B. Bergmann, C. Berge, T. J. Rinke, and J. H. Werner, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **685E**, D2.1.1-D2.1.6 (2001).
38. R. B. Bergmann, T. Rinke, C. Berge, J. Schmidt, and J. H. Werner, *Intl. Photov. Science & Engineering Conf.* **12**, 1 (2001).
39. R. Dassow, Dissertation, Universität Stuttgart, 2001.

40. K. Brühne, M. B. Schubert, C. Köhler und J. H. Werner, *Thin Solid Films* **395**, 163-168 (2001).
41. Y. Helen, R. Dassow, M. Nerding, K. Mourgues, F. Raoult, J. R. Köhler, T. Mohammed-Brahim, R. Rogel, O. Bonnaud, and J. H. Werner, *Thin Solid Films* **383**, 143 (2001).
42. J. R. Köhler, R. Dassow, and J. H. Werner, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **695E**, D10.3.1 (2001).
43. M. Nerding, S. Christiansen, J. Krinke, R. Dassow, J. R. Köhler, H. P. Strunk, and J. H. Werner, *Thin Solid Films* **383**, 110-112 (2001).
44. L. Oberbeck, Dissertation, Universität Stuttgart, 2001.
45. L. Oberbeck, J. Schmidt, T. Wagner, and R. B. Bergmann, *Progr. Photovolt. Res. Applic.* **9**, 333-340 (2001).
46. J. Schmidt, L. Oberbeck, T. J. Rinke, and C. Berge, in *Proc. 17th Europ. Photovoltaic Solar Energy Conference* (2001), in print.
47. H. Toutah, B. Thala.Ighil, J. F. Llibre, A. Rahal, K. Mourgues, Y. Helen, T. Mohammed-Brahim, R. Dassow und J. R. Köhler, *Thin Solid Films* **383**, 299 (2001).
48. T.A. Wagner, L. Oberbeck, R.B. Bergmann, and J.H. Werner, *Solid State Phenomena* **80-81**, 95-100 (2001).
49. T. A. Wagner, L. Oberbeck, M. Nerding, H. P. Strunk, and R. B. Bergmann, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **664**, A22.3 (2001).
50. J. H. Werner, R. Dassow, T. J. Rinke, J. R. Köhler, and R. B. Bergmann, *Thin Solid Films* **383**, 95-100 (2001).
51. J.H. Werner and R. B. Bergmann, in *Techn. Dig. Int. PVSEC12* (Jeju, Korea, 2001) p. 69-72.
52. R. B. Bergmann, C. Berge, T. J. Rinke, J. Schmidt, and J. H. Werner, *Advances in Monocrystalline Si Thin Film Solar Cells by Layer Transfer*, *Solar Energy Materials and Solar Cells* (2002), in print.
53. R. B. Bergmann and J. H. Werner, *Thin Solid Films* **403-404**, 162-169 (2002).
54. N. Jensen, R. M. Hausner, R. B. Bergmann, J. H. Werner, and U. Rau, *Progr. Photovolt. Res. Applic.* **10**, 1-13 (2002).
55. M. Nerding, R. Dassow, S. Christiansen, J. R. Köhler, J. H. Werner and H.-P. Strunk, *J. Appl. Phys.* **97**, 4125 (2002).
56. T. A. Wagner, L. Oberbeck, and R. B. Bergmann, *Mat. Sci. Eng. B* **89**, 319 (2002).



