

Abschlussbericht

**Synthese von multikristallinem Dünnschicht-Silizium für die
elektronische Anwendung
'crystalline silicon synthesis (CSS)'**

Gefördert durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt (DBU)

Az 32945/2

Gesamtlaufzeit: 05.04.17 – 30.09.18

von

Dr. Ingrid Schall

Oktober 2018

Projektleitung:

Dr. rer. nat. Ingrid Schall, Geschäftsführerin

sameday media GmbH

Am Flatthaus 13, 29640 Schneverdingen

Email: ingrid.schall@sameday-media.de, Tel: +49 5199 985676-0

Kooperationpartner:

apl. Prof. Dr. Erwin Peiner (Akad. Dir.)

Technische Universität Braunschweig

Institut für Halbleitertechnik, Hans-Sommer-Str. 66, D-38106 Braunschweig

Email: e.peiner@tu-bs.de

'crystalline silicon synthesis'

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	2
Verzeichnis von Abbildungen und Tabellen.....	3
Abkürzungen und Einheiten.....	5
Zusammenfassung.....	6
1 Einleitung und Aufgabenstellung.....	7
2 Stand der Technik und neuer Prozess.....	9
2.1 c-Si auf Glassubstrat.....	9
2.2 c-Si von Glassubstrat - crystalline silicon synthesis (CSS).....	11
2.3 Projektziel.....	13
3 Dotierung und Reinheit der c-Si-Schicht.....	14
3.1 Substitutionelles Aluminium (ECV, Raman).....	14
3.2 Elementverteilung im Proben-Querschnitt (REM/EDX).....	19
3.3 Fremdatom-Tiefenverteilung (SIMS).....	23
3.4 Laterale Dotierverteilung und Schichtqualität (scanning Raman Analyse).....	26
3.5 Ladungsträgerbeweglichkeit.....	32
4 Bauelemente.....	35
4.1 Erste elektronische Bauelemente.....	35
4.2 erste Bauelemente - Fazit.....	42
5. Einschätzung des Potentials und Fazit.....	43
Literaturverzeichnis.....	44

Verzeichnis von Abbildungen und Tabellen

Abbildungen

Abb. 01: Drastische Reduzierung des Energiebedarfs.....	7
Abb. 02: Stand der Technik für c-Si Dünnschichten von 2-30µm auf Glassubstrat	9
Abb. 03: seedlayer: Aluminiuminduzierte Kristallisation von Silizium	10
Abb. 04: crystalline silicon synthesis.....	11
Abb. 05: Bestwerte aus dem Bereich kristalliner Silizium-Dünnschichten auf Glassubstraten.....	12
Abb. 06: Röntgenbeugung in Bragg-Brentano-Geometrie, (111)-Ausrichtung	13
Abb. 07: Synthetisierte kristalline Silizium-Oberfläche nach mehreren ECV-Messungen.....	14
Abb. 08: ECV: 1. Tiefenprofil (großen Dichtring und kleiner Dichtring).....	15
Abb. 09: Lichtmikroskop-Bild der beiden Ätzkrater	15
Abb. 10: ECV: 2. Tiefenprofil (großen Dichtring und kleiner Dichtring).....	16
Abb. 11: ECV: Tiefenprofile an c-Si Schicht mit geschlossener und lückenhafter Messstelle.....	16
Abb. 12: ECV-Analyse an 3 Messstellen und Raman-Messung:	16
Abb. 13: Bestimmung des Asymmetriefaktors 1/q aus der µ-Raman-Messung.....	17
Abb. 14: Schematische Darstellung: CSS-Silizium, Aluminiumoxid, Glas	19
Abb. 15: REM-Aufnahmen von der synthetisierten Silizium-Oberfläche	19
Abb. 16: REM/EDX ‚mapping‘ der ECV-Messstelle.....	20
Abb. 17: Ausschnitt von [Abb.15] Die Aluminiumoxidschicht erscheint porös.....	20
Abb. 18: REM-Aufnahmen im Querschnitt der Probe.....	21
Abb. 19: REM/EDX-Analyse im Querschnitt: ‚combined map‘ and ‚cut out of map‘.....	22
Abb. 20: SIMS: Zwei Messstellen auf einem Silizium-Kristallit im Randbereich.....	23
Abb. 21: SIMS-Analyse der Messtelle (1)	24
Abb. 22: SIMS-Analyse der Messtelle (2).....	24
Abb. 23: SIMS-Tiefenprofile: Drei Messstellen in einem Bereich der Fläche von 1 mm ²	25
Abb. 24: SIMS: Gemessene Aluminium-Konzentration an CSS-Silizium.....	26
Abb. 25: scanning Raman: Analyse der c-Si Oberfläche (200µmx200µm).....	27
Abb. 26: scanning Raman: Fanoasymmetrie in Abhängigkeit von der Dotierungskonzentration.....	28
Abb. 27: scanning Raman: Auswertung der Peakshift	28
Abb. 28: scanning Raman: Scatterplot Halbwertsbreiten gegen die Peakshift.....	29
Abb. 29: scanning Raman: Scatterplot Asymmetrieparameter vs. Halbwertsbreite.....	29

Abb. 30: scanning Raman: Scatterplot mit subtrahiertem Fanoanteil	30
Abb. 31: μ -Raman-Messung und Referenzmessung am Silizium-Einkristall.....	30
Abb. 32: Löcherkonzentration nach Abtragung durch Trockenätzung oder elektrochemisch.....	31
Abb. 33: Präparation für die Hallmessung.....	33
Abb. 34: Beschichtung mit n-leitendem kristallinem ZnO auf CSS-Silizium.....	35
Abb. 35: U/I-Kennlinien der Probe mit n-leitendem kristallinem ZnO.....	36
Abb. 36: U/I-Kennlinie mit einer n-leitenden reaktiven ZnO Schicht auf CSS-Silizium.....	37
Abb. 37: Probenvorbereitung für eine rückseitige Kontaktierung.....	38
Abb. 38: AZO-beschichtete CSS-Probe, Widerstandsmessungen.....	38
Abb. 39: U/I-Kennlinie einer CSS-Zelle mit n-dotiertem AZO-layer (2%Al).....	40
Abb. 40: CSS Probe ‚as grown‘ für die heterojunction-Beschichtung.....	41
Abb. 41: U/I-Kennlinien einer CSS-Zelle mit abgeschiedenem Silizium (HWCVD).....	42

Tabellen

Tabelle 01: Energiebedarf für multikristalline Siliziumwafer von 200 μ m Dicke.....	6
Tabelle 02: Energiebedarf für 10-20 μ m CSS-Silizium auf 4mm Kalk-Natronglas	6
Tabelle 03: Verfahrenserleichterungen für ‚crystalline silicon synthesis‘	11
Tabelle 04: berechnete Diffusionslängen.....	11
Tabelle 05: Ergebnisse der Raman-Spotmessungen.....	32
Tabelle 06: AZO-beschichtete CSS-Probe, Widerstandsmessungen.....	39

Abkürzungen und Einheiten

AIC	aluminum-induced crystallization
ALILE	aluminum-induced layer exchange process
ALD	atomic layer deposition
ASG	Aluminosilikatglas
AM 1,5	Air Mass 1,5 entspricht 1000W/m ² Sonneneinstrahlung
AZO	Aluminiumdotiertes Zinkoxid
BB-XRD	Röntgenbeugung in 'Bragg Brentano' X-ray diffraction
BSG	Borosilikatglas
c-Si	multi- und mono-kristallines Silizium
CSS	crystalline silicon synthesis
Cu K α	Charakteristische Röntgenstrahlung einer Kupferanode
EBC	electron beam crystallization
ECV	electrochemical capacitance voltage profiling
EDX	energy dispersive x-ray spectroscopy
fwhm	full width at half maximum
HWCVD	hot wire chemical vapour deposition
KEA	kumulierter Energieaufwand
LIC	laser induced crystallization
PC1D	software for modelling a solar cell
PECVD	plasma enhanced chemical vapour deposition
RCA	Prozess zur Waferreinigung
REM	Rasterelektronenmikroskopie
REM/EDX	REM unterstütztes EDX für Elementverteilungsbilder
RTA	rapid thermal annealing
SHR	Shockley-Read-Hall Rekombination
SIMS	Sekundärionen-Massenspektrometrie
SPC	solid phase crystallization
XRD	X-ray diffraction
ZnO:Al	Aluminiumdotiertes Zinkoxid

α	cm ⁻¹	Absorptionskoeffizient
k	cm ⁻¹	Wellenzahl
Γ	cm ⁻¹	Halbwertsbreite in Wellenzahlen
R _H	cm ³ /C	Hall-Konstante
μ_p	cm ² /Vs	Löcherbeweglichkeit
p	cm ⁻³	Löcherkonzentration
e	1.602 10 ⁻¹⁹ C	Elementarladung
ρ	Ω cm	Spezifischer Widerstand

Zusammenfassung

Kristalline Siliziumdünnschichten auf Glassubstrat als Waferäquivalent ist für die kristalline Silizium-Photovoltaik die attraktivste Möglichkeit, den Wirkungsgrad zu erhöhen und zugleich die energieintensive Siliziumproduktion auf eine geringe Materialmenge zu reduzieren. Allerdings gestaltet sich auf dem Glassubstrat das Aufbringen der Siliziumschicht und die anschließende Kristallisation zumindest für eine gute elektronische Qualität als sehr aufwändig. Die kristalline Siliziumsynthese verfolgt einen völlig neuen Ansatz, indem Silizium nicht aufgebracht wird sondern aus der SiO₂-haltigen Glasoberfläche aluminothermisch reduziert wird.

Als Ergebnis eines ersten DBU-Förderprojektes Az 32945/01 'c-Si on Quartz' (09/15 – 12/16) gelang damit erstmals eine poly- bis multikristalline Siliziumherstellung auf einem Glas-Substrat, sogar ohne Nachbehandlung durch energieaufwändige Rekristallisationsmaßnahmen. Die erreichte Kristallinität übertrifft den bisherigen Stand der Technik mit deutlich größeren Korngrößen. Dabei ist das Verfahren äußerst effizient, denn die Materialressource für den verwendeten aluminothermischen Reduktions-Prozess besteht nur aus Kalk-Natron-Glas und einer dünnen Schicht Aluminium. Dass dieser neuartige Syntheseprozess unterhalb der Aluminium-Schmelztemperatur durch ein Zusammenwirken von oxidierten Grenzflächen bestimmt wird, ist dabei eine grundlegende Erkenntnis. Eine gemeinsame Erfindungsmeldung hierüber wurde bei der Patentstelle der TUBS eingereicht, international zum Patent angemeldet (PCT/EP2017/07262642) und mittlerweile bereits veröffentlicht (WO/2018050565). Im DBU-Nachfolgeprojekt Az 32945/02 'crystalline silicon synthesis' (04/17 – 09/18) wurde bereits die elektronische Eignung des weiter verbesserten multikristallinen Siliziums-Layers als Halbleitermaterial belegt. Der Siliziumlayer bildet sich mit 10-20µm Dicke aus dem Glassubstrat auf einer deutlich vom Silizium getrennten Aluminium-Zwischenoxidschicht. Der prozessbedingte Aluminiueinbau führt zu einer konstanten Dotierungskonzentration im Silizium, die als Basisdotierung für eine multikristalline Dünnschicht-Solarzelle geeignet ist. Darüberhinaus bildet sich durch den Syntheseprozess eine dünne Teilschicht mit überhöhter Aluminiumkonzentration zur Substratseite, die sich vorteilhaft für eine Rückseitenkontaktierung eignet. Erste Diodenkennlinien am prozessierten pn-Übergang stimmen zuversichtlich, dass das völlig neue Verfahren das Potential birgt, den Photovoltaikmarkt grundlegend zu erfrischen. Denn die Ressourceneinsparung ist im Vergleich zur konventionellen kristallinen Wafertechnologie enorm.

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Siliziumwafer sind das Basismaterial von 90% der weltweit installierten Photovoltaik. Silizium wird industriell durch Kohlereduktion aus SiO_2 (Sand) gewonnen. Durch viele energieintensive Prozessschritte erhält man letztlich eine gesägte Scheibe kristallinen Siliziums (wafer) in einer Halbleiterqualität, wie es für die elektronische Anwendung notwendig ist. Aus Stabilitätsgründen haben diese Scheiben eine Dicke von $150\mu\text{m}$ - $200\mu\text{m}$. Vorteilhaft wäre jedoch eine kristalline Siliziumschicht von etwa $30\mu\text{m}$. Zum einen um Siliziumhalbleitermaterial einzusparen, aber auch um die Effizienz der Solarzelle verbessern zu können. Glasscheiben, möglichst günstig, sind das attraktivste Trägermaterial der kristallinen Siliziumdünnschichten. Allerdings erwies sich bislang die Prozessierung von kristallinem Silizium auf Glas zumindest für eine gute elektronische Qualität als sehr aufwändig. Denn hochreines Silizium muss durch Verdampfen oder in Salzsäure gelöst auf Glassubstrat abgeschieden und dann zu ausreichend großen Körnern kristallisiert werden. Um Wirkungsgrade in der Größenordnung der konventionellen kristallinen Siliziumphotovoltaik zu erreichen, muss das abgeschiedene Silizium kurzzeitig und kleinflächig mittels Laser, Elektronenstrahl oder hoch-fokussierte Lichtleistung aufgeschmolzen (Schmelzpunkt Silizium $1410\text{ }^\circ\text{C}$) werden. Das heißt als Glaträger kamen bislang nur oberflächenbehandelte temperaturstabile Spezialgläser in Frage. In unserem völlig neuartigen Verfahren wird kein Silizium vorab benötigt sondern nur Aluminium und einfaches Kalk-Natron-Glas (Fensterglas). Unser Silizium wird durch Aluminium als Reduktionsmittel direkt aus der Siliziumoxid-haltigen Glasoberfläche synthetisiert. Silizium wächst als hochreine kristalline Siliziumschicht, ein effizienterer Prozess ist kaum vorstellbar. Die so genannte kristalline Siliziumsynthese (CSS - Crystalline silicon synthesis) ermöglicht die multikristalline Siliziumherstellung auf einfachem Kalk-Natron-Glas. Dabei besteht die Materialressource für den aluminothermischen Reduktions-Prozess nur aus einer dünnen Schicht Aluminium. Das Energie-Einsparpotenzial im Vergleich zur konventionellen kristallinen Silizium-Photovoltaik ist enorm [Abb.1]. Darüberhinaus entfällt auch der Prozessschritt der Reduktion des SiO_2 mit Kohlenstoff, bei dem klimaschädliches CO_2 freigesetzt wird.

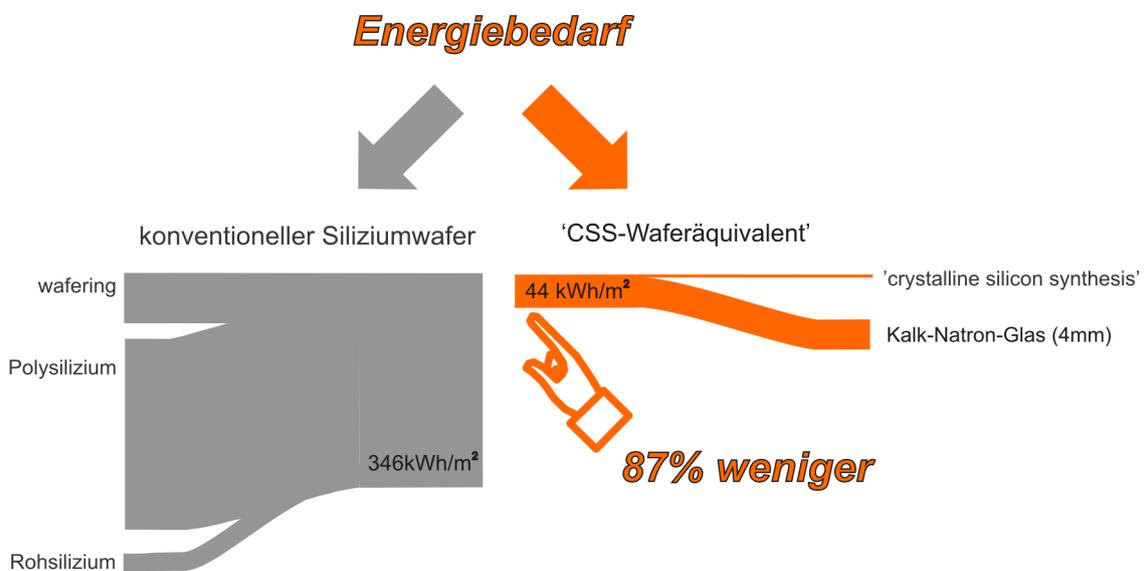


Abb. 1: Drastische Reduzierung des Energiebedarfs bei der Herstellung multikristallinen Siliziums: Links polykristalliner Siliziumwafer und rechts die kristalline Silizium-Synthese auf Floatglas. Die Berechnungsgrundlage für den konventionellen Siliziumwafer (grau, linke Seite) ist in Tabelle 1 und für die kristalline Siliziumsynthese mit Kalk-Natron-Glas (orange, rechte Seite) ist in Tabelle 2 aufgeführt.

Siliziumwafer	Rohsilizium	Polysilizium	wafering
1) pro Masse	23 kWh/kg ^{a)}	215 kWh/kg ^{a)}	62 kWh/kg ^{a)}
2) Einrechnung von Materialverlusten	Faktor 1,13 ^{a)}	Faktor 1,18 ^{a)}	50% Sägeverlust und 200µm Waferdicke: 0,932 m ² /kg
3) pro Fläche	25 kWh/m ²	254 kWh/m ²	67 kWh/m ²
kumuliert	25 kWh/m ²	279 kWh/m ²	346 kWh/m ²

Tabelle 1: Energiebedarf für multikristalline Siliziumwafer von 200µm Dicke mit ^{a)}Berechnungsgrundlage aus [Lundi13]. Zeile 1) Energiebedarf/Masse für einzelne Prozessschritte. Zeile 2) und 3) Umrechnung auf den Energiebedarf pro Zellfläche unter Berücksichtigung der Materialverluste aufeinanderfolgender Prozessschritte.

CSS-Silizium	Aluminium	Kalk-Natron-Glas	Prozessenergie
1) pro Masse	56 kWh/kg ^{b)}	4 kWh/kg ^{c)}	3) 0,12 kWh/kg
Materialdicke	Layerdicke: 20µm	Glasdicke: 4mm	
2) pro Fläche	3 kWh/m ²	40 kWh/m ²	1,2 kWh/m ²
kumuliert	3 kWh/m ²	43 kWh/m ²	44,2 kWh/m ²

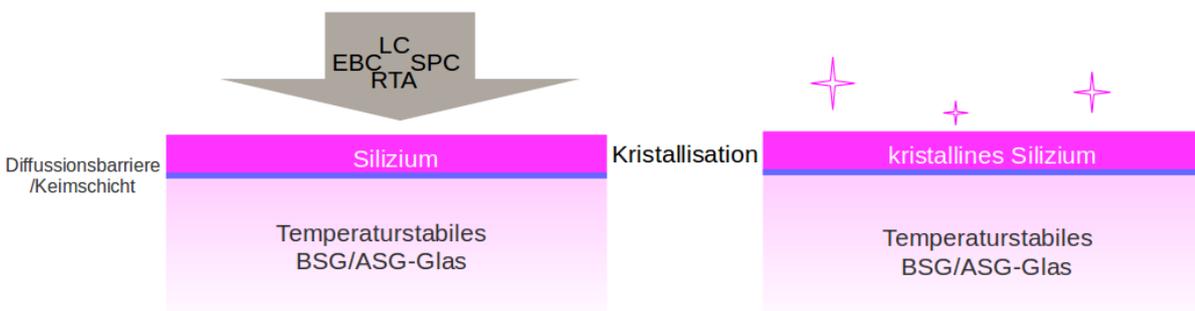
Tabelle 2: Energiebedarf für 10-20µm CSS-Silizium auf 4mm Kalk-Natronglas.. Berechnungsgrundlage ^{b)} ist der kumulierte Energieaufwand (KEA) für Primäraluminium ab Halbzeugwerk [FFEMe17], ^{c)} KEA für Kalk-Natron-Glas [FFEBa17]. Zeile 2) Energiebedarf pro Fläche 3) Energiebedarf um die Masse von Zimmertemperatur auf CSS-Prozesstemperatur zu erhitzen.

Eine überragende Kristallinität konnte bereits in der Vorstudie des DBU-Förderprojektes Az 32945/01 'c-Si on Quartz' (09/15 – 12/16) belegt werden. In der nun vorliegenden Studie Az 32945/02 'crystalline silicon synthesis' (04/17 – 09/18) sollte die elektronische Anwendbarkeit des neuen kristallinen Siliziumlayers gezeigt werden. Erweist die sich die elektronische Eignung des Dünnschicht-Siliziums für Solarzellen, hat die Innovation erhebliches Potential, um dem Silizium-Photovoltaik-Markt neue Impulse zu geben.

2 Stand der Technik und neuer Prozess

2.1 c-Si auf Glassubstrat

Stand der Technik war es bislang, hochreine Silizium-Layer physikalisch oder chemisch auf temperaturstabile Glas-Substrate wie Borosilikatglas(BSG) oder Aluminosilikatglas(ASG) abzuscheiden und zu kristallisieren. Die Glasoberflächen werden vorher mit SiN_x oder einer Al_2O_3 -Oxidschicht versehen, um eine Diffusion von Fremdatomen aus dem Glas-Substrat in das Silizium zu verhindern und eine verbesserte Silizium-Kristallbildung zu ermöglichen. Die Deposition von Oxid und nachfolgend Silizium auf Glassubstraten erfolgt unter Vakuum mittels PECVD (plasma enhanced chemical vapour deposition) mit Abscheideraten um 100nm/min. Für einen Silizium-Layer mit 20 μm -Schichtdicke dauert der Prozess etwa 3-4 Stunden. Für solch dicke Si-Schichten wird Elektronenstrahlverdampfung mit hoher Abscheide-Rate bis 4 $\mu\text{m}/\text{min}$ eingesetzt. Allerdings ist das Verfahren sehr aufwändig, da es sehr gutes Vakuum von 1×10^{-8} mbar bis 5×10^{-8} mbar erfordert und dabei die sehr hohe Verdampfungstemperatur von 1600 °C für Silizium erreicht werden muss. Ist der amorphe Silizium-Layer aufgebracht, unterscheiden sich die etablierten Prozesse eigentlich nur in der Methode, Silizium zu elektronischem Halbleitermaterial zu kristallisieren [Abb.2].



