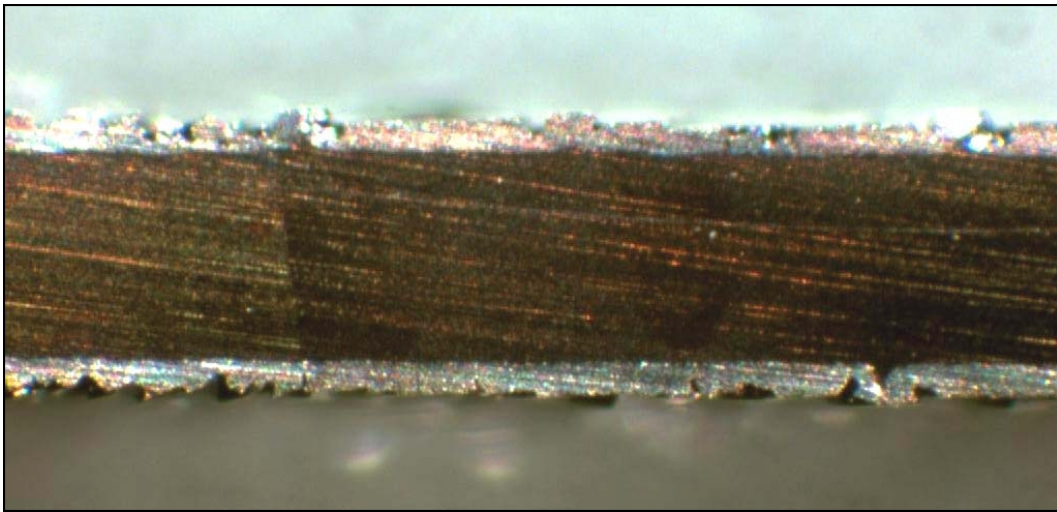


Silizium-Flüssigphasenepitaxie auf großflächigen Silizium Wafern im Kontext industrierelevanter Solarzellenkonzepte



Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
des Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)
an der Universität Konstanz
Fachbereich Physik

vorgelegt von

Mirco Müller

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Dezember 2006

Referent: Prof. em. Dr. Ernst Bucher
Referent: Prof. Dr. Ulrich Rüdiger

Abbildung Titelseite: Mikroskopaufnahme vom Querschnitt eines hochdotierten, multikristallinen PVG-Wafers mit beidseitiger LPE-Schicht.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Momentaufnahme industrieller Solarzellen	3
2.1	Multikristalline Silizium Solarzellen	4
2.2	Monokristalline Silizium Solarzellen	5
2.3	Solarzellen aus amorphem Silizium	5
2.4	Verbindungshalbleiter Solarzellen	6
2.5	Organische Solarzellen	6
2.6	Sonstige Solarzellen	6
3	Silizium: ein begehrter Rohstoff	8
3.1	Solarsilizium	8
3.2	Waferäquivalent mittels Silizium Flüssigphasenepitaxie	10
4	Flüssigphasenepitaxie	12
4.1	Historische Entwicklung	12
4.2	Theorie der Flüssigphasenepitaxie	14
4.3	Heutige Verwendung	17
5	Silizium Flüssigphasenepitaxie auf großflächigen Silizium Wafern	18
5.1	Die vertikale LPE-Anlage für großflächige Abscheidungen	18
5.2	Erste vertikale LPE-Abscheidungen mit der neuen Anlage	22
5.3	Weiterentwicklung des Probenhaltersystems I	24
5.4	Weiterentwicklung des Probenhaltersystems II	27
5.5	Prozesstechnologie	30
5.6	Das hochwertige Waferäquivalent	34
5.7	Die LPE-Abscheidung - Ein Tag im Labor	37
5.8	Verschiedene Formen von Silizium: CZ, PVG (UMG), HDEG und SoG	42
5.9	Flüssigphasenepitaxie mit Zinn	42
6	Solarzellen basierend auf großflächigen LPE-Schichten	43
6.1	Zellkonzept und dessen Variationen	43
6.2	Dotierprofile	48
6.3	Ergebnisse	54
6.4	Erläuterungen zur LPE-Dünnschichtsolarzelle	55

7 Diskussion der Flüssigphasenepitaxie-Solarzelle	59
8 Solarzellenkonzepte für die Zukunft	62
8.1 Direkte Umsetzung von metallurgischem Silizium zu gebrauchsfertigen multikristallinen Wafern mit Hilfe einer Zinnschmelze	62
8.2 Dünnschichtsolarzelle 1: Verbindungshalbleiter-Konzept CIS/CIGS/CIGSSe	63
8.3 Dünnschichtsolarzelle 2: Kristallines Silizium auf großflächigen Glassub- straten	66
8.4 Dünnschichtsolarzelle 3: Amorphes und mikrokristallines Silizium auf groß- flächigen Glassubstraten	67
9 Zusammenfassung	70
Literaturverzeichnis	75
Publikationen	79
Danksagung	80