## 8. Referenzen

- [1] R.B. Bergmann, G. Oswald, M. Albrecht and V. Gross, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **46**, 147 (1997).
- [2] R. B. Bergmann, *J. Crystal Growth* **165**, 341 (1996).
- [3] R. Dassow, Dissertation, Universität Stuttgart, 2001.
- [4] H. N. Wanka, *Ellipsometrie und Rasterkraftmikroskopie – Untersuchung der Nukleation und des Wachstums von Si-Dünnschichten*, Dissertation, Universität Stuttgart, 1998, p. 129 ff.
- [5] R. Plieninger, H. N. Wanka, J. Kühnle, and J. H. Werner, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2169 (1997).
- [6] K. Brühne, S. Klein und M. B. Schubert, in *Proc. 16th European Photovoltaic Solar Energy Conf.*, edited by H. Scheer, B. McNelis, W. Palz, H. A. Ossenbrink, and P. Helm (James & James, London, UK, 2000) p. 478.
- [7] K. Brühne, M. B. Schubert, C. Köhler und J. H. Werner, *Thin Solid Films* **395**, 163-168 (2001).
- [8] D. J. Eaglesham, *J. Appl. Phys.* **77**, 3597 (1995).
- [9] M. Nerding, S. Christiansen, L. Oberbeck, T. A. Wagner, R. B. Bergmann, J. H. Werner, and H. P. Strunk, unveröffentlicht.
- [10] H.-J. Gossmann and L. C. Feldman, *Phys. Rev. B* **32**, 6 (1985).
- [11] T. A. Wagner, L. Oberbeck, M. Nerding, H. P. Strunk, and R. B. Bergmann, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **664**, A22.3 (2001).
- [12] L. Oberbeck, Dissertation, Universität Stuttgart, 2001.
- [13] R. Brendel, in: *Proc. 12th European Photovoltaic Solar Energy Conf.*, edited by R. Hill, W. Palz and P. Helm (H. S. Stephens, Bedford, 1994), p. 1339
- [14] R. M. Hausner, R. B. Bergmann, and J. H. Werner, in: *Proc. 2<sup>nd</sup> World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, edited by J. Schmid, H. A. Ossenbrink, P. Helm, H. Ehmman, E. D. Dunlop (European Commission, Ispra, 1998), p. 1754.
- [15] S. H. Wolff, S. Wagner, J. C. Bean, R. Hull, and J. M. Gibson, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 2017 (1989).
- [16] R. B. Bergmann, *Appl. Phys. A* **69**, 187 (1999).
- [17] S. Oelting, D. Martini, and D. Bonnet, in *Proc. 11th E. C. Photovoltaic Solar Energy Conf.*, edited by L. Guimaraes, W. Palz, C. Dereyff, H. Kiess, and P. Helm (Harwood Academic Publishers, Chur, 1992), p. 491.
- [18] R. M. Hausner, N. Jensen, R. B. Bergmann, U. Rau, and J. H. Werner, *Solid State Phenom.* **67-68**, 571 (1999).
- [19] T. J. Rinke, R. B. Bergmann, and J. H. Werner, *Appl. Phys. A* **68**, 705 (1999).
- [20] T. J. Rinke, R. B. Bergmann, R. Brüggemann, and J. H. Werner, *Solid State Phenom.* **67-68**, 229 (1999).
- [21] M. A. Green, *Solar Cell Efficiency Tables*, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **9**, 49 (2001).

- [22] T. J. Rinke, R. B. Bergmann, and J. H. Werner, in *16<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference*, edited by H. Scheer, B. McNelis, W. Palz, H. A. Ossenbrink and P. Helm (James & James (Science Publishers) Ltd., London, United Kingdom, 2000) p. 1128.
- [23] R. B. Bergmann, C. Berge, T. J. Rinke, J. Schmidt, and J. H. Werner, *Advances in Monocrystalline Si Thin Film Solar Cells by Layer Transfer*, Solar Energy Materials and Solar Cells (2002), in print.
- [24] M. A. Green, *Solar Cell Efficiency Tables (Version 19)*, Prog. Photovolt: Res. Appl. **10**, 55 (2002).
- [25] C. Berge, R. B. Bergmann, T. J. Rinke, and J. H. Werner, in *Proc. 17th Europ. Photovoltaic Solar Energy Conference*, edited by H. Scheer, B. McNelis, W. Palz, H. A. Ossenbrink, and P. Helm (James & James (Science Publishers) Ltd., London, United Kingdom, 2001) p. 1277-1281