SPC	<i>Solid Phase Crystallisation</i>	Kristallisation des Siliziums im festen Aggregatzustand bei Temperaturen von 600°C über 10 Stunden kurzfristig auch bis 680°C.
RTA	<i>Rapid Thermal Annealing</i>	kurzfristiges Aufheizen auf 930°C.
LIC	<i>Laser Induced Crystallisation</i>	Silizium wird zeilenförmig aufgeschmolzen und kristallisiert beim Abkühlen. Die lokale Temperatur ist dabei höher als der Schmelzpunkt von Silizium von 1410°C.
EBC	<i>Elektron Beam Crystallization</i>	Silizium wird mit einem Elektronenstrahl zeilenförmig aufgeschmolzen ($T > 1410^\circ\text{C}$) und kristallisiert beim Abkühlen.

Abb. 2: Stand der Technik für c-Si Dünnschichten von 2-30 μm auf Glassubstrat: bereits vorher auf oberflächenbehandeltes Glassubstrat aufgebracht Reinstsilizium wird zur Kristallisation gebracht. Die verschiedenen Kristallisationsverfahren sind tabellarisch zusammengestellt.

Es können Siliziumschichten von 2-3µm in der Festphase (SPC+RTA) und durch lokales Aufschmelzen bis zu 10µm mit dem Laser (LIC) bzw. 30µm mit dem Elektronenstrahl (EBC) kristallisiert werden. Ein Spezialfall und interessantes Phänomen ist die aluminiuminduzierte Silizium-Kristallisation (AIC) auf Glassubstraten [Abb.3]. Hierfür wird eine Aluminium-Schicht auf die Substrat-Oberfläche aufgebracht, bevor Silizium im PECVD-Verfahren abgeschieden wird. Das Sandwich wird einige Stunden unterhalb der eutektischen Temperatur von 577°C des Silizium-Aluminium-Systems aufgeheizt. Kristallisierendes Silizium dringt vollständig in die Al-Schicht ein, und das zur Oberfläche hin verdrängte Aluminium wird anschließend nasschemisch entfernt. Motor dieses allgemein als metallinduzierte Kristallisation bekannten Prozesses sind Silizium-Metall-Grenzflächen, die die kovalenten Si-Bindungen schwächen und damit den Kristallisationsprozess katalysieren, der letztlich die Gesamtenergie des Systems herabsetzt. Eine Optimierung des Prozesses wird mit einer dünnen Oxidschicht auf dem Al-Layer erreicht. Der Prozess ist als aluminiuminduzierter Schichtaustausch in der Literatur bekannt (ALILE: aluminum induced layer exchange).

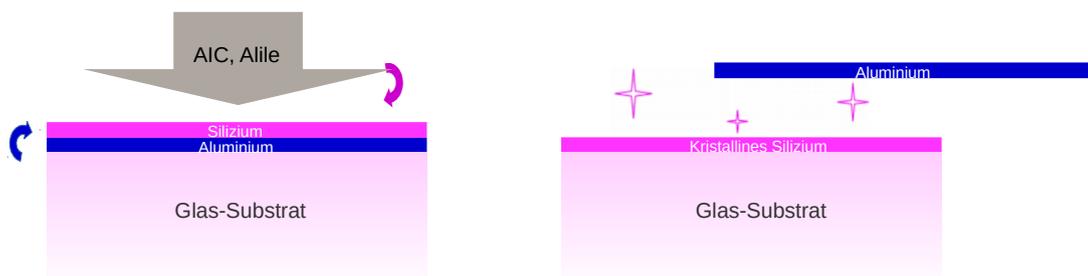


Abb. 3: seedlayer (<1µm): Aluminiuminduzierte Kristallisation (AIC) von Silizium mit Schichtaustausch (ALILE). Das Silizium wird hier auf ein aluminiumbeschichtetes Glassubstrat aufgebracht. Bei Temperaturen von 400°C-550°C über mehrere Stunden findet der kristallisierende Schichtaustausch statt. Das zur Oberfläche hin gewanderte Aluminium wird im Anschluss nasschemisch entfernt.

Es entstehen hierbei allerdings nur dünne (< 1µm) kristalline Silizium-Layer mit zudem hohem Fremdatom-Anteil ($3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ Al-impurities) und daher eher geringer elektronischer Qualität. Dafür ist die Kristallausrichtung einheitlich, und der Layer eignet sich damit gut als Keimschicht (Seed-Layer) für eine nachfolgende epitaktische Verdickung. Unser neues Verfahren 'crystalline silicon synthesis (CSS)' benötigt im Vergleich zu den oben ausgeführten Verfahren keine solche Keimschicht und daher auch keinerlei zusätzliche Abscheidung von Silizium.

2.2 c-Si von Glassubstrat - crystalline silicon synthesis (CSS)

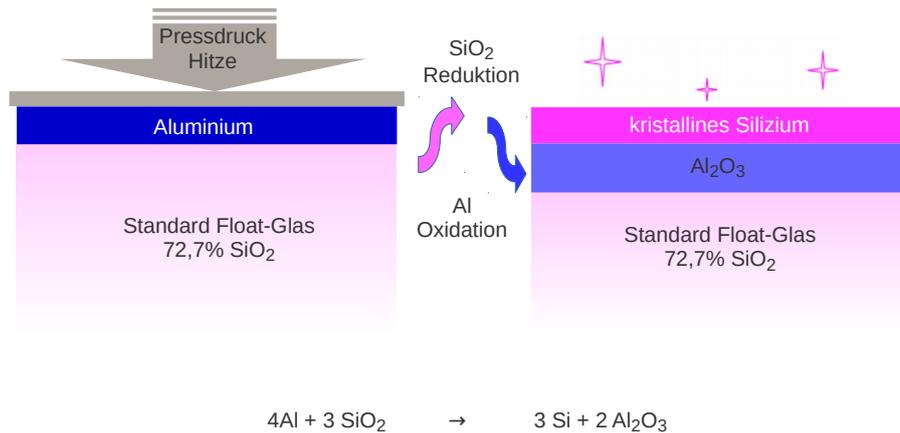


Abb. 4: crystalline silicon synthesis. Aluminium konvertiert Siliziumoxid aus der Glasoberfläche zu kristallinem Silizium. Unterhalb der kristallinen Siliziumdünnschicht verbleibt Al₂O₃ als Reaktionsprodukt.

Die neue und verblüffend einfache CSS-Synthese [Abb.4] ermöglicht es erstmalig, etwa 10µm-20µm-dicke, hochkristalline Silizium-Layer direkt aus SiO₂-haltigem Kalk-Natron-Glas-Substrat zu konvertieren. Chemische Grundlage ist eine aluminothermische Reduktion von SiO₂ zu Silizium und Aluminiumoxid bei Temperaturen von ca. 20-40°C unterhalb der Aluminium-Schmelztemperatur. Die zusätzliche Randbedingung einer Reaktionsumgebung unter moderatem Pressdruck ermöglicht eine Prozessierung ohne Vakuum- oder Inertgas-Bereitstellung. Diese neuartige Synthese erfordert **kein** elementares Silizium vorab und unterscheidet sich schon damit grundlegend von bisherigen kristallinen Silizium-Dünnschicht-Ansätzen. Die prinzipiellen Vereinfachungen, die die neue kristalline Siliziumsynthese in sich birgt, sind nachfolgend in der Tabelle 3 zusammengefasst:

	Silizium-Schicht vorab	Spezial-Glas	Diffusionsbarriere	Prozesse unter Vakuum	Kristallisation	Prozessdruck
Bisher	notwendig	notwendig	notwendig	notwendig	notwendig	-entfällt-
Neuer Prozess	-entfällt- <i>entsteht durch Reduktion von SiO₂ aus dem Glas</i>	-entfällt- <i>Floatglas (Faktor 10 günstiger)</i>	-entfällt- <i>Wird automatisch gebildet(Al₂O₃)</i>	-entfällt- <i>Atmosphärische Bedingungen reichen</i>	-entfällt- <i>Silizium kristallisiert bei der Synthese</i>	moderat

Tabelle 3: Verfahrenserleichterungen für ‚crystalline silicon synthesis‘ im Vergleich zu bisherigen Ansätzen kristalliner Siliziumdünnschichten auf Glas-Substrat.

Dass der neuartige Syntheseprozess unterhalb der Aluminium-Schmelztemperatur durch ein Zusammenwirken von oxidierten Grenzflächen initialisiert wird, ist eine grundlegend neue Erkenntnis aus

dem Vorprojekt. Die Technische Universität Braunschweig hat daher bereits innerhalb der letzten Projektlaufzeit Schutzrechte für unser neues Verfahren angemeldet, national unter (DRN): 2016091314440900DE, das vor kurzen auch international erweitert worden ist. Vom Patentprüfer des Europäischen Patentamts wurden im „International Search Report“ keine Schriften Dritter als Stand der Technik aufgeführt. Die hohe Kristallinität des neuen synthetisierten Silizium-Layers konnte im Vorprojekt bereits belegt werden. Die resonante Halbwertsbreite bei der inelastischen optischen Streuung an Phononen (Ramanspektroskopie) bietet ein Maß für die Kristallgüte. Abb.5 zeigt unser Ergebnis (Magenta-Farbe) im Vergleich zu aus der Literatur [Becke13] zusammengestellten bisher erreichten Werten aus dem Bereich kristalliner Silizium-Dünnschichten auf Glassubstraten. Die für CSS gemessene Halbwertsbreite liegt deutlich niedriger als die sowohl nach einer über viele Stunden laufenden Festphasenkristallisation (SPC) bei 600°C als auch die nach einer RTA-Rekristallisation bei 900°C erreichten Werte. Auch ohne Nachbehandlung durch Rekristallisationsmaßnahmen zeigt unser CSS-Silizium vergleichbare bis bessere Kristallinität als die seed-layer-Methoden (LIC, AIC und epitaktische Verdickung) und die Elektronenstrahlkristallisation (EBC).

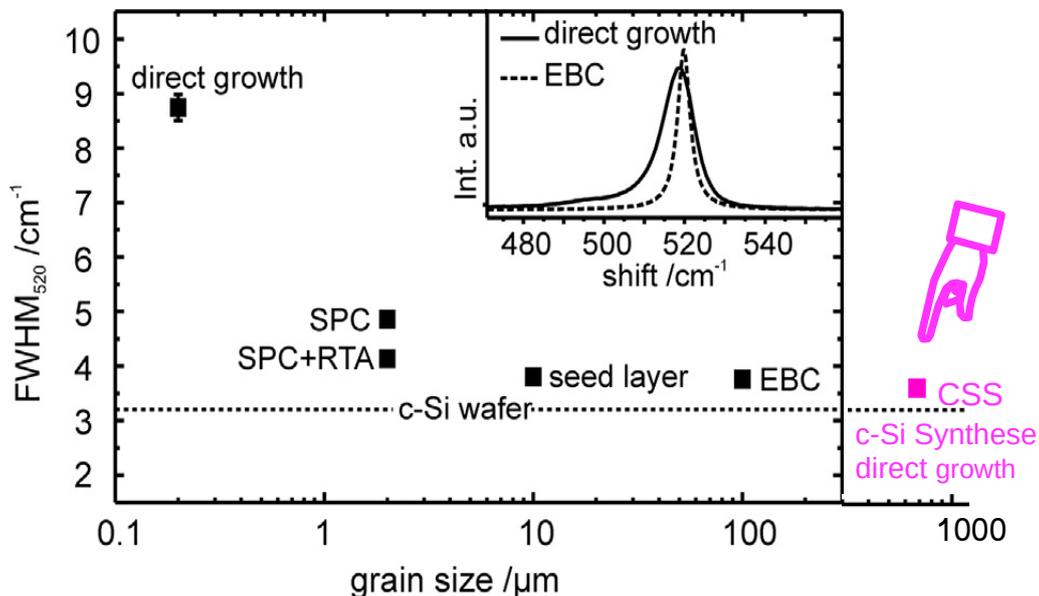


Abb. 5: Grafik mit jeweiligen Bestwerten aus dem Bereich kristalliner Silizium-Dünnschichten auf Glassubstraten [Becke13] und unser Ergebnis auf Kalk-Natron-Glas (Magenta Farbe): Auch ohne Nachbehandlung durch Rekristallisationsmaßnahmen zeigt unser CSS-Silizium vergleichbare bis bessere Kristallinität als Schichten aus dem seed-layer-Verfahren (LIC,AIC+epitaktische Verdickung) und der Elektronenstrahlkristallisation (EBC) bei gleichzeitig deutlich erhöhter Korngröße.

Die hohe Kristallqualität der CSS-Schichten ergibt sich auch aus der Röntgenbeugung (XRD-BB), die für kristalline Siliziumdünnschichten außergewöhnlich scharfe Braggreflexe und eine vorteilhaft einheitliche Ausrichtung der Kristallfläche (111) zeigt [Abb.6]. Die Halbwertsbreite des Bragg-Reflexes der $K\alpha_1$ -Röntgen-Linie von $0,042^\circ$ ist mindestens um eine Größenordnung schmäler als für SPC-Silizium (CSG-Solar AG) [Linde11, Tao10].

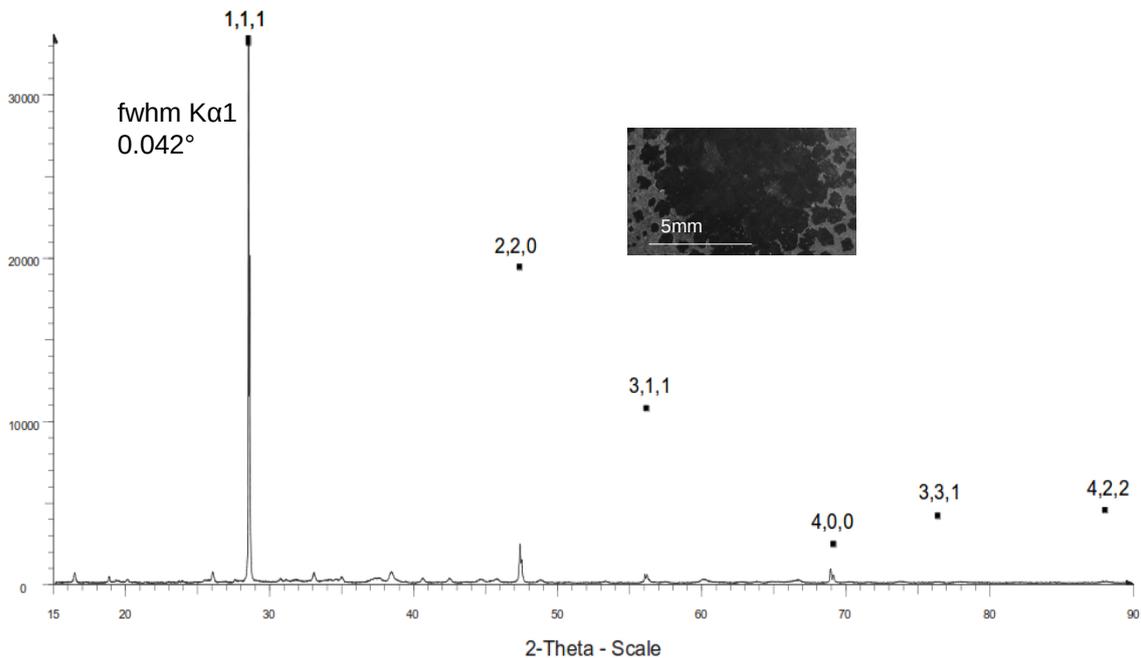


Abb. 6: Röntgenbeugung in Bragg-Brentano Geometrie. Die analysierte kristalline Siliziumoberfläche der Probe beträgt etwa 1 cm^2 . Das Diffraktogramm zeigt nur Bragg-Reflexe von Kristallflächen, die parallel zur Substrat-Oberfläche liegen. Die (111)-Ausrichtung unserer synthetisierten Kristallfläche im Vergleich zum unausgerichteten Pulverstandard (schwarze Quadrate) ist deutlich. Die Halbwertsbreite der $K\alpha_1$ -Linie von $0,042^\circ$ ist um eine Größenordnung schmäler als für SPC-Silizium (CSG-Solar AG).

2.3 Projektziel

Die hohe Kristallinität der Materials lässt einen geringen Fremdatomanteil im Siliziumkristallgitter vermuten, was nun in diesem Folgeprojekt verifiziert werden sollte. Darüberhinaus sollte anhand eines homogenen Siliziumlayers die Anwendbarkeit des Halbleitermaterials für elektronische Bauelemente demonstriert werden.

3 Dotierung und Reinheit der c-Si-Schicht

3.1 Substitutionelles Aluminium (ECV, Raman)

Unser Silizium wird aus der Glas-Oberfläche mittels Aluminium synthetisiert, und es ist davon auszugehen, dass Aluminium-Atome in das Silizium-Gitter eingebaut werden. Sitten die Aluminiumatome auf Kristallgitterplätzen und ersetzen Siliziumatome (substitutioneller Al-Einbau) sind sie elektronisch als Akzeptoratome aktiv. Werden sie auf Zwischengitterplätze eingebaut (interstitieller Al-Einbau) vermindern sie die Halbleiterqualität. An der oben vorgestellten Probe ‚Smooth‘ wurden mehrere Tiefenprofile von Überschussladungsträgerkonzentrationen mittels ECV-Messungen (electrochemical capacitance voltage measurements [Schro06]) analysiert. [Abb.7] zeigt das für weitere Analysen zugesägte Probenstück mit Blick auf die synthetisierte kristalline Siliziumschicht.

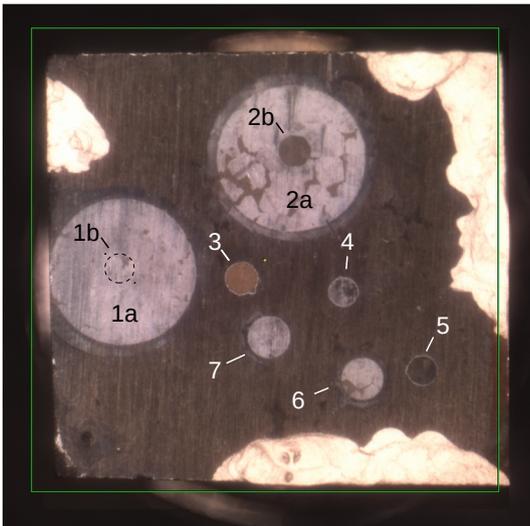


Abb. 7: Probe mit Namen ‚Smooth‘: Zu sehen ist die synthetisierte kristalline Silizium-Oberfläche nach mehreren ECV-Messungen. Das Probenstück hat eine Kantenlänge von ca. 11mm, im Randbereich ist das untere Glassubstrat sichtbar. Die kreisförmigen, elektrochemisch in die Siliziumschicht geätzten Flächen sind verschieden tief. Für die ECV-Messungen wurden zwei Dichtringgrößen (0.112 cm² und 0.009 cm²) verwendet. Die Messungen (1a/b) und (2a/b) wurden erst mit einem großen Ring und anschließend innenliegend mit einem kleinen Ring 1b (gestrichelt) und 2b durchgeführt. Mit einem kleinen Ring wurden zudem die drei Messstellen 3,4,5 analysiert. Die ockerfarbene Fläche von Messstelle 3 zeigt den ‚Boden‘ des kristallinen Silizium-Bereichs in gut 10µm Tiefe. In einem weiteren Setup wurden die Messstellen 6 und 7 analysiert.

Die sichtbaren Ätzflächen werden durch entsprechend gewählte Dichtringe bestimmt, die die Kontaktfläche des Elektrolyten zum Silizium begrenzen. Als Elektrolyt wird eine 1-molare Ammoniumbifluorid-Lösung gewählt, die das Silizium unter Spannung (2V bzw. 1.5V) anodisch gegenüber einer Graphit-Elektrode elektrochemisch ätzt. Nach jedem Ätzvorgang dient der Elektrolyt dann als Schottky-Kontakt zur freigelegten Siliziumfläche für eine Analyse der Ladungsträgerkonzentration per Kapazitäts-Spannungs-Messung. Grundlage zur Bestimmung unserer, durch den substitutionellen Einbau von Al bedingten

Akzeptorkonzentration N_A^- ist die Proportionalität von $1/C^2 \sim \frac{1}{N_A^-} \cdot U$ in der Näherung einer idealen

Verarmungszone im Silizium [Schro06].

$$N_A^- = \frac{-2}{e \epsilon_0 \epsilon_R A^2 d (1/C^2)/dU} \quad (1)$$

e Elektronenladung, ϵ_0 elektrische Feldkonstante, ϵ_R Dielektrizitätszahl des Halbleitermaterials, C Kapazität der Raumladungszone, A Messfläche, U Sperr-Spannung zur Erzeugung der Raumladungszone.

Die Dotierungsanalysen wurden bis zu unterschiedlichen maximalen Ätztiefen durchgeführt. Wir betrachten hier das Tiefenprofil einheitlich bis zu einer maximalen Tiefe von 1.5 μm , da die vorhandene Oberflächenwelligkeit durch die elektrochemische Ätzung sehr verstärkt wurde mit Höhenunterschieden von über 4 μm und zum Teil nur innere Bereiche kreisförmig in die Tiefe geätzt wurden. Die erste Messung [Abb.8] mit einer großen Ätzfläche von 0.112 cm^2 ergab sehr hohe Werte um 10^{19}cm^{-3} . Anschließend wurde innerhalb dieses Ätzkraters mit einem kleinen Ring mit einer Ätzfläche von 0.009 cm^2 gemessen (gestrichelt umrandeter Bereich [Abb.9]).