1 Einleitung

Allmählich setzt sich die Erkenntnis durch, dass wir unseren weltweiten Energieverbrauch nicht mehr lange steigern können. Der Erdöl-Spezialist Kenneth S. Deffeyes hat berechnet, dass die globale Ölförderung ihr Maximum etwa zum jetzigen Zeitpunkt erreicht [1]. Am 31. Januar 2006 äußerte sich zum ersten Mal der Präsident der Vereinigten Staaten von Amerika, George W. Bush, in seiner Rede zur Lage der Nation [2] zu dieser Thematik. Er warnte die amerikanische Wirtschaft vor Selbstgefälligkeit. „Amerika ist süchtig nach Öl, das oft aus instabilen Teilen der Welt importiert wird“, sagte Bush. Um diese Abhängigkeit zu verringern, forderte er die Erforschung alternativer Treibstoffe, z.B. die Gewinnung von Ethanol aus Holz und Getreide. Er kündigte an mehr Geld als bisher in alternative Energien wie Sonne und Wind, Bio-Treibstoffe, Atomenergie¹ sowie umweltfreundliche Kohlekraftwerke zu investieren um möglichst bis zum Jahre 2025 mehr als 75 Prozent der amerikanischen Ölimporte aus dem nahen Osten zu ersetzen.

In diesem Zusammenhang ist es nicht verwunderlich, dass die umweltfreundliche Stromgewinnung mit Hilfe der Photovoltaik sich weltweit immer größerer Bedeutung erfreut. In Deutschland überschreitet die installierte Solar-Strom-Leistung in diesen Tagen ein Gigawatt (siehe Abbildung 1.1). Eine wünschenswerte Verringerung der Abhängigkeit von fossilen Energieträgern wie z.B. Erdöl wird in Deutschland seit 1991 zunächst mit dem Stromeinspeisungsgesetz voran getrieben. Im Jahre 2000 wurde dieses vom Erneuerbare-Energien-Gesetz abgelöst, welches zum Jahreswechsel 2003/2004 eine Änderung erfuhr, in der die Förderung der Photovoltaik dem Auslaufen des 100.000-Dächer-Programms angepasst wurde.

Der Photovoltaik-Markt in Deutschland wächst in unglaublichem Tempo, die installierte PV-Anlagenleistung hat sich in den letzten 4 Jahren etwa jährlich verdoppelt [3]. Die Aktienkurse von Unternehmen im Si-Solarzellenbereich stoßen in rasantem Tempo in ungeahnte Höhen vor. Börsenanalysten geben, aufgrund einer momentanen Überbewertungsgefahr, erste Warnmeldungen heraus. Dennoch rechnen sie mit einem jährlichen Wertzuwachs von etwa 20 Prozent für die nächsten Jahre. Der Verkauf von Shells Siliziumaktivitäten an Solarworld, verbunden mit der Ankündigung, Shell Solar setze auf eine überlegene Wettbewerbsfähigkeit von CIS² Solarzellen für die Zukunft, konnte die Börse nur kurz beeindrucken. Zumindest für die nächsten Jahre, soweit sind sich die Experten einig, wird die auf Wafern basierende Silizium-Solarzelle das Zugpferd in der Photovoltaik bleiben.

¹Es ist zwar sachlich richtig, dass George W. Bush die Atomenergie als Alternative zur Energiegewinnung aus Öl angibt. Gemeinhin wird dies aber als nicht tragfähige Alternative angesehen. Dies begründet sich durch die Endlichkeit des Urans (U^{235}) und vor allem durch die ungelöste Entsorgungsproblematik der radioaktiven Abfälle.

²engl. Abkürzung für Copper-Indium-Diselenid, zu deutsch: Kupfer-Indium-Diselenid = $CuInSe_2$

Momentan ist der Wunsch nach Solarmodulen größer als die Produktionskapazitäten. Das Nadelöhr für die Solarzellenproduktion ist zur Zeit der Engpass an geeignetem Solarsilizium zu einem angemessenen Preis: das so genannte Feedstock-Problem. Reichten bis vor kurzem noch die Silizium Überkapazitäten der Mikroelektronikindustrie und das sogenannte off-spec-Material³ für die Solarzellenproduktion, so entsteht seit wenigen Jahren ein akuter Bedarf, der nicht mehr gedeckt werden kann. Aus diesem Grund wird momentan auf Hochtouren an einer ausreichenden Bereitstellung von Solarsilizium und dessen Einsparung im Rahmen des Zellkonzepts gearbeitet.

Die vorliegende Arbeit soll sich mit einem alternativen Silizium-Solarzellenkonzept befassen, welches nicht vom Feedstock-Problem betroffen ist. Ausgangsmaterial für dieses Silizium-Flüssigphasenepitaxie⁴-Solarzellenkonzept ist ein kostengünstig aufbereitetes, metallurgisches Silizium. Nach der Weiterverarbeitung zu einem hoch dotierten multi-kristallinen Wafer in Standardgröße (2002: 100cm²) kann mit Hilfe der LPE ein Solar-Silizium-Wafer Äquivalent gewonnen werden. Aus diesem Äquivalent kann mit einem Solarzellenprozess nahe dem heutigen Standardverfahren eine Solarzelle erzeugt werden. Im Labormaßstab ist diese Möglichkeit, mit einem Wirkungsgrad von $\eta=10\%$ auf einer 2 cm² großen Fläche bereits 2002 gezeigt worden [4]. Ziel dieser Arbeit ist die Evaluierung dieser neuartigen LPE-Solarzelle. Hierfür ist auch die Vergrößerung der Fläche auf bis zu 100 cm² vorgesehen. Es gilt abzuklären, ob das benannte Konzept den Anforderungen industrierelevanter Solarzellenkonzepte standhält.

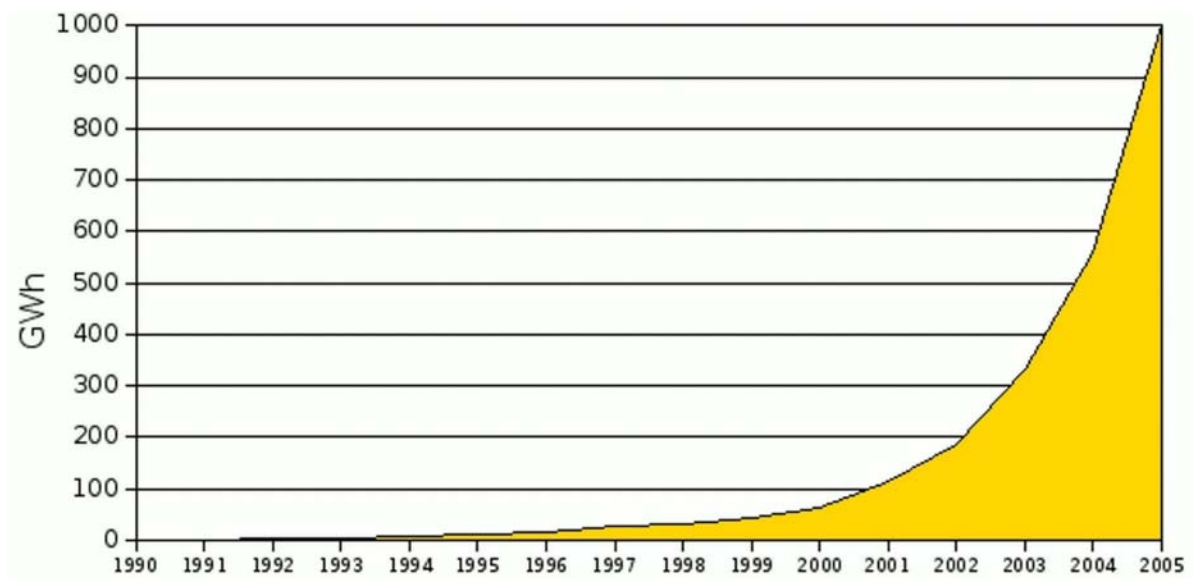


Abbildung 1.1: Stromerzeugung pro Jahr durch Solarzellen von 1990 bis 2005 in Deutschland [5]

³Endstücke der Si-Einkristalle, die in der Halbleiter-Industrie nicht mehr verwendet werden können, da sie die geforderten Spezifikationen (Reinheit) nicht mehr erfüllen