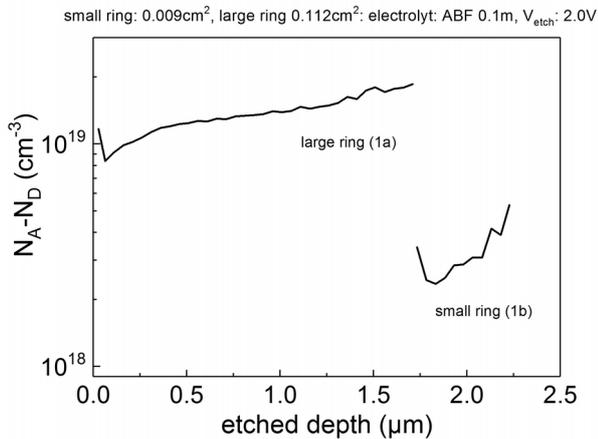


Abb. 8: ECV-Analyse an der kristallinen Silizium-Schicht [Abb.7]. Das Tiefenprofil der Akzeptorüberschuss-Konzentrationen wurde erst mit dem großen Dichtring (1a), danach innenliegend mit dem kleinen Ring (1b) gemessen. Die Analyse mit dem verwendeten großen Ring zeigt eine bis zu 4-fach höhere Ladungsträgerkonzentration an als für die Messung mit dem kleinen Ring.

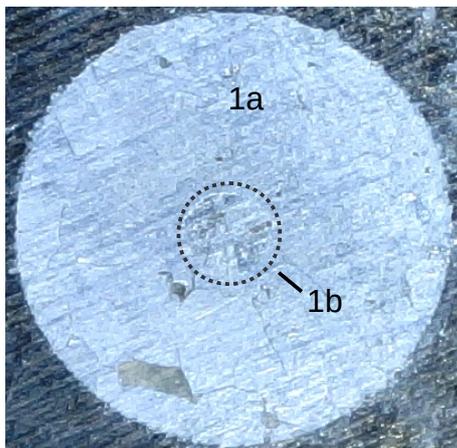


Abb. 9: Lichtmikroskop-Bild der beiden Ätzkrater 1a und 1b [Abb.7]. Korngrenzen verlaufen sowohl in der großen als auch in der innenliegenden kleinen Ätzfläche (gestrichelte Linie). Im großen Ringbereich sind kleine Lücken in der Siliziumschicht als dunkle Bereiche zu erkennen.

Die Analyse mit dem kleinen Ring ergab im Vergleich zur Messung mit dem großen Ring deutlich geringere Überschussladungsträgerkonzentrationen von $2-5 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$. Man könnte vermuten, dass innerhalb der kleinen Ätzfläche (Ring 1b) keine Korngrenzen verlaufen und damit eine mögliche Erhöhung der Aluminiumkonzentration an Korngrenzen ausbleibt. Mit einem Digitalmikroskop ist jedoch erkennbar [Abb.9], dass sowohl im Bereich der großen Ätzfläche (Ring 1a) als auch im Bereich der innenliegenden kleinen Ätzfläche (Ring 1b) deutliche Korngrenzen verlaufen. Die weitere Messung [Abb.10], in einem Silizium-Bereich mit deutlich als dunkle Flecken erkennbaren Lücken zwischen den Kristalliten, zeigte für die große Ätzfläche (Ring 2a) eine noch höhere Ladungsträgerkonzentration als bei 1a. Auch hier wurde anschließend mit kleiner Ätzfläche (0.009 cm^2 , 2b) innerhalb des großen Ätzkraters gemessen. Die analysierten Werte sind höher als bei 1b und erreichen die Dotierungskonzentrationen der großen Ätzfläche.

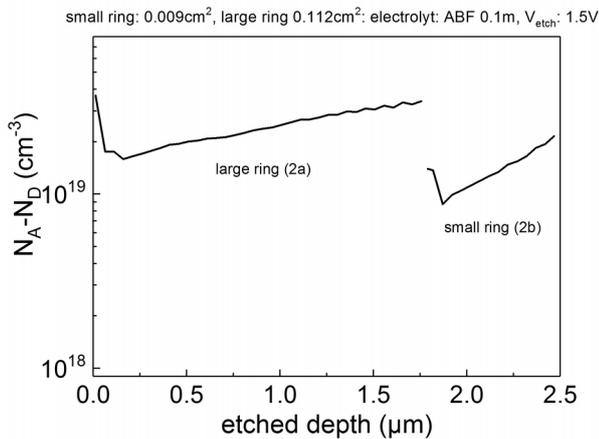


Abb. 10: ECV-Analyse an der Probe [Abb.7]. Das Tiefenprofil der Akzeptorüberschuss-Konzentrationen wurde erst mit dem großen Dichtring 2a, danach innenliegend mit dem kleinen Ring 2b gemessen. Die gemessene Ladungsträgerkonzentration mit dem kleinen Ring erreicht die Werte, die mit dem großen Ring festgestellt wurden.

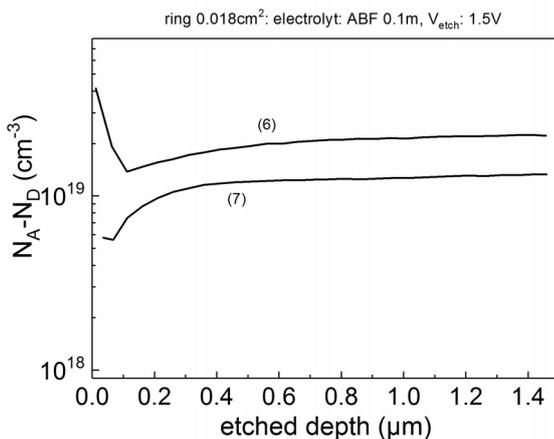


Abb. 11: Zwei ECV-Analysen an der Probe [Abb.7] mit einem kleinen Dichtring. An der lückenhafteren Messstelle (6) wurde eine höhere Ladungsträger-Konzentration gemessen, als an der geschlosseneren c-Si Schicht (7).

Auch die Tiefenprofile (6) und (7) in [Abb.11] zeigen höhere Ladungsträgerkonzentrationen für die sichtbar lückenhafte Siliziumschicht [Abb.7,(6)]. Drei dicht beieinander liegende Dotierungsprofile konnten mit den kleinen Dichtringen und kleiner Ätzfläche analysiert werden [Abb.12]. Sie zeigen allesamt Dotierungskonzentrationen von etwa $3\text{-}4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ und bestätigen damit das Ergebnis der kleinen Ring-Messung in [Abb.8].

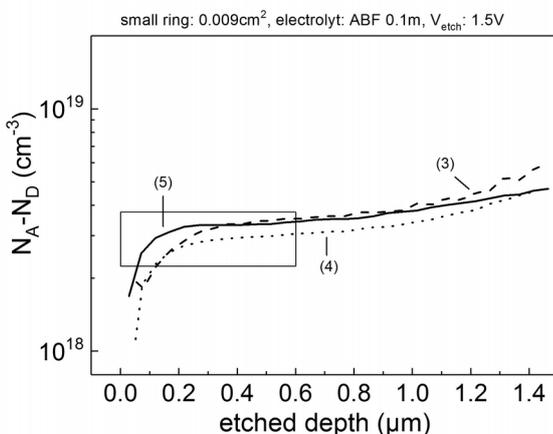


Abb. 12: ECV-Analyse an 3 Messstellen (3-5) [Abb.7], verwendet wurde der kleine Dichtring. Die Akzeptorüberschuss-Konzentrationen in Abhängigkeit der Äztiefe liegen dicht beieinander. Kasten: Ergebnis einer Raman-Messung: Die Ausdehnung in x-Richtung entspricht der Informations-Tiefe der rückgestreuten Photonen. Durch die doppelte Weglänge ist die Informationstiefe halb so groß wie die Absorptionslänge, bei der die Intensität der Anregungsstrahlung auf $1/e$ ihrer Intensität an der Oberfläche abgefallen ist. Die Ausdehnung in y-Richtung entspricht der Messunsicherheit der Bestimmung der elektrisch aktiven Ladungsträgerkonzentration aus der Form des gemessenen Ramanpeaks.

Man kann annehmen, dass sich bei großen Ätzflächen die Wahrscheinlichkeit erhöht, dass die Elektrolytflüssigkeit zum Schicht-Substrat-Übergang eindringt, wo eine sehr hohe Ladungsträgerkonzentration vorherrscht. Da die Kapazitäten gleichzeitig benetzter Oberflächen des

Elektrolyt-Halbleiterübergangs parallel geschaltet sind, addiert sich die untere Schicht-Substrat-Übergangskapazität C_u und die obere Kapazität C_o zu einer Gesamtkapazität C_g . Formel (2) beschreibt für unseren Elektrolyt-Halbleiterübergang die Abhängigkeit der flächenbezogenen Sperrschichtkapazität zur Ladungsträgerkonzentration N_A^- mit ($N_D \ll N_A$); [Schro06, 3.5.3]).

$$C^2/A^2 = \frac{e \epsilon_0 \epsilon_R A^2 N_A^-}{2(U + U_{bi})} \quad (2)$$

Da die Sperrspannung U für die obere und untere Schicht gleich ist und die Potentialbarriere am Übergang U_{bi} (Flachbandspannung, built in potential) generell von der Dotierungskonzentration unabhängig ist [Notte91], gilt:

$$N_A^- \sim (C_g/A_g)^2 \quad \text{mit} \quad C_g = C_o + C_u, \quad A_g = A_o + A_u, \\ \text{und} \\ N_u^-/N_o^- = (C_u/C_o)^2 * (A_o/A_u)^2 .$$

Setzt man voraus, dass sich die gesamte Ladungsträgerkonzentration durch eine substratnahe untere Parallelkapazität vervierfacht wie z.B. in Messung 1a im Verhältnis zu 1b sichtbar [Abb.8], muss die Gesamtkapazität dem doppelten Wert der Oberflächenkapazität C_o entsprechen, d.h. $C_o/C_u = 1$. Wenn man nun annimmt, dass durch Lücken in der Schicht 1% der unteren hochdotierten Zone direkt von dem Elektrolyten kontaktiert wird, d.h. $A_o/A_u = 100$, ist für diese Probe eine 10^4 -fache Ladungsträgerkonzentration im substratnahen Bereich zu erwarten.

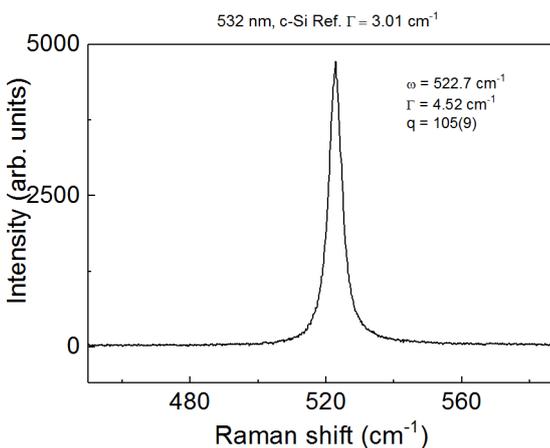


Abb. 13: Ergebnis der μ -Raman-Messung an der synthetisierten c-Si Fläche [Abb.7]. Zu sehen ist die resonante Shift des rückgestreuten Laserlichtes durch die optische Schwingungsmode (LO) des Silizium-Kristallgitters (dick grau). Undotiert hat die Lebensdauerlinie eine typische Lorentzform. Durch Dotierung erhält die Kurvenform einer Lorentz-Fano-Funktion entspricht. Aus dem Fit wurde der Asymmetriefaktor $1/q$ bestimmt (Fit: dünne schwarze Linie). Die Referenzlinienbreite des c-Si Einkristalls betrug $\Gamma = 3.01 \text{ cm}^{-1}$.

Eine Bestätigung der in lückenfreien Bereichen der Probe mit ECV gemessenen Dotierungskonzentrationen ergab eine Mikro-Raman-Messung mit der Wellenlänge $\lambda = 532 \text{ nm}$ an der Siliziumoberfläche. Fokussiert wurde mit einem 100x-Objektiv mit der Apertur $NA = 0,95$ auf die Oberfläche der kristallinen Siliziumschicht. Der Strahlfleckdurchmesser berechnet sich aus dem Durchmesser des Beugungscheibchen $D = 1,22 \lambda / NA$ zu $0,7 \mu\text{m}$. Nach dem Lambert-Beer-Absorptionsgesetz gilt für den Intensitätsverlust des einfallenden Lichtes in Abhängigkeit der Eindringtiefe x und dem Absorptionskoeffizienten α :

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (3) .$$

Die Absorptionslänge, bei der die Anregungsstrahlung I auf $1/e$ der Intensität I_0 beim Eintritt in die Oberfläche abgefallen ist, ist der Kehrwert des Absorptionskoeffizienten. Da für die Raman-Analyse das Licht nach dem Streuprozess wieder zurück zur Oberfläche gelangen muss, ist die Informationstiefe des Lichtes nur halb so groß wie die Absorptionslänge und damit:

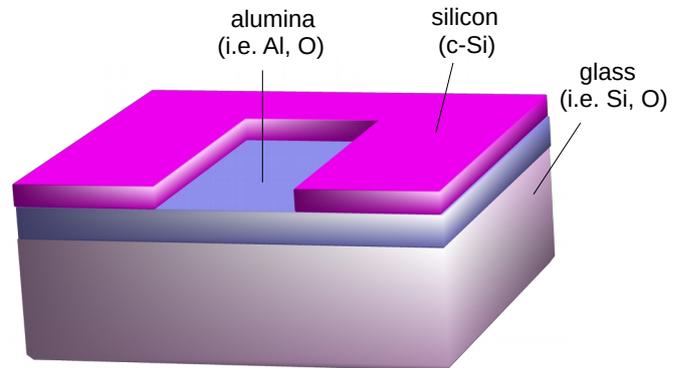
$$d = \frac{1}{2\alpha} \quad (4)$$

Mit dem bekannten Absorptionskoeffizienten in Silizium [Schin15] beträgt die Informationstiefe des verwendeten Laserlichtes von 532nm für die Ramanmessung etwa 600nm. Die idealerweise lorentzförmige Spektrallinie optischer Phononen im Ramanspektrum von reinem Silizium wird für dotiertes Silizium zunehmend asymmetrisch (Fano-Resonanz). Für unsere Probe konnte aus dem Lorentz-Fano-Fit ein Asymmetriefaktor $1/q$ von $0,0095(5) \text{ cm}^{-3}$ ermittelt werden [Abb.13]. Nach der Systematik von [Kunz13] entspricht das einer Löcherkonzentration von etwa $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, die sehr gut zu den Ergebnissen in [Abb.12] passt. Beide Messverfahren, ECV und Raman, geben noch keine Auskunft über interstitiell eingebaute Aluminiumatome. So ist beispielsweise für die aluminiuminduzierte Kristallisation (AIC) bekannt, dass die Löcherkonzentration im kristallinen Silizium nur einen geringen Anteil der gesamten Aluminiumkonzentration im Silizium darstellt. Etwa die 10-fache Menge der eingebauten Aluminiumatome befindet sich bei AIC elektronisch inaktiv auf Zwischengitterplätzen. Die gesamte Konzentration von interstitiellen und substitutionellen Aluminiumatomen lässt sich mittels Sekundärionen-Massen-Spektrometrie (SIMS) bestimmen. Vor der SIMS-Analyse wurde eingehend die Elementzusammensetzung der Probe per REM/EDX auf der Oberfläche und im Querschnitt analysiert.

3.2 Elementverteilung im Proben-Querschnitt (REM/EDX)

Die Reaktionsprodukte aus einer aluminothermischen Reduktion von Siliziumdioxid sind Silizium und Aluminiumoxid, das man unterhalb des kristallinen Silizium-Layers erwartet. Eine Elementanalyse in Lücken der Silizium-Schicht oder am Boden geätzter Krater sollte also im Wesentlichen die Elemente Al und O zum Vorschein bringen [Abb.14].

Abb. 14: Silizium auf Aluminiumoxid aus der aluminothermischen Reduktion von Glas in schematischer Darstellung. Im zentralen Bereich ist das Silizium z.B. durch Ätzen entfernt worden. Mit einer Elementanalyse (REM/EDX) werden dort überwiegend die Elemente Al, O des Reaktionsproduktes Aluminiumoxid sichtbar gemacht, während außerhalb Silizium überwiegt.



Stefan Ebbinghaus, Professor am Institut für Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, der dieses Projekt wie auch schon das Vorprojekt mit seiner Expertise begleitet, hat die nachfolgenden Analysen zur Elementverteilung durchgeführt. Die beiden Rasterelektronenmikroskopaufnahmen [Abb.15] zeigen unten ein Segment des Ätzkraters im Silizium-Layer der Probe 'Smooth' [Abb.7, Mess-Stelle (7)] und eine Lücke mit den auffällig scharfen Konturen des Kristall-Wachstums. Die Abbildungsoptimierung der emittierten Sekundärelektronen lag in der linken Aufnahme im Materialkontrast und in der rechten Aufnahme in der Kontrastverstärkung abgeschatteter Bereiche (Topographiekontrast). Im Materialkontrast (links) sind außer der Siliziumfläche und der unterhalb befindlichen Aluminiumoxid-Schicht schwarze Punkte zu erkennen. Im Schattenwurf sieht man, dass es sich um Ablagerungen auf der Oberfläche handelt.

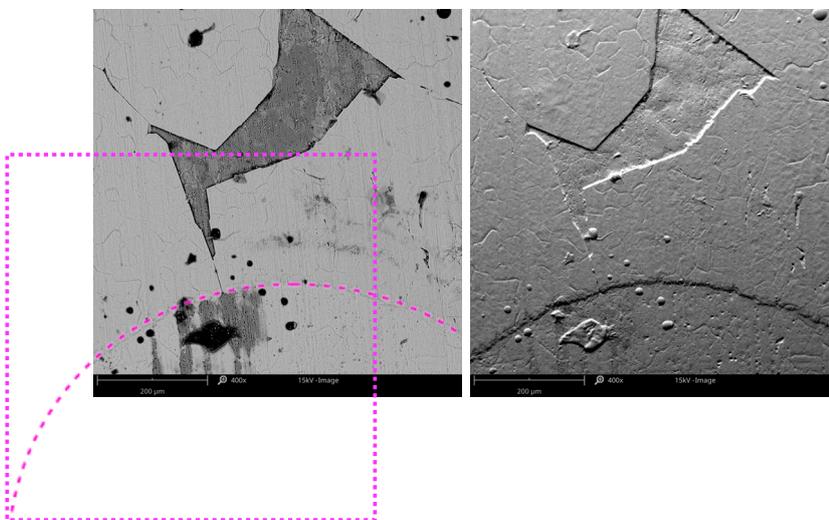


Abb. 15: REM-Aufnahmen von der synthetisierten Silizium-Oberfläche der Probe 'Smooth' [Abb.7, Messstelle 7], Kantenlänge ist etwa 0,64mm. Unten ist ein Kreis-Segment des elektrochemisch geätzten Kraters und oben eine Lücke in der Kristallfläche zu sehen. In der linken Aufnahme wurde auf Materialkontrast optimiert, in der rechten Aufnahme sind abgeschattete Bereiche im Kontrast verstärkt (Topographiekontrast). Magenta: Linienführung des Kreissegments von Messstelle 7 und markierter Bereich des REM/EDX-mappings [Abb.16].

[Abb.16] zeigt die Elementanalyse mittels REM/EDX-Mapping in dem in [Abb.15] markierten Ausschnitt. Die detektierten Elemente sind Silizium, Sauerstoff und Aluminium. Es ist deutlich zu erkennen, dass Siliziumbereiche klar von den Aluminiumoxid-Bereichen getrennt sind und dass sich der Aluminiumoxidbereich

unterhalb der Silizium-Schicht befindet. Im Ätzbereich der Messstelle (7) sieht man deutlich die Unregelmäßigkeit im Oberflächenabtrag des Siliziums. In einigen Bereichen ist die Aluminiumoxidschicht schon erreicht in anderen noch nicht.

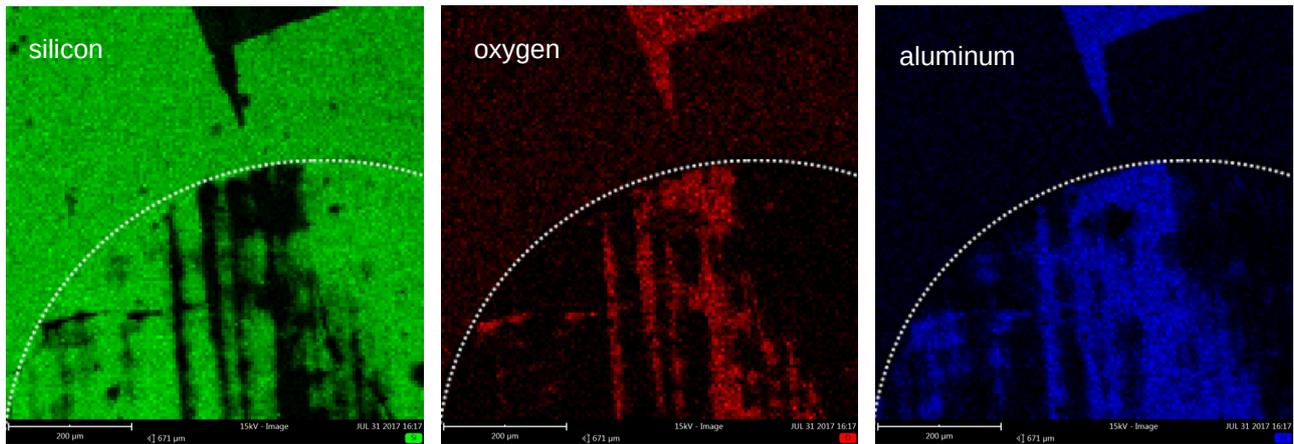


Abb. 16: REM/EDX ,mapping‘: Aluminiumoxid zeigt sich unterhalb der geschlossenen Siliziumschicht. Die helle Linie verdeutlicht die Messstelle (7) in [Abb. 7] deren elektrochemisch geätzte Fläche, die des elektrolyt-begrenzenden Dichtringes entspricht.