⁴engl. **L**iquid **P**hase **E**pitaxy, verwendete Abkürzung: LPE

2 Momentaufnahme industrieller Solarzellen

Weltmarkt Photovoltaik 2002 nach Technologie

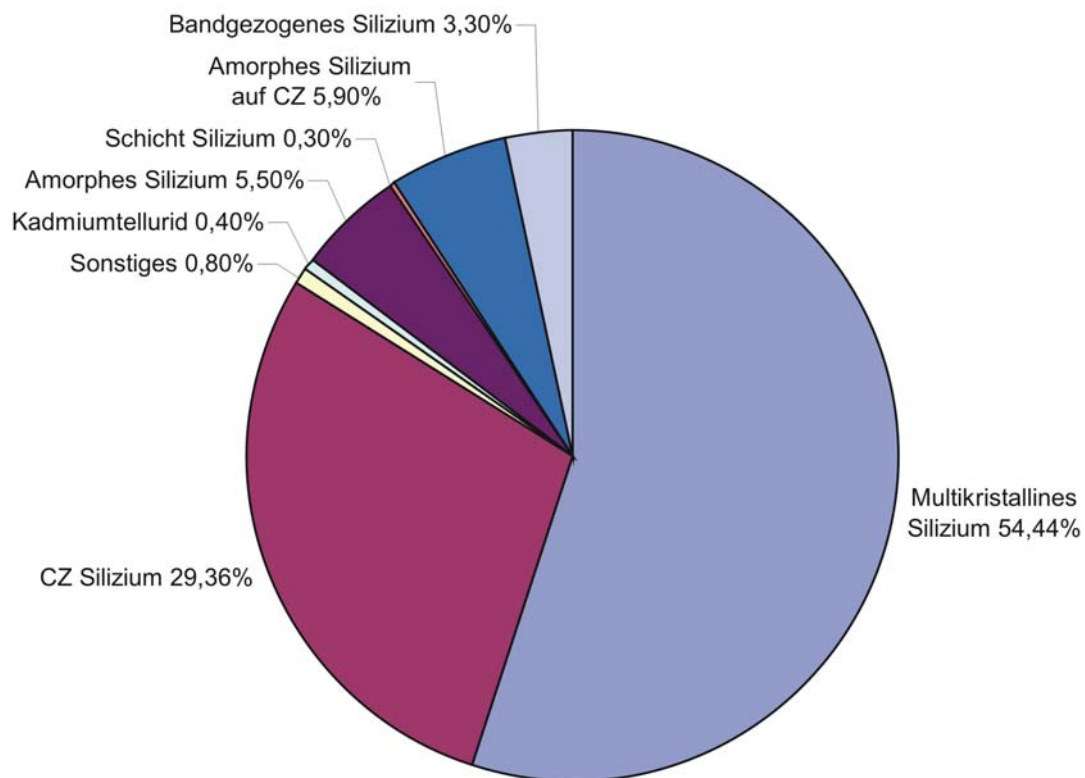


Abbildung 2.1: Marktaufteilung bezüglich verschiedener Technologien 2002 [6]

Der Solarzellenmarkt wird vom Rohstoff Silizium dominiert. Im Jahre 2002 betrug der Marktanteil der auf Silizium-Technologie basierenden Solarzellen nahezu 99 %. Industriell gefertigte multikristalline Solarzellen erreichen einen Wirkungsgrad von $\eta \approx 15,5\%$ und haben zur Zeit das beste Preis-Leistungsverhältnis¹. Käufliche monokristalline Silizium-Solarzellen kommen sogar auf einen Wirkungsgrad von über $\eta = 20\%$

¹Bezogen auf relevante Produktionsmengen. Nischenprodukte können inzwischen ein besseres Preis-Leistungsverhältnis erreichen, sind aber nur sehr begrenzt verfügbar.

(AstroPower, University of New South Wales, Australien), jedoch ist ihre Herstellung wesentlich energie- und kostenintensiver und ihre Energierücklaufzeit dementsprechend signifikant schlechter als dies bei multikristallinen Solarzellen der Fall ist. Kommerzielle amorphe Solarzellen haben einen Wirkungsgrad in der Größenordnung von $\eta = 5-7\%$. Momentan noch als Nischenprodukt zählend werden sie gerne für z.B. Taschenrechner oder Uhren genutzt. Da dieses Konzept einfachste Reihenschaltungen (auch auf kleinen Flächen) ermöglicht, kann eine benötigte Spannung direkt erzeugt werden, welche auch bei schlechten Lichtverhältnissen größtenteils erhalten bleibt.

2.1 Multikristalline Silizium Solarzellen

Ausgangsmaterial für die derzeit typische industrielle Produktion von multikristallinen Silizium Solarzellen sind die sogenannten Roh-Wafer:

- Entsprechendes Silizium mit geeigneter Dotierung wird aufgeschmolzen und zu einem Ingot² kristallisiert.
- Nachdem dieser in Blöcke gesägt wurde, werden aus diesen wiederum mit einer Drahtsäge Wafer geschnitten.

Roh-Wafer haben zur Zeit eine Dicke von ca. $270\ \mu\text{m}$ und eine Bor-Grunddotierung (p-typ) von etwa 10^{16} Atomen/ cm^3 , was einer Leitfähigkeit von $0,5 - 2\ \Omega\text{cm}$ entspricht. Die Wafergröße ist inzwischen auf $15,6 \times 15,6\ \text{cm}^2$ angewachsen. Vereinzelt wird noch die Größe $12,5 \times 12,5\ \text{cm}^2$ verwendet. Für Spezialanwendungen, wie etwa Schiebedächer (für Autos), wird auch noch das Format $10 \times 10\ \text{cm}^2$ verwendet (Firma: Sunways, Konstanz).

Standart - Silizium - Solarzellenprozess - 2006

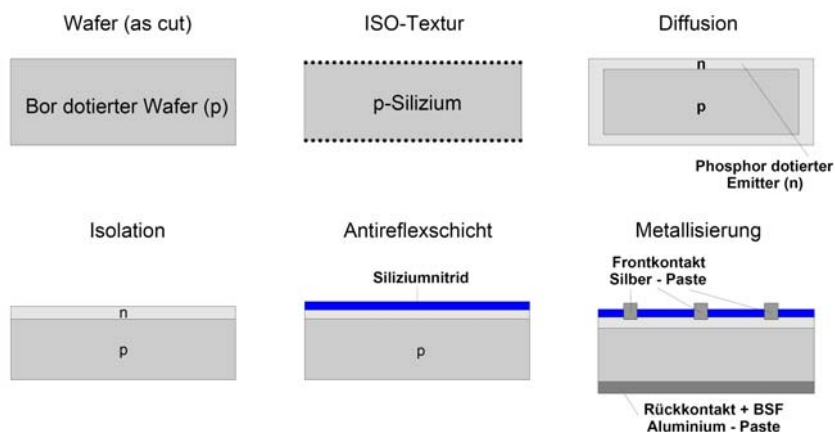


Abbildung 2.2: Industriesolarzellenprozess schematisch

²engl. Barren; Man versteht darunter einen Block aus einem Halbleitermaterial wie Silizium. Ingots können monokristallin oder polykristallin aufgebaut sein.

Die Produktion der Solarzellen (siehe Abbildung 2.2) beginnt mit einer nasschemischen sauren Texturierung des Rohwafers, wobei gleichzeitig der Sägeschaden mit einer wässrigen Lösung von Fluorwasserstoffsäure (HF) und Salpetersäure (HNO_3) isotrop zurückgeätzt wird. Nach einer entsprechenden Spülung folgt eine POCl_3 -Diffusion zur Erzeugung des Emitters. Diesem Prozess folgt ein weiterer nasschemischer Schritt, wobei die Kanten isoliert werden, um einen Kurzschluss zu verhindern und der rückseitige Emitter entfernt wird. Hierzu verwendet man wiederum eine wässrige Lösung von Fluorwasserstoffsäure und Salpetersäure, welche allerdings noch mit hier chemisch inaktiver Schwefelsäure (H_2SO_4) versetzt wird. Aufgrund der hohen Dichte der Schwefelsäure wird ein Aufschwimmen der Wafer ermöglicht, so dass der erwünschte Emitter auf der Vorderseite bei diesem Prozess-Schritt nicht angegriffen wird. Mit Hilfe von PECVD³ wird eine Siliziumnitrid-Schicht (SiN) als Antireflexschicht auf den Emitter aufgebracht. Anschließend werden Frontkontaktfinger mit Silber-Paste und ein ganzflächiger Rückkontakt aus Aluminium aufgedruckt. Durch die Einlegierung von Aluminium ins Silizium entsteht neben dem ohmschen Rückkontakt ein „Back Surface Field“ (BSF), also ein „Spiegel“ für die Elektronen, der Rekombinationen verhindert und somit den Wirkungsgrad der Zelle steigern kann. Abschließend werden die so prozessierten Wafer im Ofen gefeuert, die entstandenen Solarzellen werden mit Hilfe eines Sonnensimulators vermessen, nach Leistung klassifiziert und sortiert.

2.2 Monokristalline Silizium Solarzellen

Der derzeitige typische monokristalline Prozess ist eine geringe Variation des multikristallinen Prozesses. Als Rohwafer werden ca. $270\mu\text{m}$ dicke monokristalline Wafer mit einer p-Dotierung, welche einem spezifischen Widerstand von $3\text{-}6\ \Omega\text{cm}$ entspricht, verwendet. Diese werden mittels des Czochralski-Verfahrens⁴ gezogen und zu Wafern gesägt. Anstelle der sauren Textur werden durch anisotrope Ätzung mit Hilfe von Kaliumhydroxid (KOH) und Isopropanol (IPA) Pyramiden zur Reflexionsverminderung geätzt. Ansonsten verläuft das Verfahren analog.

2.3 Solarzellen aus amorphem Silizium

Amorphe Solarzellen, oftmals auch als Dünnschichtsolarzellen bezeichnet, bestehen aus einer dünnen, nicht kristallinen Silizium-Schicht. Sie haben nur einen geringen Wirkungsgrad, sind kostengünstig und bieten Vorteile bei wenig Licht. Auf Taschenrechnern oder Uhren, finden sie beispielsweise momentan ihre Anwendung.

³engl. **Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition**, plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung

⁴Das Czochralski-Verfahren bezeichnet ein Verfahren zur Herstellung von einkristallinen Werkstoffen. Es ist auch unter dem Begriff „Ziehen aus der Schmelze“ bekannt. Im Tiegel wird die zu kristallisierende Substanz leicht unter dem Schmelzpunkt gehalten. Darin taucht der Keim (z.B. ein kleiner Einkristall) ein. Durch Drehen und langsames Nach-oben-ziehen wächst der Einkristall, der sich am Keim orientiert, zu einem Kristallgitter.