Interessant ist die porös erscheinende Struktur der freiliegenden Aluminiumoxidschicht [Abb.17].

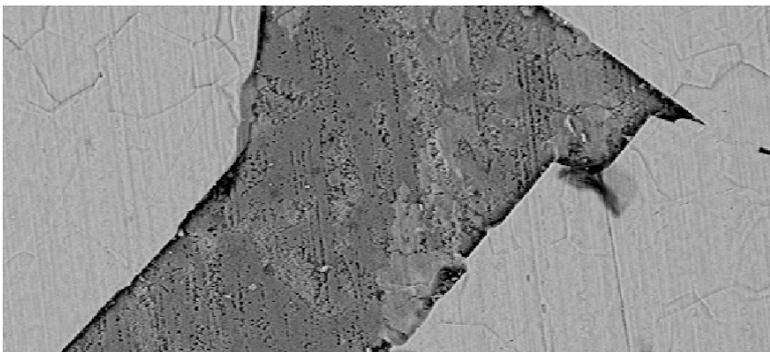


Abb. 17: Ausschnitt von [Abb.15] Die Aluminiumoxidschicht erscheint porös.

Besonders aufschlussreich ist die REM/EDX-Analyse im Querschnitt. [Abb.18] zeigt den Proben-Querschnitt im Rasterelektronenmikroskopbild in unterschiedlichen Vergrößerungen. Der strukturiert helle Bereich links ist jeweils das Glas-Substrat. Der glatte, dünne, graue Streifen rechts zeigt jeweils die synthetisierte Silizium-Schicht. Das Ergebnis des EDX-mappings im Querschnitt ist sehr beeindruckend. Die Schichtreihenfolge Silizium-Aluminiumoxid-Glas-Substrat stellt sich tatsächlich ein, wie in [Abb.4] skizziert. Zu sehen ist in [Abb.19] von rechts nach links eine etwa 18µm-dicke aus dem Glassubstrat synthetisierte, kristalline Silizium-Schicht (magenta) und dann hell-blau das durch den Reduktionsprozess gebildete Aluminiumoxid zwischen dem Silizium und dem Glassubstrat (rosa). Diese relativ dicke Aluminiumoxid-Schicht ist praktisch frei von Silizium. Die glatte Trennlinie zwischen Aluminiumoxid und Silizium bildet offensichtlich die ursprüngliche Glasoberfläche ab. Das heißt die Siliziumatome wurden möglicherweise einfach durch Aluminiumatome ersetzt, ohne das Glasvolumen zu verändern.

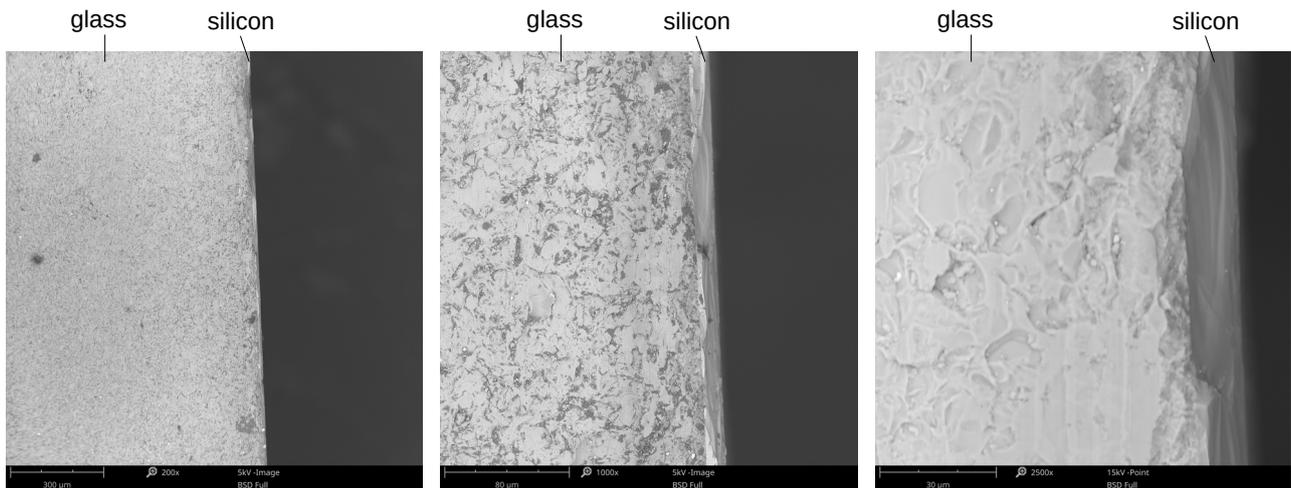


Abb. 18: REM-Aufnahmen eines Streifens der Probe ‚Smooth‘ im Querschnitt mit 3 unterschiedlichen Vergrößerungen. Die Kantenlängen der Bilder von links nach rechts sind etwa 1,2mm, 0,25mm bzw. 0,1mm. Die helle, strukturiert erscheinende Fläche links ist die Glas-Substrat-Seite. Der schmale glatte Streifen rechts zeigt den synthetisierten kristallinen Silizium-Layer

Die Alkali/Erdalkali-Beiträge, die in oxidischer Form im Glas-Substrat vorliegen, sind auf der rechten Seite zu sehen. Im mittleren Aluminiumoxid-Bereich findet sich Kalzium, Magnesium und Natrium in ähnlicher Konzentration wieder wie im Glassubstrat. Magnesium ist homogen verteilt und Kalzium und Natrium erscheint eher clusterartig verdichtet. Alle diese Elemente sind mittels REM/EDX nicht mehr signifikant im Silizium erfassbar, ebensowenig ein Aluminium-Beitrag, wie es anhand der Spotmessung im Silizium-Bereich ersichtlich ist [Abb.19, Mitte]. Eine höherauflösende, genauere analytische Spurensuche ist mittels der Sekundärionen-Massenspektrometrie möglich.

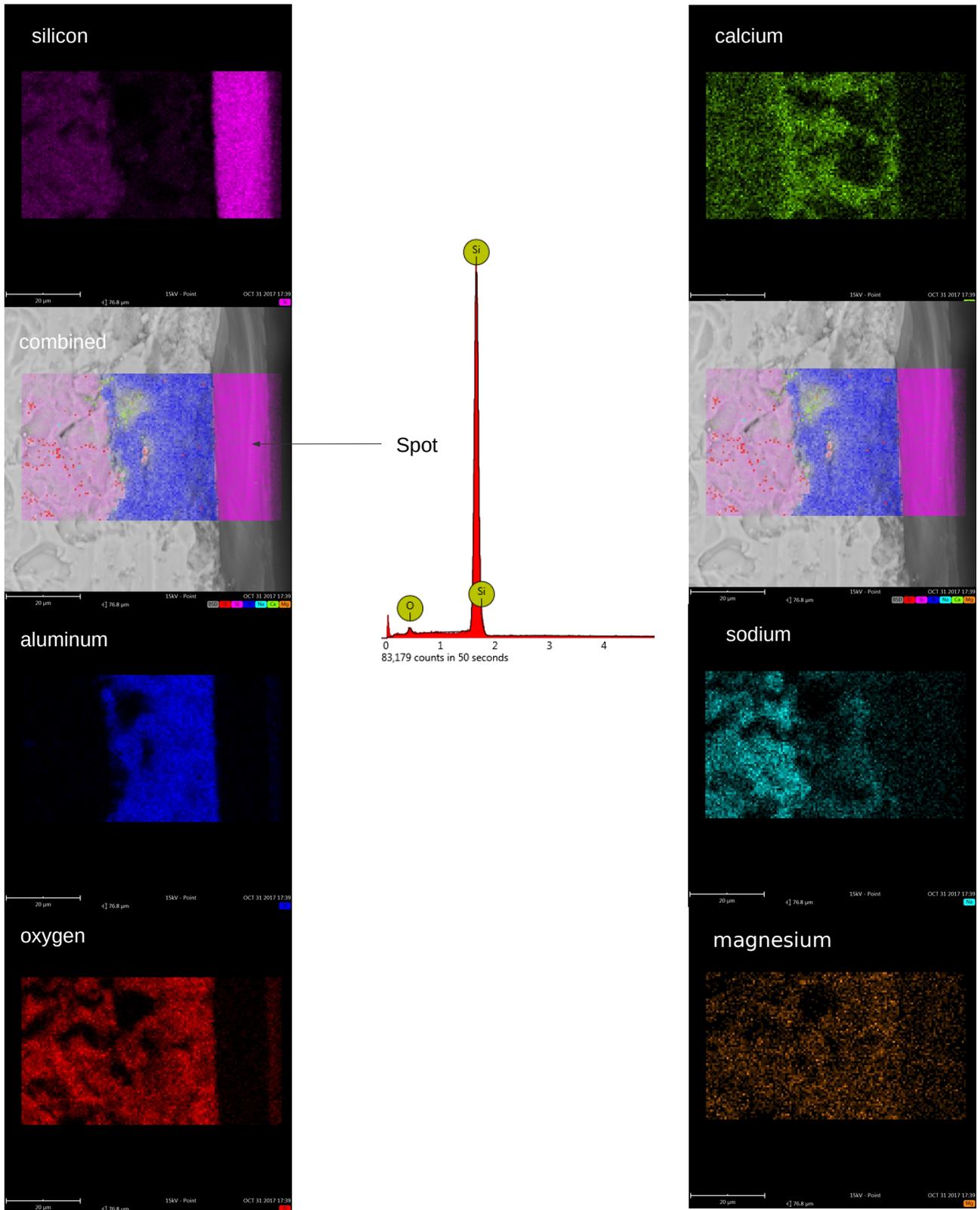


Abb. 19: REM/EDX-Analyse: ‚combined map‘ and ‚cut out of map‘: Zur besseren Orientierung wurde der ‚combined map‘ doppelt abgebildet. links: Silizium, Aluminium und Sauerstoff, rechts: Kalzium, Natrium und Magnesium. Mitte Spotmessung im Silizium-Bereich.

3.3 Fremdatom-Tiefenverteilung (SIMS)

Die Verunreinigungskonzentrationen im Silizium an der Probe ‚Smooth‘ wurden am IFOS-Institut Kaiserslautern mit einer SIMS-Anlage ‚Cameca ims 4f‘ massenenspektrometrisch analysiert. Gesputtert wurde mit 5,5 keV O^{2+} -Ionen auf einer Fläche von etwa $125 \times 125 \mu m^2$, davon wurden wiederum die abgesputterten Ionen aus $22 \times 8 \mu m^2$ analysiert. Mit zwei unterschiedlichen settings (Empfindlichkeiten) wurden Messungen an dem selben Kristallit [Abb.20] durchgeführt, an dem auch die Elementverteilung per REM/EDX-Analyse im Querschnitt analysiert wurde (Kapitel 3.2).

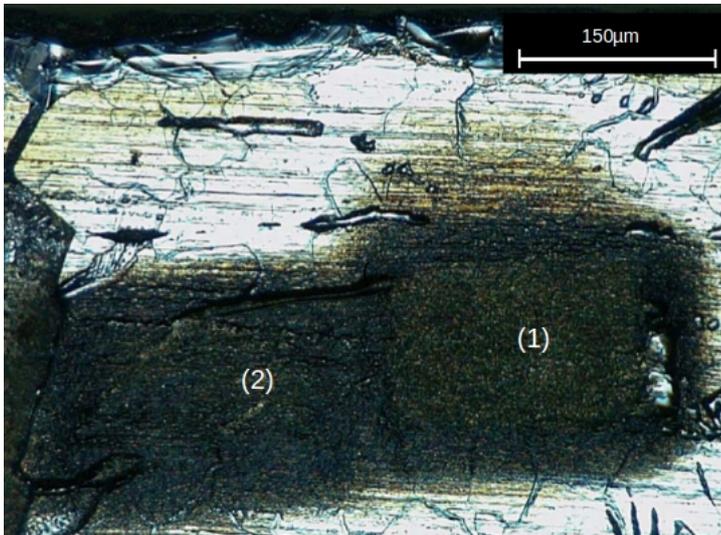


Abb. 20: Zwei Messstellen auf einem Silizium-Kristallit im Randbereich der Probe Smooth. Die REM/EDX-Querschnittsmessung [Kap. 3.2] wurde an der oberen Kante durchgeführt.

Die Sputtertiefe betrug beim ersten setting (1) etwa $15 \mu m$, beim zweiten für die Analyse von Eisen empfindlicheren setting (2) etwa $13 \mu m$. Die erste Analyse [Abb.21] zeigt über einen weiten Bereich von umgerechnet $13 \mu m$ eine konstante Aluminium-Konzentration von $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Die Messunsicherheit wird zu 25% angegeben. Das entspricht in etwa der Konzentration, die wir mittels ECV und Raman-Spektroskopie als Akzeptorüberschussladungsträger-Dichte ermitteln konnten. Es gibt offensichtlich keine signifikanten Mengen von interstitiellen Aluminium-Atomen, wie es für die aluminiuminduzierte Kristallisation mit Konzentrationen von einigen 10^{19} cm^{-3} bekannt ist [Nast00, Nast01, Widen05, VanGe13]. Wir können also davon ausgehen, dass bei unserer kristallinen Silizium-Synthese ein Prozess vorliegt, der sich offenbar grundlegend von der bisherigen aluminiuminduzierten Kristallisation unterscheidet. Der erfreulich geringe Fremdatomanteil auch für Alkali- und Erdalkali-Konzentrationen aus dem Glas-Substrat wurde im Vorprojekt schon aufgrund der ungewöhnlich hohen Kristallinität vermutet und kann hiermit jetzt quantitativ bestätigt werden. In dem empfindlicheren setting konnte auch Eisen nachgewiesen werden, für dessen Konzentration eine oberer Wert von $< 1.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ermittelt wurde [Abb.22]. Nur an der Oberfläche und besonders in Substratnähe der Siliziumschicht steigt der Fremdatomanteil stark an. Die Tiefenprofile der Konzentration zeigen hier Verläufe, wie man sie typisch für Diffusion aus unerschöpflicher (Substrat) bzw. erschöpflicher Quelle (Oberfläche) erwartet. Die Aluminiumkonzentration erreicht am Schichtsubstrat-Übergang einen Spitzenwert von $2 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, und trifft sich hier bei mit der Siliziumkonzentration und geht dann auf etwa 10^{21} cm^{-3} zurück. Silizium ist hier praktisch noch zu 100% vorhanden und daher der Substratbereich noch

nicht erreicht. Dies bestätigt die Interpretation unserer ECV-Messungen [Kap. 3.1], bei der durch Lücken in der Siliziumschicht ein Kontakt der Elektrolytflüssigkeit zum hochdotierten Siliziumbereich stattfindet und damit eine scheinbare Überhöhung der Ladungsträgerkonzentration bewirkt.

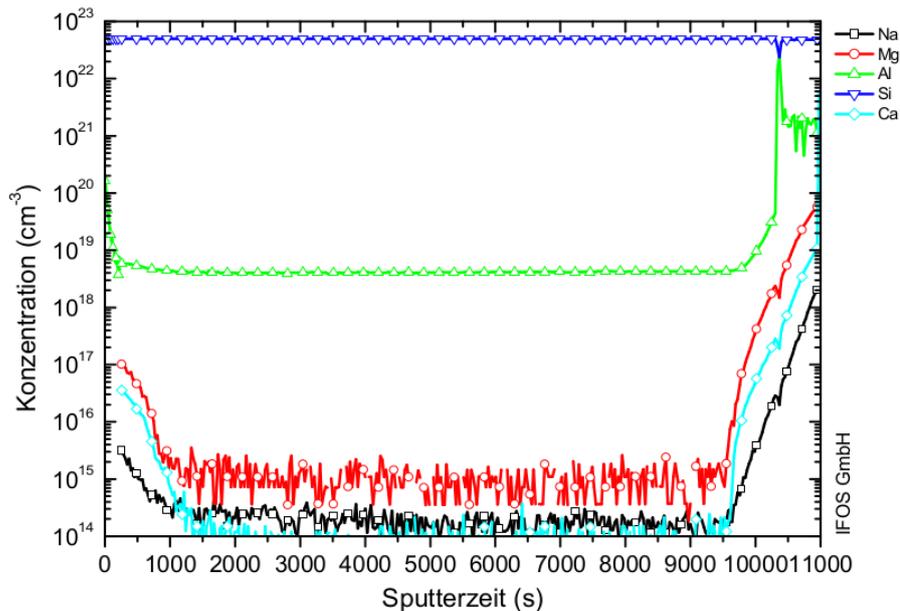


Abb. 21: SIMS-Analyse der Messtelle (1) in Abb. 20: Die Sputtertiefe nach 11000 s Sputterzeit beträgt etwa $15\mu\text{m}$. Die Aluminium-Konzentration beträgt konstant $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ über eine Tiefe von $13\mu\text{m}$. In diesem Bereich zeigen die Elemente Ca, Mg, Na sehr niedrige Konzentrationen. Erst in Substratnähe steigt der Fremdatomanteil stark an. Insbesondere Aluminium erreicht hier für einen kleinen Bereich eine Konzentration von $2 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ und geht dann auf etwa 10^{21} cm^{-3} zurück.

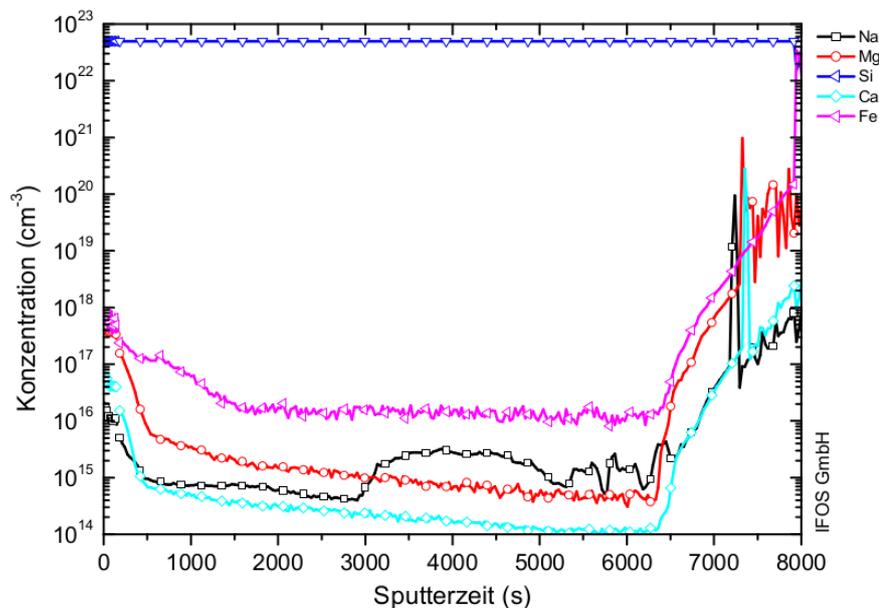


Abb. 22: SIMS-Analyse der Messtelle (2) in Abb. 20: Die Sputtertiefe nach 8000s Sputterzeit beträgt etwa $13\mu\text{m}$. Eine Eisenkonzentration (magenta) $< 1.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ kann nur als obere Abschätzung ermittelt werden, da eine Masseninterferenz zwischen dem Isotop 54 Fe^+ mit dem Al^{2+} möglich ist. Auch hier steigt erst zum Substrat hin der Fremdatomanteil im Silizium stark an.

Mittels SIMS wurde eine andere synthetisierte Probe, ‚Hall4‘ von der RTG Analyse GmbH in Berlin untersucht (Cameca ims 4f, 8 keV O²⁺-Ionen). Die Sputterfläche betrug hier 150x150 µm², analysiert wurde davon ein kreisförmiger Bereich mit 8µm Durchmesser im Zentrum des Kraters. Es wurden an drei beieinander liegenden Stellen Messungen durchgeführt, d.h. die Messstellen lagen in einem Bereich von ca. 1mm². Die Ergebnisse der drei Messungen sind in Abb.23 nebeneinander gestellt. Die Aluminium-Dotierungskonzentration in einem mittleren Tiefenbereich (1-5µm) liegen hier zwischen 1.5x10¹⁸ cm⁻³ und 6x10¹⁸ cm⁻³. Hier ist deutlich erkennbar, dass der Anstieg der Aluminiumkonzentration zum Substrat hin erst 0.5-1µm vor Erreichen des Siliziumschichtendes eintritt. Die Messungenauigkeit liegt hier bei etwa 20%. Als obere Grenze für die Eisenkonzentration konnte ein Wert von 4x10¹⁵ cm⁻³ ermittelt werden.