2.4 Verbindungshalbleiter Solarzellen

Solarzellen aus Verbindungshalbleitern wie etwa GaAs, CdTe oder CuInSe₂ (CIS) zählen genauso wie amorphes Silizium zu den direkten Halbleitern. Im Gegensatz zu traditionellen Solarzellen aus dem indirekten Halbleiter Silizium können diese Zelltypen das Sonnenlicht in wenigen μm Schichtdicke absorbieren. Diese Solarzellen unterscheiden sich von den herkömmlichen Solarzellen vor allem in ihrer Herstellung. Sie werden meist durch Abscheiden aus der Gasphase direkt auf einem Trägermaterial (Glas, Metallblech, Kunststoff usw.) aufgebracht. Ein großer Vorteil dieser Zellen ist, dass sie nicht auf starre Trägermaterialien wie Glas oder Aluminium angewiesen sind. Dies ermöglicht neuere Anwendungen wie etwa „aufrollbare Solarzellen“, bei denen die Funktionalität und nicht der Wirkungsgrad im Vordergrund steht. Während Galliumarsenid- und Cadmiumtellurid-Zellen inzwischen industriell eine eher untergeordnete Rolle spielen, erreichen CIS-Dünnschichtmodule inzwischen nur noch leicht geringere Wirkungsgrade als Module aus multikristallinem Silizium ($\sim 11\text{-}12\%$). Outdoor-Tests haben bereits stabile Wirkungsgrade über mehr als 10 Jahre gezeigt. Der Schwachpunkt des CIS-Konzepts ist der Rohstoff Indium. Dieses Element wird in einiger Zukunft voraussichtlich nur begrenzt zu wirtschaftlichen Preisen zur Verfügung stehen (siehe Kapitel 7).

2.5 Organische Solarzellen

Neue Werkstoffe aus der organischen Chemie erlauben eine kostengünstige Fertigung von Solarzellen. Die Nachteile dieser Zellkonzepte sind ein immer noch deutlich zu schlechter Wirkungsgrad und die kurze Lebensdauer.

2.6 Sonstige Solarzellen

Bei den sonstigen Solarzellen ist zum einen die „Elektrochemische Farbstoff-Solarzelle“, oder auch Grätzel-Zelle zu nennen. Die Stromgewinnung findet hier über Lichtabsorption eines Farbstoffes statt.

Die Firma Origin Energy Solar⁵ aus Australien hat zusammen mit der Australian National University das sogenannte SLIVER (engl. Streifen)-Konzept entwickelt. In ca. 1,5 mm dicke monokristalline Silizium-Wafer werden streifenförmig schmale Gräben hineingeätzt, so dass etwa 50 μm dünne Stäbchen entstehen. Jedes Stäbchen wird zu einer beidseitig aktiven Solarzelle weiter verarbeitet. In Kombination mit einer neuen Modultechnologie kann dadurch ca. 90% Silizium eingespart werden (Die breitere Seite ist der Sonne zugewandt, zwischen den einzelnen Streifen wird Platz gelassen, so dass reflektiertes Sonnenlicht auf die andere aktive Seite zurück geworfen wird.). Es wird ein Modulwirkungsgrad von ca. 10% erreicht, obwohl nur die Hälfte der Modulfläche mit Solarzellen belegt ist. Inzwischen gibt es eine 5 MW-Pilotlinie (Erweiterung auf 25 MW geplant). Auch wenn diese Technik mit sehr wenig Silizium auskommt, erweist sich die

⁵www.originenergy.com.au/sliver

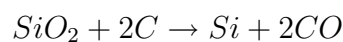
gesamte Produktion als sehr aufwendig. In näherer Zukunft wird diese Technik wohl nicht zum Massenprodukt.

Ein neues aussichtsreiches Konzept verfolgt die Firma CSG⁶ (**C**rystalline **S**ilicon on **G**lass). Der große Vorteil von Dünnschichtmodulen ist die einfache und großflächige Produktionsmöglichkeit. CSG versucht nun die Vorteile von kristallinem Silizium als Zellmaterial mit den geringen Kosten und übrigen Vorteilen der Dünnschichttechnik zu kombinieren. Es wird eine ca. 2 μm dünne Siliziumschicht direkt auf ein Glassubstrat abgeschieden, die kristalline Struktur wird durch eine Wärmebehandlung erreicht (siehe Kapitel 8.3).

⁶www.csgsolar.com

3 Silizium: ein begehrter Rohstoff

Nach Sauerstoff ist Silizium das zweithäufigste Element in der Erdkruste. Es kommt hauptsächlich gebunden, in Form von Siliziumdioxid (SiO_2) als Quarz oder Quarzsand vor. Gewonnen wird es durch die Reduktion von Quarz(-sand) mittels einer Schmelzflusselektrolyse. Fein gemahlener Kohlenstoff und Quarz werden in einen Graphittiegel gefüllt. Durch einen Lichtbogen wird eine Schmelze mit einer Temperatur von ca. 1800°C erzeugt. Die Reduktion verläuft nach folgender Formel:



Das flüssige Silizium, welches eine Schmelztemperatur von ca. 1414°C hat, wird typischerweise über einen Abfluss im Graphittiegel abgeführt und gesammelt. Es hat eine Reinheit von ca. 98%. Durch verschiedene Reinigungsverfahren kann diese Reinheit bis zu einer Verunreinigung kleiner 1 ppb verbessert werden. Es werden heutzutage drei Reinheitsgrade unterschieden und verwendet:

- In der Metallurgie (Ferrosilizium) wird das so genannte „metallurgical grade“, also Rohsilizium, mit einer Reinheit zwischen 98% und 99% verwendet.
- In der Photovoltaik (Solarzellen) wird das so genannte „solar grade“, sprich Solarilizium mit einer erforderlichen Reinheit von mindestens 99,99 % verwendet.
- In der Mikroelektronik (Halbleiter, Computerchips) wird das so genannte „electronic grade“, zu Deutsch Halbleitersilizium, mit einer Verunreinigung kleiner 1 ppb verwendet.