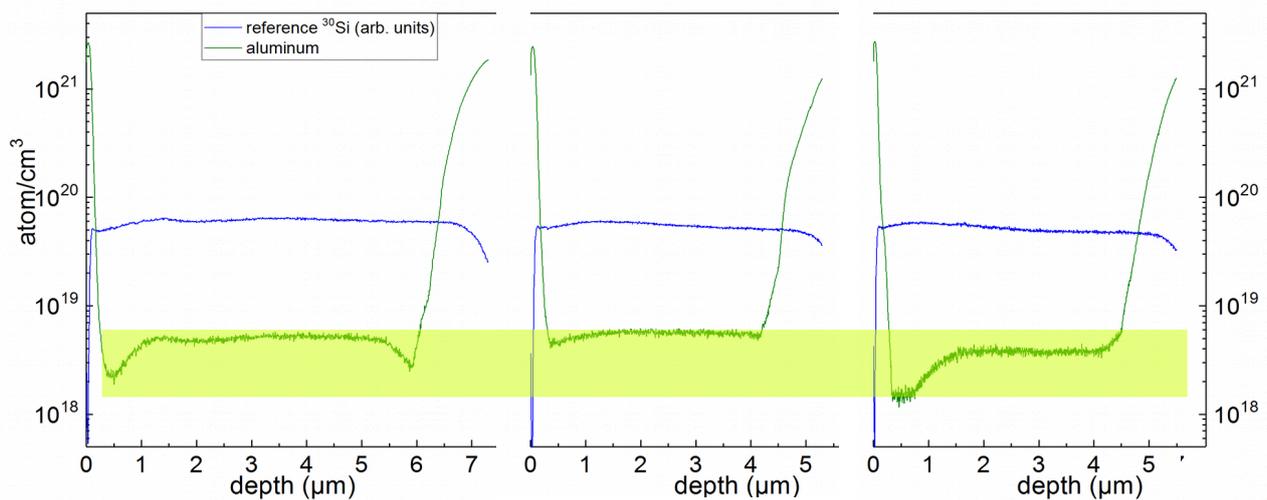


Abb. 23 SIMS-Tiefenprofile: Die drei Messstellen liegen in einem Bereich der Fläche von 1 mm². Die Sputterfläche beträgt 150x150 µm², analysiert wird ein kreisförmiger Bereich von 8µm Durchmesser im Zentrum des Kraters. Die Aluminium-Dotierungskonzentration in einem mittleren Tiefenbereich (1-5µm) liegen hier zwischen 1.5x10¹⁸ cm⁻³ und 6x10¹⁸ cm⁻³ (hellgrün hinterlegt).

Diesen Wertebereich konnten wir bereits im Vorprojekt für die Ladungsträgerüberschusskonzentration unserer synthetisierten c-Si Schichten bestimmen. Es ist also tatsächlich so, wie wir aufgrund der hohen Kristallinität des Siliziummaterials schon vermuteten: Die eingebauten Aluminiumatome liegen bis auf den oberflächennahen Bereich und den Schicht-Substrat-Übergang substitutionell vor. Das heißt, es gibt hier praktisch keine Al-Atome auf Zwischengitterplätzen.

Auch wenn die Aluminiumatome wie bei unserem Synthese-Silizium als Akzeptoren sauber in das Kristallgitter eingebaut sind, führen zu hohe Konzentrationen zu dominierenden Auger-Rekombinationen, die die Diffusionslänge im kristallinen Siliziummaterial empfindlich einschränken. Durch Lichteinfall im Absorbermaterial erzeugte Minoritätsladungsträger müssen aber durch Diffusion den pn-Übergang einer Solarzelle erreichen, um zum Photostrom beizutragen. Für unser durch Aluminium p-dotiertes Silizium sind die Minoritätsladungsträger vorteilhafterweise die höherbeweglichen Elektronen. In diesem Fall ist eine höhere Dotierung ‚erlaubt‘ als bei n-dotiertem Basismaterial mit Löchern als Minoritätsladungsträger. Dennoch sollte eine p-Dotierung von 4x10¹⁸ cm⁻³ für einen 10µm-c-Si-Layer nicht überschritten werden,

wenn man davon ausgeht, dass für eine Solarzelle eine Diffusionslänge vom 2-3fachen der Absorberdicke für eine vollständige Ladungssammlung ausreichend ist. Berechnete Diffusionslängen für p- und n-Dotierungen mit Konzentrationen von wenigen 10^{18} cm^{-3} sind hier tabellarisch zusammengestellt:

Dotierungskonzentration	$1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	$1.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	$2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	$4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
Diffusionslänge p-Si	76.7 μm	58.5 μm	47.9 μm	26.9 μm
Diffusionslänge n-Si	42.1 μm	38.5 μm	32.1 μm	17.2 μm

Tabelle 4: Gegenüberstellung der berechneten Diffusionslängen von p- und n-dotiertem c-Si Material für Dotierungskonzentrationen von wenigen 10^{18} cm^{-3} . Die Diffusionslänge für den hohen Dotierungsbereich wird hier insbesondere durch die Augerrekombination beschränkt. Zugrunde gelegte Berechnungsparameter sind: $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ Überschussladungsträger-Dichte bei AM 1.5 Sonneneinstrahlung, Temperatur: 300K, Rekombinationsmodelle: Trupke 2003 Fit (radiativ); SHR-equation, Richter 2012 (Auger), aus <https://www.pvlighthouse.com.au/>

Für eine Heterojunction-Solarzelle mit einem $10 \mu\text{m}$ -Absorber aus $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ n-dotiertem Poly-Silizium beträgt der vorhergesagte Wirkungsgrad 23% [Hasch15]. Bei gleicher Diffusionslänge ist dieser Wirkungsgrad als p-dotierte Variante mit einer Dotierung von $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ zu erreichen. Die Ergebnisse der SIMS-Messungen in Abb. 23 rechts zeigen, dass die erforderliche Dotierung durchaus erreicht bzw. sogar unterschritten wurde. Die gemessene Häufigkeitsverteilung der Al-Konzentration über der oberflächennahen Sputtertiefe von 432nm beträgt hier $1,5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Damit berechnet sich eine Diffusionslänge von 58,5 μm für p-Silizium, die sogar für eine Absorberdicke von 20 μm gut geeignet ist.

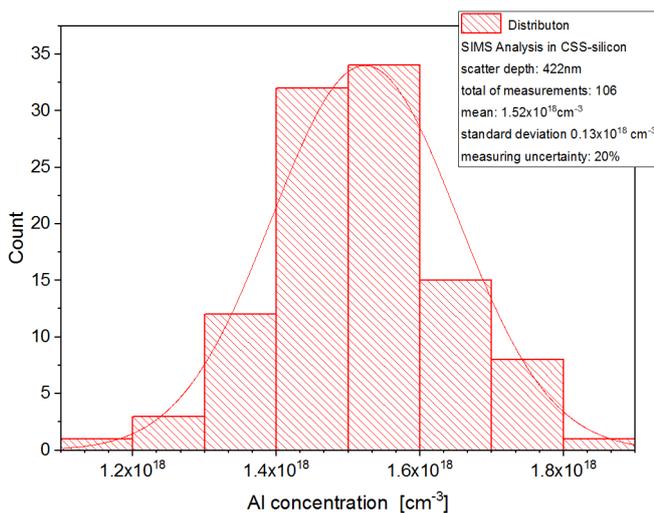


Abb. 24: Gemessene Aluminium-Konzentration an CSS-Silizium mittels Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS): Häufigkeitsverteilung der Al-Konzentration über eine oberflächennahe Sputtertiefe von 422nm. Geht man von der belastbaren Annahme aus, dass alle Al-Atome elektronisch aktiv im Wirtsgitter eingebaut sind, errechnet sich aus der mittleren Silizium-p-Dotierung von $1,5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ eine Diffusionslänge von 58,5 μm . Eine Solarzellenbasis aus solchem p-Silizium ist gut geeignet für eine Solarzelle bis zu einer Absorberdicke von 20 μm .

Es ist weiterhin davon auszugehen, dass die Dotierungskonzentration durchaus noch prozessabhängig ist, d.h. weiter verringert werden kann. Die sehr hohe Dotierungskonzentration am Übergang des Silizium-Layer zum Glassubstrat zeigt sich vorteilhaft für die Rückseitenkontaktierung (s. Kapitel Bauelemente).

3.4 Laterale Dotierverteilung und Schichtqualität (scanning Raman Analyse)

Der kristalline Siliziumlayer ‚Hall4‘ wurde mittels ‚scanning Raman‘-Spektroskopie am Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg analysiert. Untersucht wurde ein quadratisches Feld von $200 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$ der Siliziumoberfläche auf Kristallinität und Dotierung. Im Abstand von $5 \mu\text{m}$ wurde auf 40×40 Analysepunkten je ein Ramanspektrum gemessen. Verwendet wurde ein HeNe-Laser mit der Wellenlänge

$\lambda=633\text{nm}$. Fokussiert wurde mit einem 100x-Objektiv der Apertur $NA=0,95$ auf die Oberfläche der kristallinen Siliziumschicht. Der Strahlfleckdurchmesser berechnet sich aus dem Durchmesser des Beugungsscheibchens $D=1,22\lambda/NA$ zu $0,8\mu\text{m}$. Fokussiert auf die Siliziumoberfläche beträgt die Informationstiefe etwa $1,5\mu\text{m}$ (Gleichung (4), [Schin15]). Integriert wurde bei einer Laserleistung von 2mW über $35,6\text{s}$. Die Intensitätsverteilung $I(k)$ der Ramanshift ($k-k_{\text{phonon}}$) wird dargestellt durch die Lorentzfanofunktion mit Γ als volle Breite bei halber Peakhöhe und dem Symmetrieparameter q .

$$I(k) = I_0 \frac{(q + 2(k - k_{\text{phonon}})/\Gamma)^2}{1 + [2(k - k_{\text{phonon}})/\Gamma]^2} \quad (5)$$

Für den Fit der 1600 Spektren wurde die Gleichung (5) zu (6) umgestellt [Kunz13] .

$$I(k) = A \frac{(1 + 2p(k - k_{\text{phonon}})/\Gamma)^2}{1 + [2(k - k_{\text{phonon}})/\Gamma]^2} + y_0 \quad (6)$$

mit dem Asymmetrieparameter $p = q^{-1}$ und der Amplitude $I = I_0^2 \cdot q$, y_0 ist die Basislinie. Die auf einer Messfläche von $200\mu\text{m} \times 200\mu\text{m}$ ermittelten Fitparameter $k - k_{\text{phonon}}$, Γ und q^{-1} der Probe ‚Hall4‘ sind in Abb.25 als 2D-Plots zusammen gestellt.

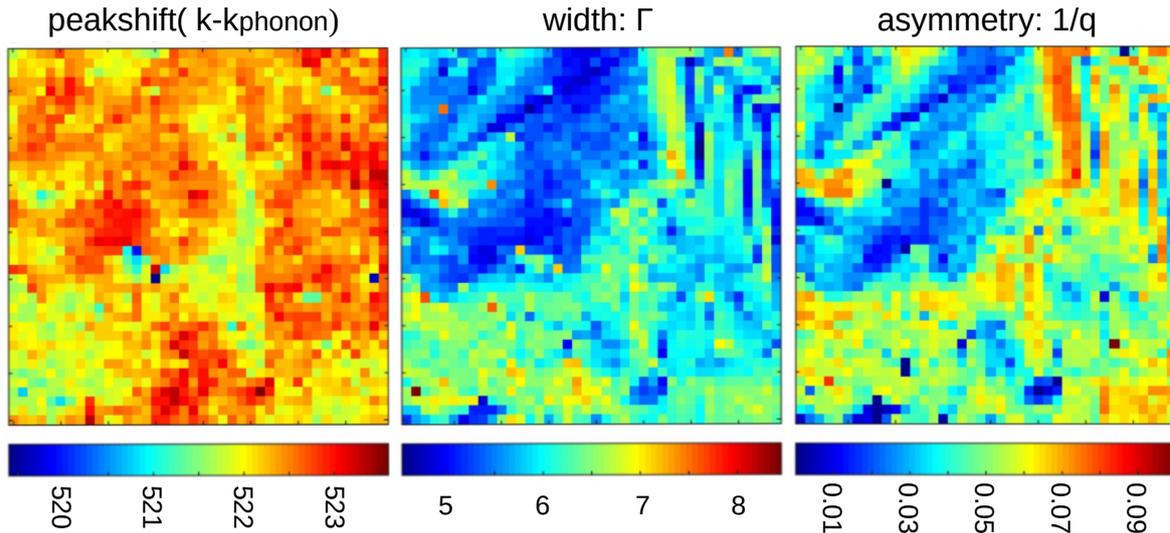


Abb. 25 scanning Raman: Analyse der c-Si Oberfläche der Synthese-Probe ‚Hall4‘. 40 mal 40 Spektren wurden auf einer Fläche von $200\mu\text{m} \times 200\mu\text{m}$ aufgenommen. Die Parameter der resonanten Ramanlinie mit der Lorentz-Fano-Linien-Form wurden gefittet und als Datenpunkte in einer 2D-Grafik dargestellt. Links: Peakposition im Maximum, Mitte Halbwertsbreite, rechts: Asymmetrieparameter.

Für die hier verwendete Laserwellenlänge von 633nm können die Asymmetrieparameter ($1/q$) nach [Agaib10] Dotierungskonzentrationen, d.h. substitutionell eingebautem Al zugeordnet werden. [Abb.25] zeigt die Häufigkeitsverteilung der aus 1600 Einzelspektren gefittete Werte des Asymmetrieparameters $1/q$. Die ermittelte Häufigkeitsverteilung von $1/q$ entspricht einer Dotierungskonzentration von $4(3) \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ [Abb.26].

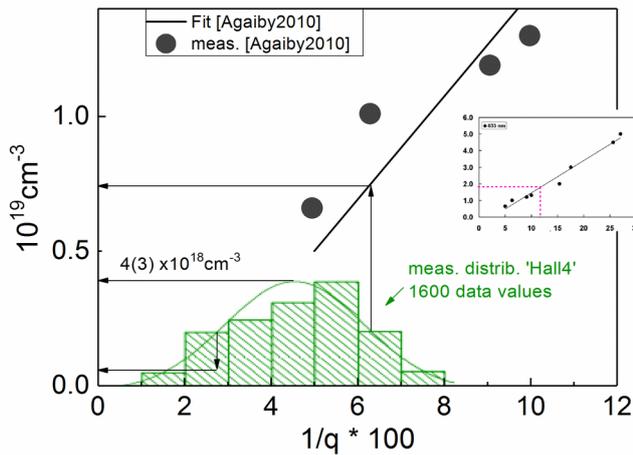


Abb. 26: Fanoasymmetrie in Abhängigkeit von der Dotierungskonzentration. Schwarz und Inset: Messpunkte und Fit aus [Agaib10]. Grün: unsere Häufigkeitsverteilung aus den 1600 Datenpunkten in Fig.25, rechts. Das Maximum der Verteilung liegt bei $1/q=0.045(20)$ und entspricht einer Dotierungskonzentration von $4(3)\times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Die eingefügte Abbildung zeigt die vollständige Messung aus [Agaib10].

Die Peakposition der Raman-Shift ([Abb.25], links) tendiert leicht zu höheren Wellenzahlen (521 cm^{-1} bis $523,5 \text{ cm}^{-1}$) im Vergleich zu 521 cm^{-1} eines undotierten Silizium-Einkristalls. [Abb.27] zeigt die Häufigkeitsverteilung der 1600 gefitteten Peakpositionen. Aus der Analyse der Häufigkeitsverteilung wird ein mittlerer Ramanpeak von $522,25 \text{ cm}^{-1}$ ermittelt.

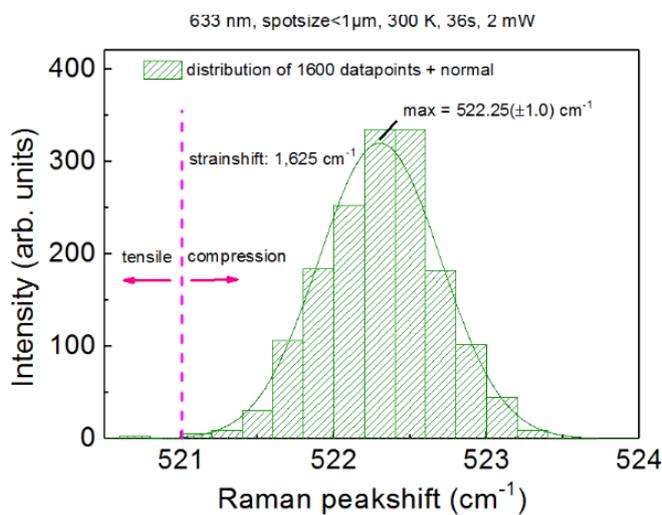


Abb. 27: Auswertung der Peakshift aus dem Raman-Scan in Fig.25, links. Grün: Häufigkeitsverteilung aus 1600 Datenpunkten. Das Maximum der Verteilung liegt bei $k\text{-phonon}=522.25 \text{ cm}^{-1}$ und entspricht kristallinem Silizium unter Druckspannung. Magenta: Position der Silizium-Ramanlinie für unverspanntes Silizium bei 521 cm^{-1} .

D.h. die Ramanlinie ist im Vergleich zu einkristallinem (111)-Silizium um $1,6 \text{ cm}^{-1}$ zu höheren Wellenzahlen hin verschoben, was einer Druckspannung der Schicht von 544 MPa entspricht (7) [deWol03].

$$\sigma(\text{MPa}) = -435 \cdot (\omega - \omega_0) \quad (7)$$

Eine Kompressionsspannung des synthetisierten Silizium ist zu erwarten, da unser Siliziumlayer auf einer Aluminiumoxidschicht bei einer Prozesstemperatur von nahezu der Al-Schmelztemperatur (660°C) synthetisiert worden ist. Der Ausdehnungskoeffizient von Aluminiumoxid (ca. $8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) ist größer als der

Ausdehnungskoeffizient von Silizium ($2,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Beim Abkühlprozess zieht sich das Aluminiumoxid daher stärker zusammen als der kristalline Siliziumlayer. Inwieweit die Kompression Auswirkung auf die Halbwertsbreite hat, lässt sich aus dem Scatterplot Halbwertsbreite vs. Peakshift ersehen [Abb.28]. Man erkennt tendenziell eine höhere Peakshift für kleine Halbwertsbreiten, d.h. eine höhere Druckspannung für Bereiche besserer Kristallinität. Das ist in Übereinstimmung mit [Becke09], wo lokale Verspannungen keine fwhm-Verbreiterung für analysierte Bereiche von $\sim 1\mu\text{m}$ bei 633nm Anregungsenergie zeigten.

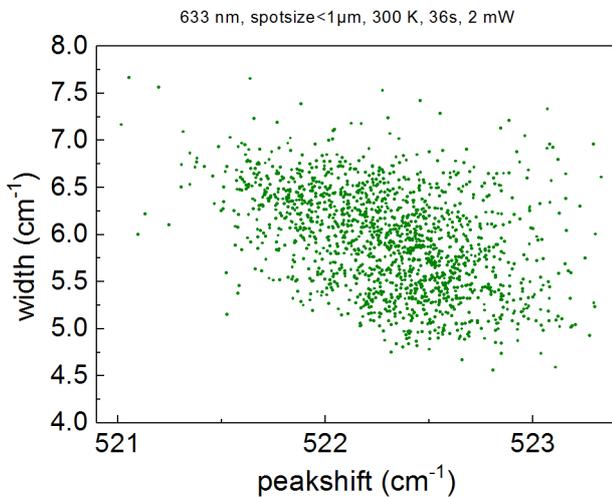


Abb. 28: Auswertung aus dem Raman-Scan in Fig.25. Scatterplot Halbwertsbreite gegen die Peakshift. Die Wellenzahl von unverspanntem Silizium liegt bei 521 cm^{-1} . Die Halbwertsbreite nimmt tendenziell mit der Peakshift ab.

Die Halbwertsbreite Γ der resonanten Ramanlinie ist ein Maß für die Güte des Kristalls [Abb.25, mitte] und der Fano-Asymmetrieparameter $1/q$ [Abb.25, rechts] korreliert mit der Dotierung durch substitutionellen Al-Einbau [Kunz13, Becke09, Agaib10]. Ein Vergleich der beiden 2D-Plots lässt qualitativ erkennen, dass die Kristallinität dort höher ist, wo die Dotierung niedrig ist. Die durch die Fanoresonanz bedingte Halbwertsbreite ist proportional zur $2/3$ -Potenz der Löcherkonzentration im Silizium-Halbleitermaterial (Cerde73, Kunz13). [Abb.29] zeigt diese Abhängigkeit als gestrichelte Gerade und Γ gegen $q^{-2/3}$ im Scatterplot. Der Steigungsparameter wurde so gewählt, dass sich die Gerade an die Messpunktwolke anschmiegt. Die Verbreiterung der Ramanlinie zeigt offensichtlich die erwartete Abhängigkeit vom Asymmetrieparameter. Allerdings zeigt die deutlich erhöhte Punktdichte im linken oberen Bereich (1), dass die Linien-Verbreiterung durch andere Kristallfehler, z.B den interstitiellen Al-Einbau ebenfalls eine Rolle spielt.

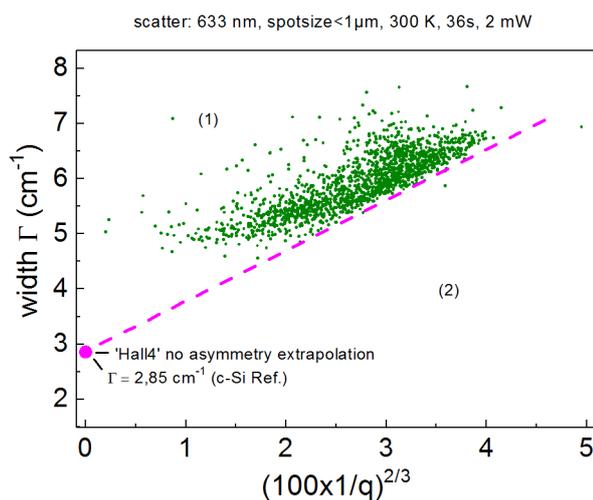


Abb. 29: Scatterplot Asymmetrieparameter vs. Halbwertsbreite mit 1600 Datenpunkten aus dem Ramanscan der Probe ‚Hall4‘ [Abb.25], mitte und rechts. Die Kristallgüte nimmt mit der Asymmetrie ab. Der Datenpunkt für $1/q=0$ wurde durch eine Messung an kristallinem, niedrig dotiertem ($\sim 2 \times 10^{15} / \text{cm}^3$, p-type) [111] Silizium ermittelt.

Eine Extrapolation zu $1/q=0$ (gestrichelte Magenta-Linie) ergibt die für die c-Si-Referenzprobe gemessene Halbwertsbreite von $\Gamma=2,85\text{cm}^{-1}$. Die Gesamtbreite der Lorentzfanofunktion setzt sich additiv aus der Halbwertsbreite der Lorentzfunktion und der Fano-Halbwertsbreite zusammen [Becke09, Kunz13].

$$\Gamma_F = \Gamma_L + \Gamma_{F0} \quad (8)$$

Für die Fano-Halbwertsbreite nehmen wir eine Abhängigkeit von $q^{-2/3}$ an, deren Verlauf gestrichelt in Abb.29 gezeigt ist. Abb.30 zeigt den Scatterplot von Abb.29 nach Subtraktion der dotierungsbedingten Fano-Halbwertsbreite entsprechend Gleichung (8). Aus der Häufigkeitsverteilung wird die Halbwertsbreite ohne Dotierungsverbreiterung zu $3,44(38) \text{ cm}^{-1}$ ermittelt. Das sind Raman-Halbwertsbreiten, die dem Wert für einkristallines Silizium nahe kommen.

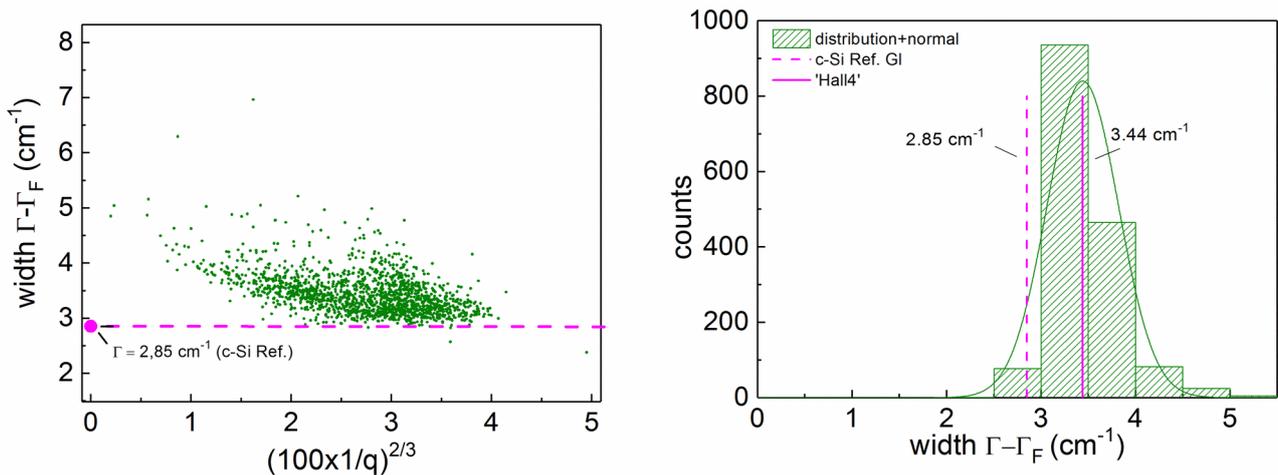


Abb. 30: Links: Scatterplot mit subtrahierten Fanoanteil aus Abb.29 und rechts die resultierende Häufigkeitsverteilung der Halbwertsbreiten. Ohne dotierungsbedingten Fanoanteil liegt die Halbwertsbreite der 1600 gemessenen Ramanlinien bei $3,44(38) \text{ cm}^{-1}$. Das sind Kristallgüten, die dem Wert von $2,85 \text{ cm}^{-1}$ für einkristallines Silizium nahe kommen.

Eine oberflächennahe Spotmessung mit einem kürzerwelligen HeNe-Laser (532 nm) bestätigt mit der gemessenen Raman-Linie in [Abb.31] das Ergebnis, dass Probe ‚Hall4‘ durchaus der Güte der c-Si Referenzprobe nahe kommt. Hier wurde eine Halbwertsbreite von $\Gamma=3,02 \text{ cm}^{-1}$ gemessen im Vergleich mit $\Gamma=2,88 \text{ cm}^{-1}$ für die c-Si (111)-Referenz. Diese und weitere Probenanalysen erfolgten in Zusammenarbeit mit dem Institut für Physik der Kondensierten Materie der TU-Braunschweig (Prof. Lemmens).

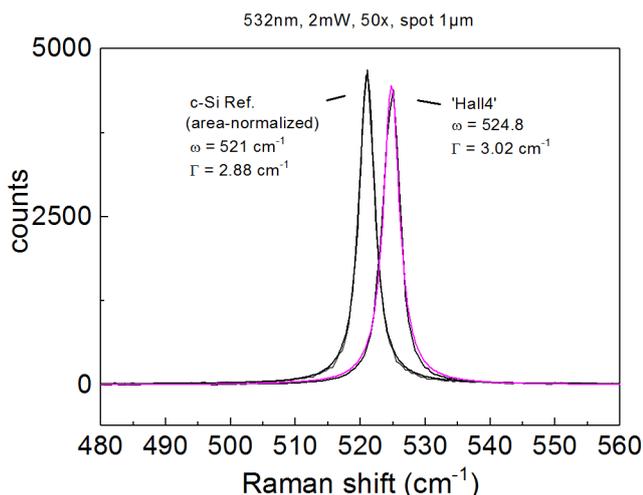


Abb. 31: Ergebnis einer μ -Raman-Messung an Probe ‚Hall4‘ (rechts). Die Anregungswellenlänge betrug 532nm. Der linke Peak entspricht der Referenzmessung des Silizium-Einkristalls, skaliert auf die Peakfläche der Ramanlinie von ‚Hall4‘. Die Halbwertsbreite der Spotmessung an ‚Hall4‘ ist mit $3,02 \text{ cm}^{-1}$ ausgesprochen gering.

In einem Trockenätzprozess wurde anschließend von der Oberfläche der ‚Hall4‘-Probe eine Teilschicht von etwa 500nm-1µm abgetragen und dann weitere vier Raman-Spotmessungen mit dem 532nm-Laser aufgenommen. An der Probe ‚Smooth‘ konnten zudem in 1,5µm und 2,7µm-Tiefe Raman-Spotmessungen in den ECV-Messlöchern [Abb.7] (6),(7) vorgenommen werden. Alle Ergebnisse aus den Lorentz-Fanofits der resonanten Ramanlinien und hieraus gemäß [Kunz13] abgeleitete Werte für die Al-Konzentration sind in Tabelle 5 zusammen gestellt. Die ausgewerteten Löcherkonzentrationen als Funktion der Tiefe in der Siliziumschicht sind in Abb.32 zu sehen. Für ‚Hall4‘ ist unmittelbar an der Oberfläche eine besonders niedrige Löcher-Konzentration zu verzeichnen, so konnte in Abb.31 innerhalb der Fitunsicherheit keine Asymmetrie festgestellt werden. Allerdings ist die Anpassung der Lorentz-Fano-Kurve für diese gemessene Raman-Linie auch weniger gut als beispielsweise für die Oberflächenmessung auf ‚Smooth‘ [Abb.13].

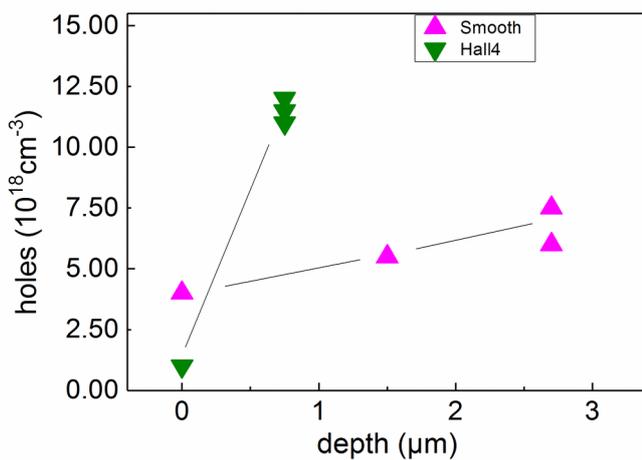


Abb. 32: Löcherkonzentration in Abhängigkeit der abgetragenen Silizium-Oberfläche durch Trockenätzung („Hall4“) oder elektrochemisch („Smooth“). Die Werte sind aus Tabelle 1 entnommen (grau hinterlegte Spalten). Für ‚Hall4‘ liegt an der Oberfläche eine besonders niedrige Löcher-Konzentration von $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ und zwischen 500 und 1000nm eine sehr hohe Konzentration zu verzeichnen. Die hohe Konzentration bestätigt die SIMS-Messung vom an ‚Hall4‘ [Abb.23] bei der oberflächennah eine hohe Al-Konzentration gemessen wurde.

Aus der Halbwertsbreite kann aber durch den linearen Zusammenhang zwischen $(1/q)^{2/3}$ und Γ [Kunz13] eine Löcher-Konzentration abgeschätzt werden, die mit $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ einen sehr niedrigen Wert aufweist. Starke Oberflächenrekombination über Grenzflächenzustände, die im Syntheseprozess entstanden sind, mag die Ursache für die hier gemessene sehr geringe Dotierkonzentration sein. Zwischen 500 und 1000nm ist für ‚Hall4‘ mit $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ allerdings bereits eine 10 mal so hohe Ladungsträger-Konzentration zu verzeichnen. Die hohe Konzentration ist aus der SIMS-Messung an ‚Hall4‘ [Abb.23] zu erwarten, bei der oberflächennah innerhalb von 0,5µm unter der Oberfläche eine sehr hohe Al-Konzentration von $1 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ gemessen wurde und durch den Ätzprozess nicht vollständig entfernt wurde. Die im Syntheseprozess erzeugten Oberflächenzustände sind durch Ionenbeschuss beim Trockenätzen offenbar zerstört worden, so dass Oberflächenrekombination bei der Raman-Messung hier keine Rolle mehr spielt.

Laser: 532nm	Depth (µm)	peakshift (cm ⁻¹)	asymmetry 1/q (cm ⁻¹)	width Γ (cm ⁻¹)		Al concentr. [Kunz13] (10 ¹⁸ cm ⁻³)
				measured ,Hall4' (c-Si)	[Kunz2013] calc. f(1/q)	
,Hall4' surface	0	524.8	0,0047*	3,02 (2,88)	-	1
,Hall4' #3	0,5	522,6	0,028	4.58 (2,88)	4,40	11
,Hall4' #4	0,5	23,1	0,030	4,57 (2,88)	4,50	11,5
,Hall4' #5	0,5	523,1	0,031	5.05 (2,88)	4,60	12
,Hall4' #6	0,5	523,2	0,031	5,21 (2,88)	4,60	12
,Smooth' surface	0	522,7	0,0095	4,52 (3,01)	3,15	4
,Smooth' (6)	1,5	524,2	0,016	5,12 (3,01)	3,6	5.5
,Smooth' (7) #1	2,7	523	0.017	5,46 (3,01)	3,7	6
,Smooth' (7) #2	2,7	522,7	0,021	5.42 (3,01)	3,9	7.5

* calculated from measured width by [Kunz13]

Tabelle 5: Ergebnisse der Raman-Spotmessungen an den beiden Proben ,Hall4' und ,Smooth': In Spalte 2 ist die Dicke der abgetragenen Siliziumschicht ab gewachsener Oberfläche eingetragen. Spalte 3,4,5 (gelb hinterlegt): Ergebnisse aus dem Lorentzfit der gemessenen Ramanlinien: Ramanshift im Peak-Maximum, Asymmetriefaktor 1/q, Halbwertsbreite der Ramanlinie. Spalte 6 zeigt die nach [Kunz13] erreichbare Halbwertsbreite aus unseren Asymmetriewert in Spalte 4. In Spalte 7 steht die aus dem Asymmetriewert bestimmte Löcherkonzentration nach [Kunz13].

3.5 Ladungsträgerbeweglichkeit

Mit der Hallmessung ermitteln wir die mittlere Ladungsträgerkonzentration und -beweglichkeit in unseren aluminiumdotierten kristallinen Siliziumschichten. Die Beweglichkeit der Ladungsträger ist im Fall eines p-dotierten Siliziumhalbleitermaterials und bei einer Temperatur von 300°K (etwa Zimmertemperatur) nur abhängig von dem Produkt aus Löcherkonzentration p und dem spezifischen Widerstand ρ und unabhängig von der Schichtdicke der Probe, e ist die Elementarladung:

$$\mu_p = \frac{1}{(e \cdot \rho \cdot p)} \quad (9)$$

p berechnet sich aus der Hallkonstanten R_H :

$$p = \frac{1}{(e \cdot R_H)} \quad (10).$$

Die Hallkonstante R_H ergibt sich aus der Hallspannung, die für die Löcher im angelegten Magnetfeld bestimmt wird. Gemäß der ‚Van-der-Pauw‘-Theorie ist es möglich, bei bekannter Schichtdicke die Hallkonstante und auch den spezifischen Widerstand mit Hilfe von 4 Punktkontakten am Probenrand zu messen [Schro06]. Die Hallmessungen unserer Proben mit geschlossenen Siliziumflächen wurden am Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie GmbH (HZB) durchgeführt. Abb.33 zeigt unser erstes für die Hallmessung präpariertes Probenstück mit an den Ecken aufgedrückten elektrischen Federkontakten. Es wurde vor der Messung mit Diamantpaste poliert, erst mit $0,75\ \mu\text{m}$ dann mit $0,25\ \mu\text{m}$ Korngröße, um eine möglichst homogene Schichtdicke zu bekommen. Solche spiegelnden Oberflächen sind bereits für eine Lithografie geeignet.

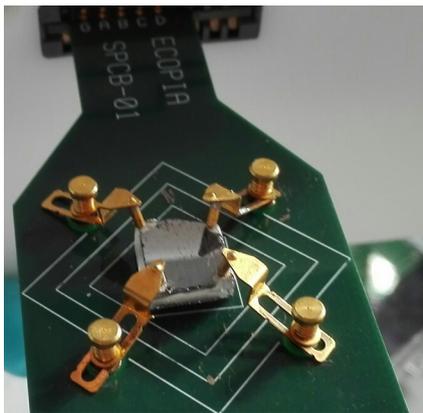


Abb. 33: Präparation für die Hallmessung. Die Oberfläche unserer synthetisierten kristallinen Silizium-Probe wurde im Vorwege mit Diamantpaste poliert. Ein ca. 5mm x 6mm Stück der Probe wurde an 4 Ecken mit Gallium kontaktiert.

Das Ergebnis dieser Hall-Messung lieferte eine sehr niedrige Ladungsträger-Beweglichkeit von $3,6\ \text{cm}^2/\text{Vs}$. Zwei weitere unpolierte Synthesepollen hatten Werte von $15\ \text{cm}^2/\text{Vs}$ und erreichen damit nur knapp die Löcher-Beweglichkeiten von ‚aluminum crystallized silicon‘ auf Glas. [Nyang14] hat $0,5\ \mu\text{m}$ -dünne kristallisierte Siliziumschichten untersucht, die durch Tempern von amorph abgeschiedenem Silizium auf einem aluminiumbeschichteten Glsträger hergestellt wurden. Aus Hallmessungen wurden dort Beweglichkeiten von $17\text{-}22,8\ \text{cm}^2/\text{Vs}$ bei einer Dotierung von $4,7\text{-}9,2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ ermittelt. Das verwundert, da wir für unsere Proben mit höherer Kristallinität eine bessere Löcherbeweglichkeit erwarteten als bei AIC, da bei AIC zusätzlich zur Dotierung noch einige $10^{19}/\text{cm}^3$ Aluminium-Atome elektronisch inaktiv auf Zwischengitterplätzen sitzen und die Kristallqualität verschlechtern. Die Halbwertsbreite der resonanten Ramanlinie als Maß für die Kristallinität erreicht bei AIC $6,1\ \text{cm}^{-1}$ [Nyang14] für die verwendete Laserwellenlänge von 532nm . Bei gleicher Wellenlänge (532nm) wurde bei einer Ramanspotmessung auf der Siliziumoberfläche unserer Probe ‚Hall 4‘ eine Halbwertsbreite von nur $3,02\ \text{cm}^{-1}$ (c-Si Referenz: $2,89\ \text{cm}^{-1}$) ohne signifikante Asymmetrie ermittelt. Der Strahlfleckdurchmesser auf der Probenoberfläche betrug bei dem verwendeten $50\times$ Objektiv ca. $1\ \mu\text{m}$. Diese und weitere Probenanalysen erfolgten in Zusammenarbeit mit dem Institut der kondensierten Materie der TU-Braunschweig (Prof. Lemmens).

Die Ladungsträgerbeweglichkeit der Probe ‚Hall4‘ aus der Hallmessung ergab $6,9 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Bei einer Silizium-Layer-Dicke von $5 \text{ }\mu\text{m}$ berechnet sich aus (9) und (10) mit $R_H = 0,0133 \text{ cm}^3/\text{C}$ eine Dotierungskonzentration von $3,9 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Dieser Wert ist um einen Faktor 100 höher als die durch SIMS-Messungen und Ramanmessungen im mittleren $5 \text{ }\mu\text{m}$ dicken Bereich der Siliziumschicht bestimmten Werte von $4(3) \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Legt man diesen Wert als Löcherkonzentration zugrunde, lässt sich aus Gleichung (9) folgern, dass in diesem Bereich Ladungsträgerbeweglichkeiten von $690 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ also Beweglichkeiten von einkristallinem Silizium zu erwarten sind. Dieses Ergebnis bestätigt nochmals unsere vorherigen Analyseergebnisse, wonach die Verteilung der Fremdatome in den synthetisierten kristallinen Siliziumschichten, insbesondere des Aluminiums deutliche Konzentrationserhöhungen am Schicht-Substrat-Übergang zeigt. Die Ladungsträgerkonzentration im ausgedehnten homogenen Mittelbereich der Schicht wird daher mit Hall-Analysen nicht sinnvoll erfasst, sondern es ergeben sich durch die Überlagerung mit der sehr hohen Al-Konzentration am Silizium-Glas-Übergang nur scheinbare, stark überhöhte Werte.

4 Bauelemente

Klassische np-Halbleiter-Übergänge werden mittels Phosphordiffusion erzeugt und sind für kristalline Siliziumdünnschichten auf Glassubstraten wegen der erforderlichen hohen Temperaturen von 800-900°C wenig geeignet. Stattdessen bieten sich folgende Niedertemperaturprozesse an:

- Phosphor-Laserdotierung: Das Institut für Photovoltaik in Stuttgart (IPV, Prof. Werner) wird uns in der bereits beantragten Projektphase damit unterstützen.
- Eine Metal-Insulator-Solarzelle (MIS) wurde vorerst zurückgestellt, da es sich hierbei um zu oberflächen-sensible Beschichtungsprozesse handelt.
- Heterojunction-Übergang (Beschichtung mit anderen Halbleitermaterialien als das Basis-Halbleitermaterial): Diese im Hinblick einer Solarzellenprozessierung aktuellen Verfahren haben wir für die Bauelementprozessierung angewendet. Die n-leitende Beschichtung auf unser p-leitendes CSS-Silizium wurden am IHT und am Institut für Hochfrequenztechnik der TUBS (IHF) sowie am Fraunhofer Institut für Schichttechnik (IST) in Braunschweig durchgeführt.

4.1 Erste elektronische Bauelemente

Der hochkristalline p-dotierte Siliziumlayer unseres Probenstückes ‚Hall4‘ ist die Grundlage für ein erstes elektronisches Bauelement. Die Gallium-Kontakte für die Hall-Messung wurden per RCA-Reinigung entfernt und eine etwa 0,5µm-1,0µm Teilschicht der Siliziumoberfläche mit einem Trockenätzprozess(SF₆/O₂) abgetragen [Abb.34 (1)].

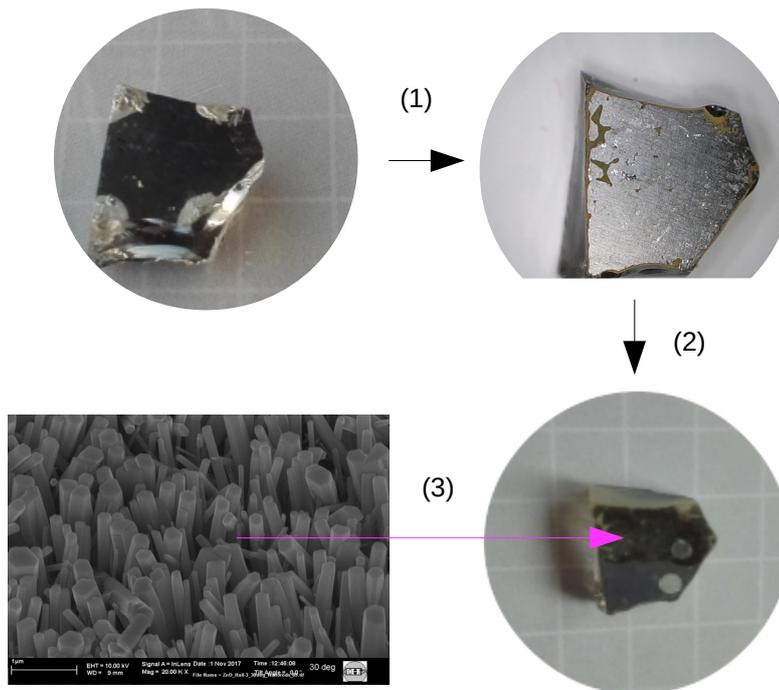


Abb. 34: (1) Die noch von der Hallmessung mit Galliumkontakten s.o. präparierte Probe ‚Hall4‘ wurde mittels ‚RCA‘-Gemisch gereinigt und eine Oberflächen-Teilschicht von 0,5µm-1,0µm Dicke mit einem Trockenätzprozess abgetragen. (2) eine Hälfte der Probenoberfläche wurde mit n-leitendem kristallinem ZnO beschichtet (linke Seite der Probe, s. rechtes unteres Bild). Je ein aufgedampfter Aluminiumkontakt pro beschichtetem und unbeschichtetem Bereich wurde hier aufgebracht. (3) Die Struktur der kristallinen n-ZnO-Schicht besteht aus dicht aneinanderliegenden hexagonalen Säulen von etwa 1-2µm Länge und einem Durchmesser von 100nm-500nm.