3.1 Solarsilizium

Momentan ist das Wachstum der Photovoltaik-Industrie durch die verfügbare Menge an bezahlbarem Solarsilizium begrenzt. Wurden vor kurzem noch hauptsächlich die Reste der Chipindustrie genutzt, so wird inzwischen auch für die Produktion der mono/multikristallinen Silizium Solarzelle mit Hilfe des Trichlorsilanprozesses hochreines Silizium erzeugt. Einen neuen Weg geht die Firma Elkem¹ aus Norwegen mit ihrem physikochemischen Reinigungsprozess. Erste multikristalline Solarzellen, die auf Basis dieses neuartigen Solarsiliziums hergestellt wurden, erreichen bereits vielversprechende Wirkungsgrade [7].

¹www.silicon.elkem.com

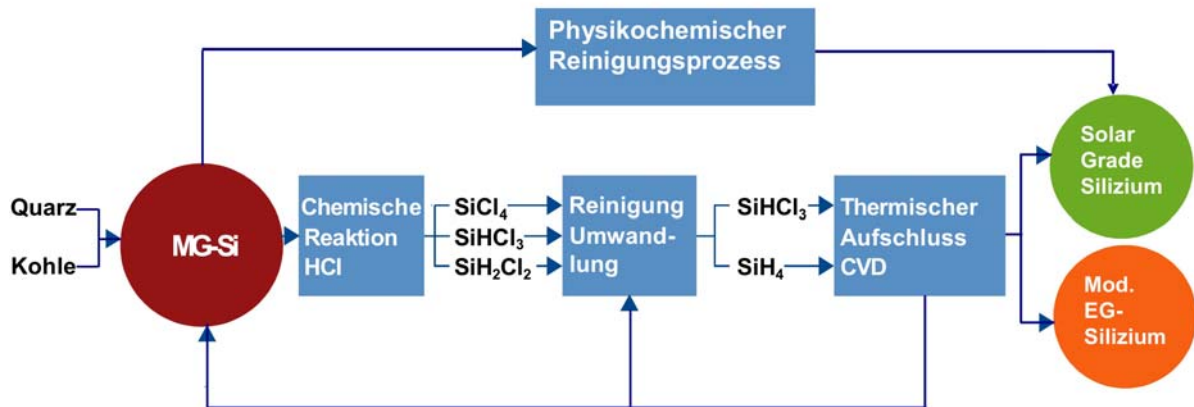
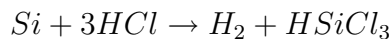


Abbildung 3.1: Gewinnung von Solarsilizium aus [8]

In Abbildung 3.1 wird schematisch die Gewinnung von Solarsilizium gezeigt. Ausgehend von Kohle und Quarz, woraus „metallurgical grade“ Silizium gewonnen wird, werden die zwei genannten Gewinnungswege aufgezeigt. Beim physikochemischen Reinigungsprozess wird zunächst das MG-Silizium raffiniert und legiert. Danach wird die Masse zum Erstarren gebracht und zerstoßen. Nach einem Lauge-Schritt werden die Silizium-Brocken klassifiziert und sortiert. Dieses Verfahren verbraucht nur einen Bruchteil der Energie im Vergleich zum klassischen Siemens-Verfahren: hierbei wird zunächst MG-Silizium mit gasförmigem Chlorwasserstoff bei 1100 °C in einem Wirbelschichtreaktor zu Trichlorsilan (Silicochloroform) umgesetzt.



In einer Umkehrung der obigen Reaktion wird das Trichlorsilan in Anwesenheit von Wasserstoff nach aufwändigen Destillationsschritten an beheizbaren Reinstsiliziumstäben wieder thermisch zersetzt. Freiwerdender Chlorwasserstoff wird in den Kreislauf zurückgeführt. Siliziumtetrachlorid fällt als Nebenprodukt an, welches entweder zu Trichlorsilan umgesetzt werden kann, um es in den Prozess zurück zu führen, (Abbildung 3.1), oder in einer Sauerstoffflamme zu pyrogener Kieselsäure verbrannt wird.

Dieses hochreine Silizium kann entweder mit Hilfe des Czochralski-Verfahrens für die Mikroelektronikindustrie aufbereitet werden, oder aber für die Herstellung von monokristallinen Si-Solarzellen verwendet werden. Eine weitere Verwendungsmöglichkeit ist die Erzeugung von multikristallinen Blöcken, welche wiederum zu Wafern zersägt werden und als Ausgangsmaterial für die multikristalline Si-Solarzelle dienen können.