Hergestellt wurde ein Halbleiterübergang mit n-halbleitendem Zinkoxid(ZnO) auf der synthetisierten p-leitenden Siliziumschicht. Die einfache, gut untersuchte Abscheidung von ZnO bei niedriger Temperatur bietet insbesondere im Hinblick zur Solarzellenprozessierung weitere, sehr vorteilhafte Aspekte. ZnO gehört ebenso wie Siliziumoxid zu den ‚häufigen Erden‘ und ist gesundheitlich unbedenklich, kostengünstig und einfach zu prozessieren. Das Institut für Halbleitertechnik verfügt über langjährige Erfahrung und Rezepte, um mit geeigneten Prozessparametern das ZnO-Kristallwachstum gezielt zu steuern. Zur Vorbereitung wird die kristalline Siliziumoberfläche 100nm dünn mit Zink besputtert. Durch nachfolgendes Tempern bei etwa 300°C wird das Zn oxidiert, d.h. in einen kristallinen Zinkoxid-Layer überführt, der als epitaktische Grundlage dient. Auf diesem Layer kristallisiert ZnO aus einer wässrigen Lösung selbstorganisiert zu Nano-Säulen mit Wurtzit-Kristallstruktur.

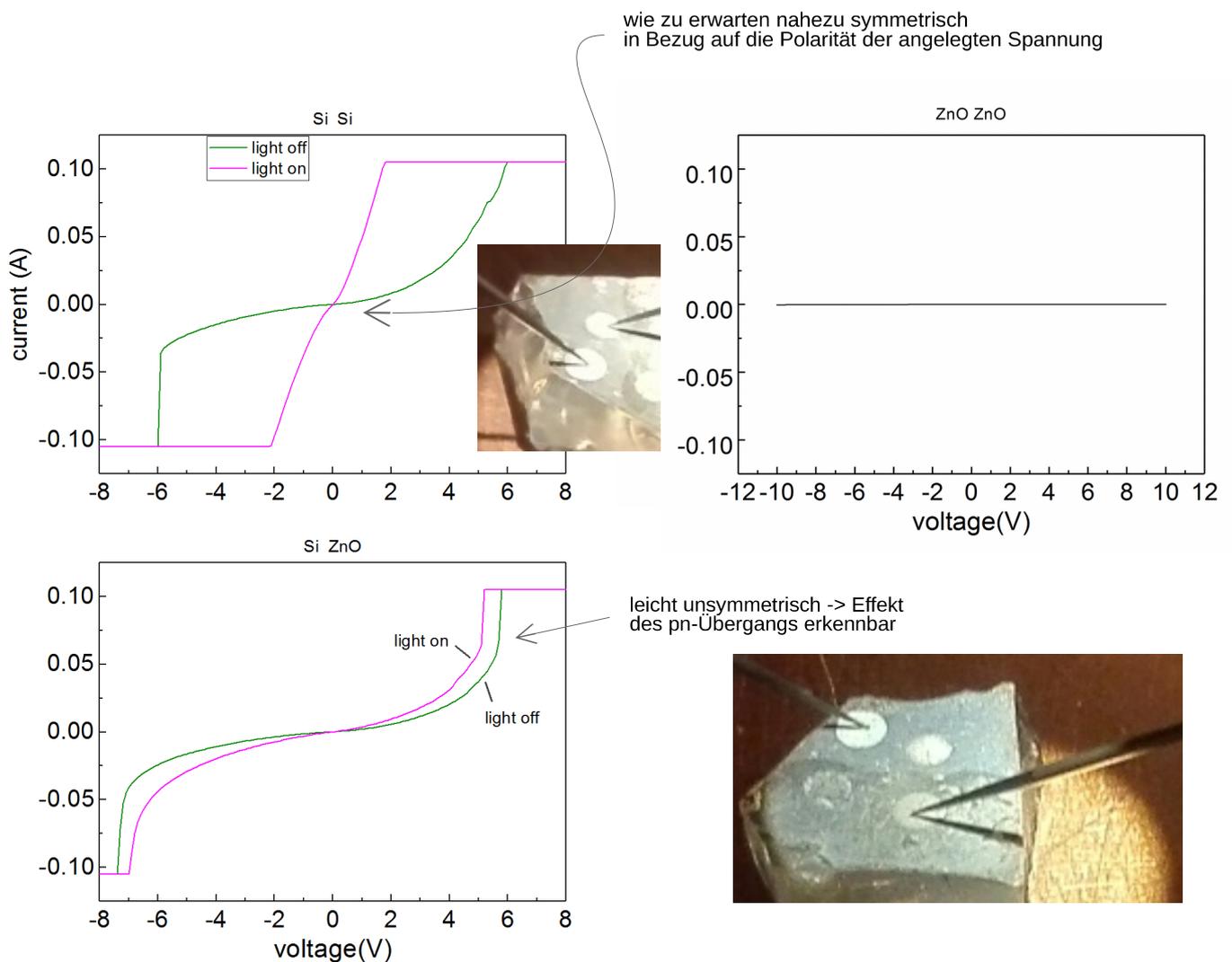


Abb. 35: oben links: U/I-Kennlinie zwischen zwei auf der p-dotierten kristallinen Siliziumschicht von ‚Hall4‘ aufgedampften Aluminiumkontaktpunkten. Unter Mikroskop-Beleuchtung ist ein fast ohmsches Verhalten und ohne Beleuchtung ein leicht sperrendes Verhalten erkennbar. Oben rechts: U/I-Kennlinie zwischen zwei auf der n-leiteten ZnO-Seite aufgedampften Aluminiumkontaktpunkten: Zwischen den beiden ZnO-Kontaktpunkten gibt es praktisch keinen elektrischen Kontakt. Unten links: Kennlinie des pn-Übergangs mit und ohne Mikroskop-Beleuchtung, die beiden Messspitzen kontaktieren die ZnO-Seite (GND) und die p-Si Seite. Der Strom wurde bei der angelegten Spannung zwischen -10V und +10V auf 0,1A beschränkt.

Die elektrische Leitfähigkeit intrinsischen Zinkoxids ist unabhängig von der Prozessierung mit etwa 10^{17} Donatoren/cm³ n-halbleitend (300°K) [Marag14]. Die Parameter der hydrothermalen Synthese wurden so gewählt, dass dicht aneinanderliegende hexagonale Säulen von etwa 1-2 µm Länge und einem Durchmesser von 100nm-500nm wachsen konnten [Abb.34 (3)]. Die schwarze Färbung dieser Schicht weist auf einen sehr guten Lichteintrag der ZnO-Nano-Nadeln hin. Dies ist bemerkenswert, da die Bandlücke von ZnO mit 3.2 eV ähnlich wie bei Galliumnitrid sehr groß, d.h. transparent für den sichtbaren Bereich ist und daher ZnO durchsichtig sein sollte. Abb.35, rechts unten zeigt unser erstes Bauelement mit je einem Aluminium-Kontakt-Punkt auf dem n-ZnO-Bereich und dem p-Si Basismaterial. Zwei weitere Aluminium-Kontakt-Punkte wurden aufgedampft, um die Kennlinien sowohl von p-Si nach p-Si als auch n-ZnO nach n-ZnO aufnehmen zu können. Die Ergebnisse der Kennlinienmessungen sind in Abb.35, oben zu sehen. Die U/I-Kennlinien am Zweispitzenmessplatz wurden mit und ohne Mikroskop-Beleuchtung aufgenommen. Der Strom wurde bei der angelegten Spannung zwischen -10V und +10V auf 0,1A beschränkt. Zwischen den beiden ZnO-Kontakten fließt praktisch kein elektrischer Strom (oben rechts). Das ist zu erwarten, da die einzelnen Zinkoxid-Nadeln lateral nicht miteinander verbunden sind. Zwischen den beiden p-Si Kontakten dagegen ist unter Mikroskop-Beleuchtung ein fast ohmsches Verhalten zu sehen und ohne Beleuchtung ein leicht sperrendes Verhalten. Es ist davon auszugehen, dass sich die Raumladungszone überwiegend in der kristallinen Wurzit-Struktur der ZnO-Schicht befindet, da der n-Layer niedriger dotiert ist als das c-Si-Basis-Material. Die Mikroskopbeleuchtung wird im ZnO-Bereich wohl kaum Elektron-Lochpaare erzeugen können, aber sollte durch das ZnO hinunter zum p-Si Bereich mit der niedrigen Bandlücke gelangen können. Der Ansatz niedrig dotierte ZnO-Nanorods auf hochdotiertem p-Si Layer wird an anderer Stelle auch als Strategie für kostengünstige stark gleichrichtende Dioden verfolgt [Kabra15].

Ein weiterer Versuch für einen Hetero-Übergang mit reaktivem Zinkoxid und einer n-Optimierung für eine hohe Leitfähigkeit wurde am IHT durchgeführt. Die kristalline Siliziumoberfläche wurde hierfür mit 250-300nm Zn besputtert und im Oxidierungsschritt bei 600°C getempert. Auf das anschließende Wachstum einer ZnO-Nanodrahtschicht wurde hier verzichtet. Für die Kontaktierung der ZnO-Schicht wurden Goldpunkte aufgedampft (s. Inset Abb. 36). Für diese Kennlinie konnte ein kleiner Randbereich von nicht prozessiertem Aluminium verwendet werden, der noch schwach vorhanden war und im folgenden noch näher betrachtet wird. Hier ist deutlich verstärkt ein Diodenverhalten zu erkennen.

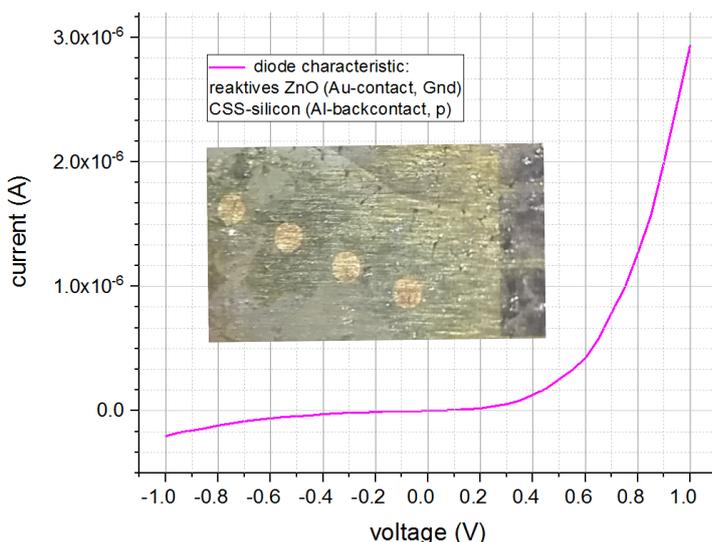


Abb. 36: U/I-Kennlinie an einer n-leitenden reaktiven ZnO Schicht auf CSS-Silizium (ohne Licht). Die beiden Messspitzen kontaktieren einen der aufgedampften Goldkontaktpunkte (Ø 1mm) der ZnO-Seite (GND) und Spuren der Al-Verbindung zur leitfähigen Rückseite des p-Si Layers (nicht sichtbar).

Eine nicht reaktive ZnO Beschichtung durch Sputtern eines Targets aus 2% aluminium-dotiertem Zinkoxid (ZnO:Al oder auch n-AZO) wurde freundlicherweise am Institut für Hochfrequenztechnik der TU-Braunschweig (IHf, Prof. Kowalsky) vorgenommen. Eine 2%ige Dotierung entspricht einer Elektronenüberschusskonzentration von etwa 10^{19} cm^{-3} . Abb. 37 zeigt die Oberfläche der Probe nach RCA-Reinigung und HF-Dip. Für die Untersuchung dieser Probe wurde ein Bereich mit nicht prozessiertem Aluminium erhalten, indem dieser mit Photolack abgedeckt wurde. Es sollte gezeigt werden, dass dieser Al-Rest in gutem elektrischen Kontakt zur hochleitfähigen Unterseite der synthetisierten Siliziumschicht steht.

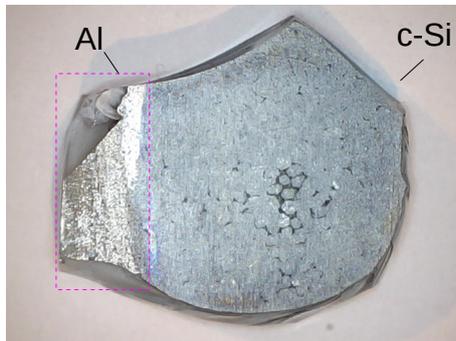


Abb. 37: Probenvorbereitung für eine rückseitige Kontaktierung.. Eine gut 1 cm^2 große Siliziumfläche wurde von Oxiden und Aluminium befreit. Nur der Übergangsbereich von nicht prozessiertem Aluminium zum c-Si Layer wurde vorher mit Photolack geschützt und danach wieder entfernt (magenta gestrichelter Bereich).

Die vorbereitete Probe wurde zusammen mit einem Referenzwafer (spez. Widerstand von $0,014(4) \text{ Ohmcm}$) in die Sputteranlage eingeschleust. Das n-AZO-Target wurde durch hochfrequent angeregtes Argon-Gas 30 Minuten lang gesputtert, und für mehr Homogenität der Beschichtung wurden die Proben durch den Teilchentrichter bewegt. Die angegebene Abscheiderate von 6 nm/min konnte mit einer anschließenden profilometrischen Messung auf dem Referenzwaferstück mit einer Schichtdicke von 180 nm sehr gut bestätigt werden.

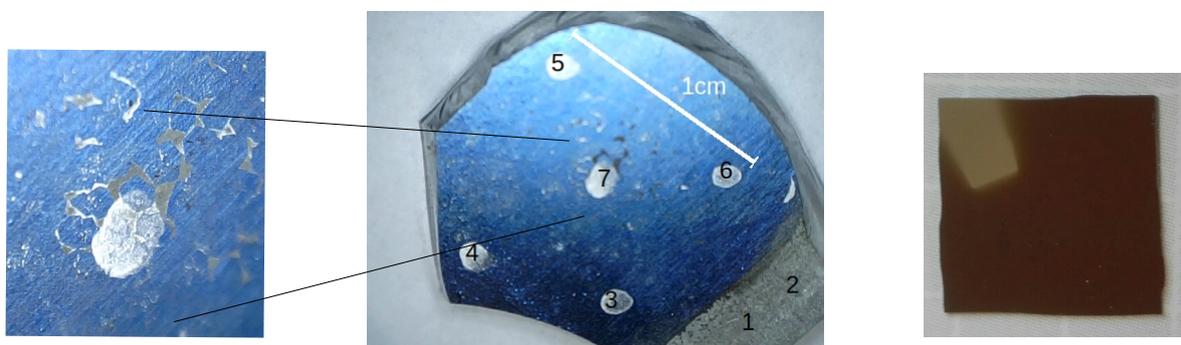


Abb. 38 mitte: Die AZO-beschichtete CSS-Probe wurde an mehrere Kontaktstellen (3-7) mit Leitsilber versehen. Ein nicht prozessierter Aluminiumrand hat wahrscheinlich einen unterirdisch verlaufenden Kontakt zum p-Silizium, der unabhängig vom Ort der Messstelle zu sein scheint (s. Tabelle 3). Obwohl die Mitte Einzelkristallite aufzeigt, scheint es keinen Kurzschluss zum rückseitigen Kontakt zu geben. Im Gegensatz zur CSS-Probe erscheint der gesputterte ZnO:Al Layer (AZO) auf dem c-Si-Referenzwafer eher ockerfarben als cyan-blau. Die AZO-Beschichtungsdicke beträgt jeweils 180 nm .

Der ZnO:Al-Layer auf dem Referenzwafer erscheint ockerfarben und auf den CSS-Proben cyan-blau (Abb.37). Der AZO-Layer hat normalerweise eine hohe Transmission im Wellenlängenbereich von 500-1000nm unabhängig von den Depositionsbedingungen [Jang16]. Die AZO-Beschichtung wurde im Anschluss auch nicht weiter getempert, ein Verfahrensschritt, um die Transmission und auch die elektrische Leitfähigkeit zu erhöhen. Für einfache Widerstandsbestimmungen mit einem Multimeter wurden Silberleitlackpunkte (3-7) mit hoher Flächenbelegung auf die n-leitende Oberfläche gesetzt, um zu verhindern, dass die Kontaktspitzen den dünnen n-Layer durchdringen. Die Ergebnisse für die Widerstandswerte zwischen den in Abbildung 38 nummerierten Kontaktstellen sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

1) n to n	3-4	4-5	5-6	3-6	3-7	4-7	5-7	6-7	ΔR
R [m Ω]	600	800	700	900	600	600	600	700	± 100
2) Al to n	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	n(Gnd)		
R [m Ω]	0	120	160	150	150	140			± 50
3) n to Al	2-1	3-1	4-1	5-1	6-1	7-1	Al(Gnd)		
R [m Ω]	0	<- 300-1000 ->				300			

Tabelle 6 im Zusammenhang mit Abb.37: 1) Widerstandswerte zwischen den Leitsilber-Punktkontakten auf der n-beschichteten Fläche. 2) Widerstandswerte zwischen Al-Randbereich(Gnd) mit p-Kontakt zu den Leitsilber-Punktkontakten auf der n-beschichteten Fläche in Durchlassrichtung. 2) Widerstandswerte zwischen Al-Randbereich mit p-Kontakt(Gnd) zu den Leitsilber-Punktkontakten auf der n-beschichteten Fläche in Sperrichtung.

Man kann aus den in Tabelle 6 gezeigten Ergebnissen für die mit HF-gesputtertem ZnO(AZO) hergestellten Bauelemente folgende Schlüsse ziehen: Aus Messwerten 1): Der Widerstand ist innerhalb der Messgenauigkeit gleich. Insbesondere sind Widerstandswerte von den Messpunkten 3-6 zum Messpunkt 7, der sich auf einer nicht geschlossenen c-Si Decke befindet und möglicherweise Kontakt zum darunterliegenden Substratbereich hat, wie es aus Abb. 38 gefolgert werden kann, nicht niedriger als die Widerstandswerte zwischen den Messpunkten 3-6 untereinander. Aus Messwerten 2): Der Widerstand vom Al-Bereich zu den Kontaktpunkten auf dem n-Layer in Durchlassrichtung zeigt nur einen Bruchteil der Widerstandswerte 1). D.h es gibt einen sehr leitfähigen Weg, der mit dem Al-Rest verbunden und gleichmäßig über die Fläche verteilt ist. Aus Messwerten 3): Hier wurde der Widerstand vom Al-Bereich zu den Kontaktpunkten auf dem n-Layer gemessen. Es zeigt sich im Vergleich zu den Messwerten 2) ein verstärkt hochohmiges Verhalten. Abb. 39 zeigt das Ergebniss einer Kennlinienmessung am 2-Spitzenmessplatz. Es gab keine Änderung des Kennlinienverlaufes ‚n-ZnO(Gnd) to p-Si‘ bei eingeschalteter Mikroskopbeleuchtung. Der Widerstand vom Al-Kontakt zum n-Layer ist in jedem Punkt geringer als der Widerstand zwischen 2 n-Kontakten und bestätigt den guten rückseitigen p-Kontakt.

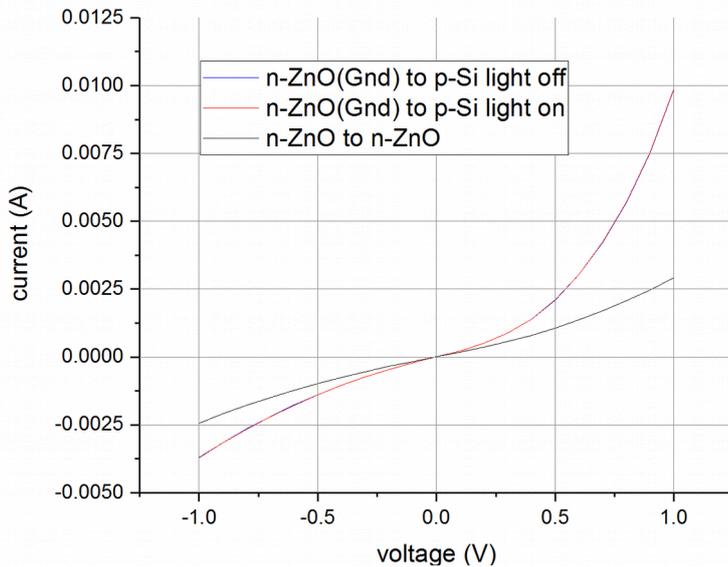


Abb. 39: I/U-Kennlinie einer CSS-Zelle mit n-dotiertem AZO-layer (2%Al). Eine leicht sperrende Kennlinienform ist erkennbar. Eine einschaltbare Beleuchtung war durch die Mikroskopbeleuchtung am 2-Spitzenmessplatz gegeben. Rechts sind die Kontaktierungspunkte auf der n-ZnO-Schicht und den Al-Kontakt zum p-dotierten CSS-Silizium.

Es ist bekannt, dass eine AZO-Schicht direkt auf kristallinem Silizium für einen np-Halbleiterübergang nicht sehr vielversprechend ist. Auch Experten für transparent leitende Oxide (TCO) z.B. ZnO oder das relativ teure ITO (Indium-Zinnoxid) wie die FG Oberflächenforschung der TU_Darmstadt (FGO) gaben in einem Gespräch an, dass man einen hetero pn-Übergang auf einem kristallinen Layer wenn überhaupt nur mit einer zusätzlichen amorphen intrinsischen Zwischenschicht herstellen sollte. Für den amorphen Ansatz einer Cu(In,Ga)Se₂-Dünnschichtsolarzelle(CIGS) ist ZnO für den transparenten Frontkontakt sehr gut geeignet. Trotzdem wäre ein Einzelhetero-Übergang von n-ZnO auf c-Si(p) für eine Solarzelle theoretisch durchaus geeignet: Die PC1D-Simulation einer AZO/c-Si(p) Heterojunction-Zelle mit einer Dotierungskonzentration $2.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ auf p-dotiertem c-Si Wafer hat demnach die Aussicht auf 19% Wirkungsgrad [Hussa15]. Daher werden weiterhin Anstrengungen unternommen, diesen an sich nachhaltigen und kostengünstigen Niedertemperaturschritt weiter zu versuchen [Hussa17]. Bislang wurde ein Wirkungsgrad vom 7,1% veröffentlicht [Pietr16] mit einer aktuell unabdingbaren Zwischenschicht (in diesem Fall $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Mg}_x\text{O}$ mittels ALD), um die hohe Zustandsdichte in der Energielücke des Hetero-np-Übergangs (Fermi-niveau-Pinning) abzubauen.

Der gegenwärtig wohl aussichtsreichste Hetero-np-Übergang für eine Zellprozessierung besteht im Aufbringen einer intrinsischen Schicht amorphen Siliziums mit einem nachfolgenden hoch n-dotierten amorphen Silizium-Layer. Dieser Niedertemperaturschritt ist das Dotierungs-Verfahren der Wahl, wenn es sich um die Zellprozessierung von kristallinen Siliziumschichten auf Glassubstraten handelt. Mittlerweile ersetzt diese Heterojunction-Dotierung sogar die Diffusionsdotierung der konventionellen kristallinen Silizium-Wafer-Technologie. Die sehr gute Passivierung zeigt höhere Leerlaufspannungen als es mit der konventionellen Hochtemperatur-Phosphordotierung möglich ist, z.B. den HIT-Solarzellen der Fa. Sanyo (HIT: Heterojunction with Intrinsic Thin layer). Es ist daher geplant, dass zu einem fortgeschrittenen Zeitpunkt am Institut für Photovoltaik (Dr. Amkreutz), des Helmholtzzentrum Berlin Materialien und Energien (HZB) diese an Einzelproben doch sehr aufwändige Prozessierung vornehmen zu lassen. Es ist dort ein Workflow

etabliert zur Prozessierung einer einseitig kontaktierten ‚Quasizelle‘. Damit gibt es die Möglichkeit sich zum Stand der Technik für flüssigphasenkristallisierte Siliziumschichten auf Glassubstrat positionieren zu können. Ein erstes Experiment, diesen np-Übergang für unser synthetisiertes c-Si Material zu untersuchen, wurde relativ kurzfristig durch bereits geknüpfte Kontakte zu Anlagenbauern im Beschichtungsbereich (Fa. Kurt J. Lesker Company (Vertrieb Europa) und Centrotherm-FHR Anlagenbau GmbH in Ottendorf-Okrilla) möglich. Das Fraunhofer Institut für Schichttechnik (IST) in Braunschweig (Abt. Chemische Gasphasenabscheidung, Dr. Sittinger) ermöglichte uns an einer Pilotanlage des Anlagenbauers, d.h. einem HWCVD-System (Hot Wire Chemical Vapor Deposition) einen Testlauf. HWCVD ist ein weniger aufwändiges Verfahren als das für große Produktionsanlagen etablierte PECVD-Verfahren (plasma enhanced CVD). Für die HWCVD-Beschichtung wurden die synthetisierten p-Silizium-Proben bis auf einen geschützten Kontaktierungsbereich wieder grundgereinigt und kurz vor dem Einbau in HF-gedippt. Der Kontaktierungsbereich wurde mit Kaptonfolie abgedeckt (Abb. 40, rechts). Die Schichtdicke zur Passivierung betrug 10nm und die hochdotierte nanokristalline n-Siliziumschicht 20nm. Abb. 40 zeigt eine solche Probe ‚as grown‘ mit einem nicht prozessierten Randbereich (links) und rechts präpariert für die HWCD-Beschichtung.

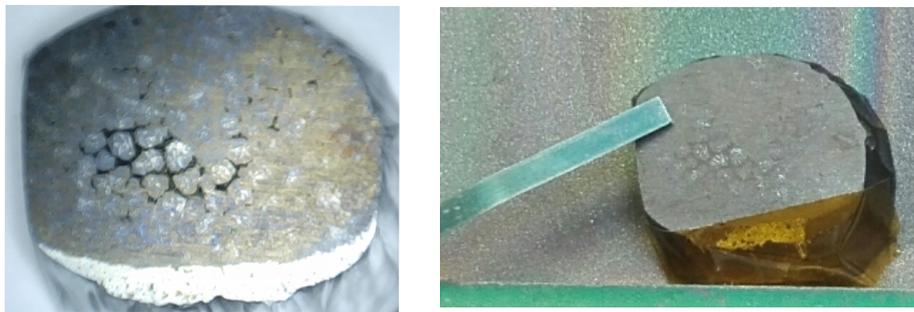


Abb. 40: CSS Probe ($\sim 1\text{cm}^2$) ‚as grown‘ für die heterojunction Beschichtung. Am Rand ist deutlich der nicht prozessierte Al-Randbereich zu sehen, der als Kontakt für die p-Kontaktierung vorgesehen ist. Ein Teil des nach der Grundreinigung erhalten gebliebene Al-Bereiches wurde für die HWCVD-Beschichtung mit Kaptonfolie geschützt (rechts).

Nach einer definierten Aufheizphase wurde eine amorphe i-Si Schicht abgeschieden (a-Si:H), in der Schleuse abgekühlt und vor der n-Beschichtung wieder definiert hochgeheizt. Der abgeschiedene n-Layer ist nano-kristallin und noch mit Phosphor dotiert. Wenn auch der dünne n-Layer die p-Siliziumschicht aufgrund der noch hohen Oberflächenrauigkeit nicht vollständig konform bedeckt und daher voraussichtlich Stromfluss nur durch einen kleinen zusammenhängenden Bereich erfolgte, zeigen die Strom-Spannungs-Kennlinien in Abb.41 schon ein eindeutiges Diodenverhalten. In der gewählten logarithmischen Auftragung der absoluten Spannungswerte ist im Bereich geringer Durchlassspannung ein Idealitätsfaktor von 1,2 zu ermitteln. Hier ist offensichtlich der vorherrschende Leitungsmechanismus durch Diffusion gegeben. Für eine defektfreie Diode sollte dieser Wert für den Idealitätsfaktor gleich 1 sein. Rekombinationseffekte sind aber erst bei $n=2$ dominant, d.h. in unserem Fall erst bei höheren Durchlassspannungen. Die untere Kennlinie wurde bei Mikroskopbeleuchtung aufgenommen und, obwohl sie eine eindeutige Si-Diodencharakteristik aufweist, ist kein PV-Effekt zu sehen. Das könnte an der nur teilweise lokalen Beleuchtung liegen oder an einer zu kleinen Querleitfähigkeit im Emitter, möglicherweise verursacht durch die sehr kurze Diffusionslänge im n-amorphen Silizium auch im Zusammenhang mit der natürlich gewachsenen Oberflächenrauigkeit des CSS-Silizium. Es ist zu vermuten, dass erst ein transparent leitfähiger Kontakt (TCO) auf der Emitteroberfläche den PV-Effekt sichtbar macht.

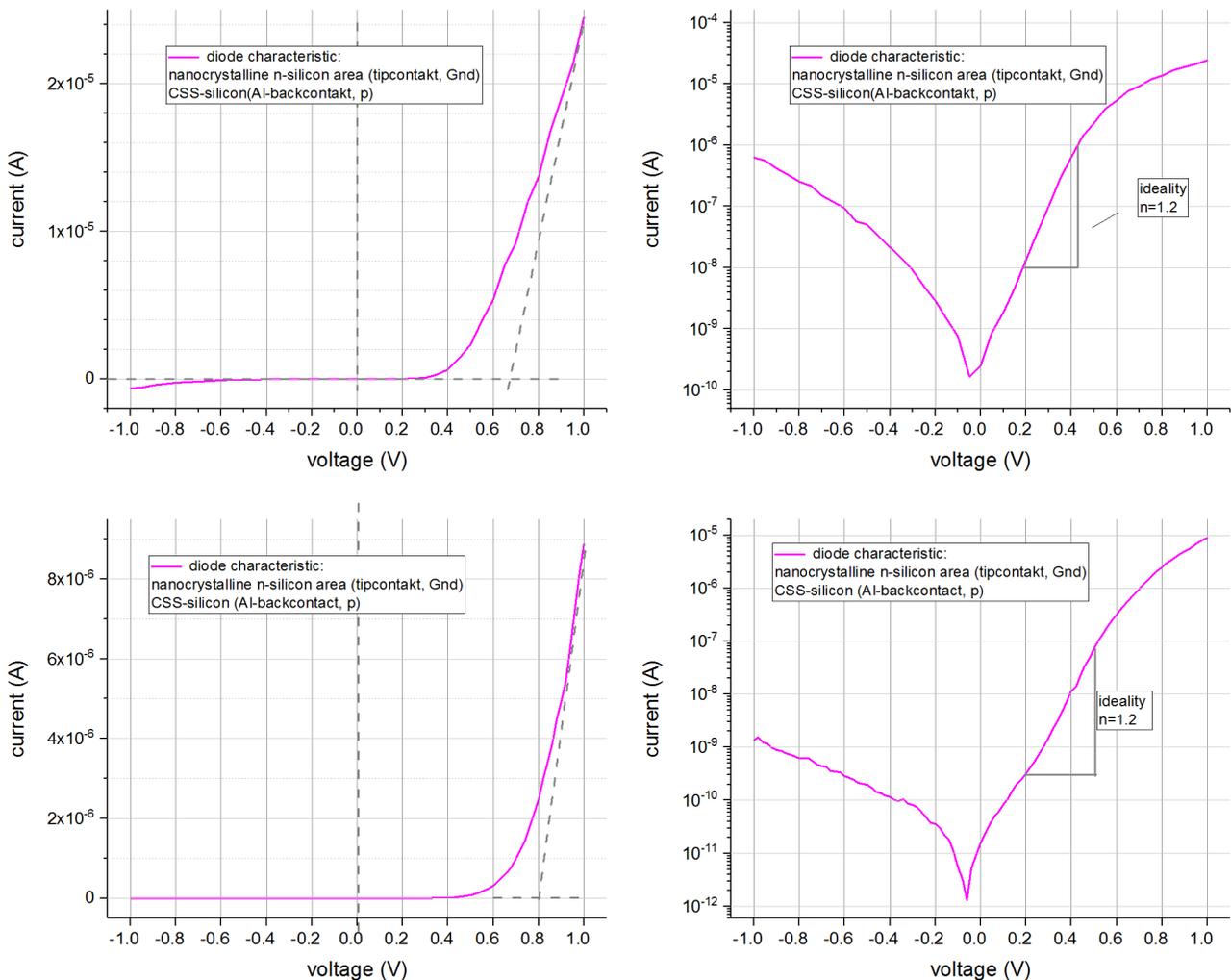


Abb. 41: I/U -Kennlinien einer CSS-Zelle mit abgeschiedenem Silizium (HWCVD). Die Schichtdicke der Passivierung betrug 10nm und die der hochdotierten nanokristallinen n-Siliziumschicht 20nm. Die obere Kennlinie wurde im Dunkeln aufgenommen, die untere Kennlinie bei Mikroskopbeleuchtung. Der Stromfluss erfolgte voraussichtlich nur in einem kleinen zusammenhängenden Bereich, und ein PV-Effekt ist nicht sichtbar, aber die Linienform sieht der einer Si-Diode schon sehr ähnlich. In der gewählten logarithmischen Auftragung der absoluten Spannungswerte ist im Bereich geringer Durchlassspannung ein Idealitätsfaktor von 1,2 zu ermitteln.

4.2 erste Bauelemente - Fazit

- Es wurden mehrere Heterojunction-Verfahren zur Herstellung einer einfachen Solarzelle erprobt (ZnO: Dünnschichten und Nanodraht-Arrays, AZO und a-Si)
- Die pn-Übergänge zeigen mehr oder weniger ausgeprägte Dioden-Charakteristik, teilweise erhöhten Stromfluss unter Beleuchtung. Für a-Si zeigte sich im Kennlinienverlauf ein Idealitätsfaktor nahe 1. d.h. günstig für die PV-Anwendung.
- Der hochdotierte Bereich der CSS-Schicht am Übergang zum Glassubstrat hin eignet sich möglicherweise für eine einfache wirkungsvolle Rückseitenkontaktierung.

Es zeigt sich, dass für eine gleichmäßige Beschichtung ein geeignetes Polishing der natürlich gewachsenen CSS-Oberfläche wichtig ist. Die gute Passivierung der Oberfläche ist obligatorisch. Ein transparent leitendes Oxid zur n-kontaktierung sollte auch für Testmessungen aufgebracht werden.

5. Einschätzung des Potentials und Fazit

Die durchgeführten Untersuchungen und Messungen zeigen: ‚crystalline silicon synthesis‘ fabriziert eine kristalline Siliziumdünnschicht auf einfachem eisenarmem Floatglas mit vortrefflichen Eigenschaften. Unabhängig von der effizienten und ressourcenarmen Herstellung sieht alles danach aus, dass der neuartige c-Si-layer für die photovoltaische Anwendung prädestiniert ist. Die Kristallinität übertrifft den Stand der Technik für Siliziumabscheidung auf Glas und nachfolgende Kristallisationsmaßnahmen mit deutlich größeren Korngrößen und bevorzugter Kristallorientierung. Der Siliziumlayer ist dabei scharf getrennt vom darunterliegenden Aluminiumoxid, das sich beim aluminothermischen Reduktionsprozess als funktionelle Diffusionsbarriere zwischen Glassubstrat und c-Si Layer bildet. Die kristalline Siliziumschicht weist eine homogene durch Aluminiumeinbau bedingte Akzeptorüberschusskonzentration auf, die für den Wirkungsgrad polykristalliner Siliziumdünnschichten von 10µm im optimalen Bereich liegt. Am Übergang zum oxidischen Substrat gibt es vorteilhaft für die Rückseitenkontaktierung eine sehr hohe Dotierungskonzentration. Erste elektronische Bauelemente durch Aufbringen von verschiedenen n-leitenden Halbleiterschichten zeigen im besten Fall einen np-Übergang mit nahezu idealem Kennlinienverlauf, der gute Voraussetzungen für die photovoltaische Anwendung verspricht.

Die Probengrößen und ist die Materialqualität sind noch suboptimal. An dieser Stelle gibt es jetzt Nachholbedarf. Es gilt die synthetisierten Siliziumflächen von derzeit etwa 1cm² auf mehr als 4cm² zu vergrößern und zwar mit einer guten lateralen und vertikalen Homogenität. Der neu konzipierte Versuchsaufbau für die Parameteroptimierung größerer Syntheseflächen ist bereits in Arbeit.

Mit der Zielvorgabe des beantragten Folge-Projektes ‚Perspektive zur Solarzelle aus der kristallinen Siliziumsynthese‘ Solarzellen-Demonstratoren aus CSS-Silizium herzustellen, werden die Perspektiven für einen wirtschaftlichen Einsatz aufgezeigt werden können.

Literaturverzeichnis

[Agaib10] R. M. B. Agaiby, M. Becker, S. B. Thapa, U. Urmoneit, A. Berger, A. Gawlik, G. Sarau, S. H. Christiansen. Stress and doping uniformity of laser crystallized amorphous silicon in thin film silicon solar cells. *Journal of applied physics* 107, 054312 (2010).

[Becke09] M. Becker, U. Gösele, A. Hofmann, and S. Christiansen. Highly p-doped regions in silicon solar cells quantitatively analyzed by small angle beveling and micro-Raman spectroscopy. *Journal of applied physics* 106, 074515 (2009).

[Becke13] C. Becker, D. Amkreutz, T. Sontheimer, V. Preidel, D. Lockau, J. Haschke, L. Jogschies, C. Klimm, J.J. Merkel, P. Plocica, S. Steffens, B. Rech. Polycrystalline silicon thin-film solar cells: Status and perspectives. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 119 (2013) 112–123.

[Cerde73] Fernando Cerdeira, T. A. Fjeldly, and M. Cardona. Effect of Free Carriers on Zone-Center Vibrational Modes in Heavily Doped p-type Si. II. Optical Modes. *Physical Review B* Volume 8, Number 10 (1973).

[deWol03] Ingrid De Wolf. Jobin Yvon Ltd. Raman spectroscopy: about chips and stress. *Spectroscopy Europe* 15/2 (2003).

[FFEMe17] Forschungstelle für Energiewirtschaft, Ergebnisse zur Ganzheitlichen Bilanzierung von Metallen, Metall-Tabellen aktualisiert am 05.02.2017

[FFEBa17] Forschungstelle für Energiewirtschaft, Ergebnisse zur Ganzheitlichen Bilanzierung von Metallen, Baustoff-Tabellen aktualisiert am 05.02.2017

[Hasch15] Jan Haschke Technische Universität Berlin(2015), Dissertation. Einseitig kontaktierte amorph/kristalline Silizium Heterosolarzellen. Vom Wafer zur kristallinen Silizium-Dünnschichtsolarzelle auf Glas.

[Hussa15] B. Hussain, A. Ebong, I. Ferguson. Specifications of ZnO growth for heterostructure solar cell and PC1D based simulations. *Data in Brief* Volume 5, December 2015, Pages 516-521, Elsevier open access.

[Hussa17] Babar Hussain Faculty of The University of North Carolina (2018). Dissertation. Development of n-ZnO/p-Si single heterojunction solar cell with and without interfacial layer.

[Jang16] T.S. Jang and D.C. Oh. Fabrication of AZO TCO Films by RF-sputtering and Their Physical Properties. *MATEC Web of Conferences* 78, 01106 (2016), DOI: 10.1051/mateconf/20167801106

[Kabra15] V. Kabra, L. Hashmi and M. M. Malik. Fabrication and characterization of solution processed n-ZnO/p-Sinano heterojunction diode. *Materials Today: Proceedings* 2 (2015) 4544-4549.

[Kunz13] T. Kunz, M. T. Hessmann, S. Seren, B. Meidel, B. Terheiden et al. Dopant mapping in highly p-doped silicon by micro-Raman spectroscopy at various injection levels. *J. Appl. Phys.* 113, 023514 (2013); doi: 10.1063/1.4773110.

[Linde11] S. Lindekugel, L. Flatten, S. Janz, J. Dore. Solid Phase Crystallization and Rapid Thermal Annealing processes for crystalline silicon on glass in a moveable two sided halogen lamp oven. 26th European PV Solar Energy Conference and Exhibition, 5-9 September 2011, Hamburg, Germany.

- [Lundi13] J. Lindun. EROI of crystalline silicon photovoltaics, variations under different assumptions regarding manufacturing energy inputs and energy output. Examensarbete Maj 2013 ES13006 ISSN: 1650-8300, Universitet Uppsala.
- [Marag14] C. Maragliano, S. Lilliu, M. S. Dahlem, M. Chiesa, T. Souier, M. Stefancich. Quantifying charge carrier concentration in ZnO thin films by Scanning Kelvin Probe Microscopy. *Scientific Reports* | 4 : 4203 | DOI: 10.1038/srep04203.
- [Nast00] Oliver Nast, Stuart R. Wenham. Elucidation of the layer exchange mechanism in the formation of polycrystalline silicon by aluminum-induced crystallization. *Journal of Applied Physics* 88, 124 (2000).
- [Nast01] Oliver Nast, Stephan Brehme, Stephen Pritchard, Armin G. Aberle, Stuart R. Wenham. Aluminium-induced crystallisation of silicon on glass for thin-film solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 65 (2001) 385-392.
- [Notte91] P. H. L. Notten, J. E. A. M. van den Meerakker, J. J. Kelly, 1991 Elsevier Science Publishers Ltd. ISBN 0-946395-84-5, especially Chapter 2, e.g. Fig. 2.5.
- [Nyang14] T. N. Nyang'onda, D. M. Mulati, B. O. Aduda. Raman crystallinity and Hall effect studies of microcrystalline silicon seed layers. *Journal of Agriculture, Science and Technology* Vol. 16(1) 2014.
- [Pietr16] Pietruszka et al.. Improved efficiency of n-ZnO/p-Si based photovoltaic cells by band offset engineering, *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* 147 (2016) 164–170
- [Tao10] Y. Tao , S. Varlamov , J. Wong , O. Kunz , and R. Egan. Effects of SPC Temperature on properties of evaporated poly-Si thin films and solar cells. 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (2010) Honolulu.
- [Schro06] Dieter K. Schroder. Semiconductor material and device characterization. A Wiley-Interscience Publication. ISBN-13: 978-0-471-73906-7, ISBN-10: 0-471-73906-5 (2005).
- [Schin15] Carsten Schinke, P. Christian Peest, Jan Schmidt, Rolf Brendel, Karsten Bothe, Malte R. Vogt, Ingo Kröger, Stefan Winter, Alfred Schirmacher, Siew Lim, Hieu T. Nguyen, and Daniel MacDonald. Uncertainty analysis for the coefficient of band-to-band absorption of crystalline silicon. *IP ADVANCES* 5, 067168 (2015).
- [VanGe13] Aluminum-induced crystallization for thin-film polycrystalline silicon solar cells: Achievements and perspective. D. Van Gestel, I. Gordon, J. Poortmans. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 119 (2013)
- [Widen05] Per I. Widenborg, A. Straub, A. G. Aberle. Epitaxial thickening of AIC poly-Si seed layers on glass by solid phase epitaxy. *Journal of Crystal Growth* 276, 19 (2005).