Neben den beiden vorgestellten Methoden zur Gewinnung von Solarsilizium gibt es noch weitere. In einem veröffentlichten Vortrag von Kopecek [9] zu dieser Thematik werden noch vier weitere Alternativen zur Produktion von Solarsilizium vorgestellt:

- Beim „Fluidized bed“-Verfahren (MEMC, Wacker, REC) handelt es sich um eine

chemische Methode, bei der feinste Siliziumkeimkristalle durch Zugabe von Silan in einem Reaktor zu Granulat anwachsen.

- Eine weitere chemische Methode ist das „Vapour to Liquid Deposition“-Verfahren (Tokuyama), bei welchem Chlorsilan zusammen mit Wasserstoff in ein hoch erhitztes Graphitrohr eingelassen wird, von welchem das flüssige Silizium dann abtropfen kann.
- Unter dem sogenannten „Direct route“-Verfahren (SINTEF, ECN), versteht man eine metallurgische Methode, bei der hoch reiner Quarz als Ausgangsmaterial verwendet wird. Die Bildung von Siliziumcarbid (SiC) in einem Zwischenschritt spielt für die Reinigung hierbei eine zentrale Rolle.
- Bei dem sogenannten „Dow Corning´s route“-Verfahren handelt es sich um eine weitere Variation der metallurgischen Methode.

3.2 Waferäquivalent mittels Silizium Flüssigphasenepitaxie

Aufgrund des bereits beschriebenen Engpasses an Solarsilizium wird bis heute intensiv nach Alternativen im Bereich Photovoltaik gesucht. Die Firma Elkem ist in der Lage, mit Hilfe eines vereinfachten physikochemischen Reinigungsprozesses aufgebessertes metallurgisches Silizium bereit zu stellen (UMG-Silizium oder auch neuerdings PVG-Silizium genannt²):

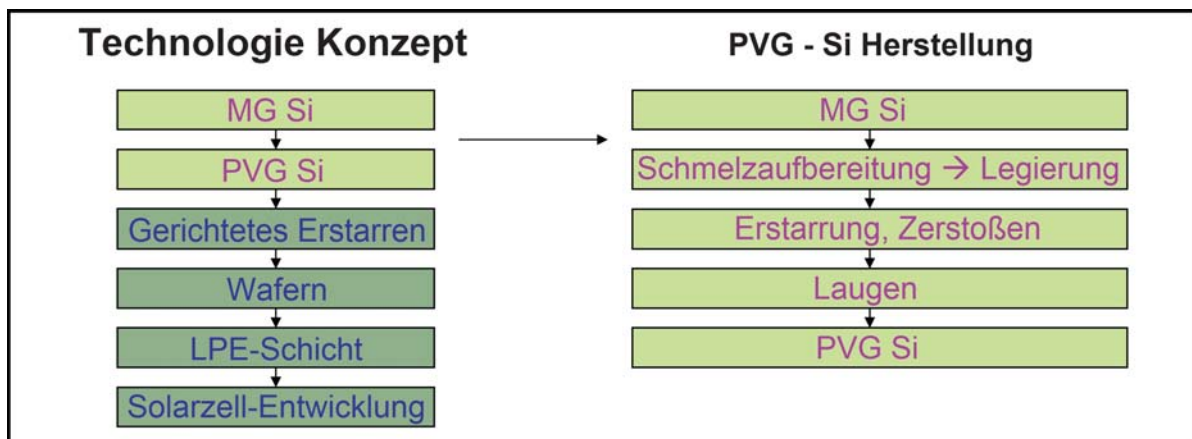


Abbildung 3.2: Technologie Konzept bezüglich der Herstellung von LPE-Dünnschicht-Solarzellen

²UMG war zunächst die übliche Abkürzung der Firma Elkem. UMG steht für Upgraded Metallurgical Grade. Um Verwechslungen auszuschließen wurde der hier behandelte Zweig des UMG-Siliziums zu PVG (Photo Voltaic Grade) umbenannt. Einem weiteren Zweig wurde der Name SoG (Solar Grade) gegeben. SoG bezeichnet metallurgisches Silizium welches soweit aufbereitet wurde, dass es direkt für die Solarzellenproduktion verwendet werden kann.

Die Reinheit dieses PVG-Siliziums entspricht eben nicht den Kriterien, welche an Solarsilizium gestellt werden, jedoch könnte PVG-Silizium sehr kostengünstig mit geringem Energiebedarf und nahezu in beliebiger Menge bereit gestellt werden. Der Clou ist in diesem Zusammenhang die Flüssigphasenepitaxie. Theoretisch ist es, mit Hilfe dieser Technik, möglich einen PVG-Wafer um $30\mu\text{m}$ auszudünnen um anschließend wieder $30\mu\text{m}$ Silizium aufwachsen zu lassen. Der Wafer besitzt zunächst eine p-Dotierung in der Größenordnung von $5 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$. Durch das Abschmelzen der Siliziumschicht in die Schmelze (hier zumeist Indium) lösen sich auch die zugehörigen Verunreinigungen in dieser. Aufgrund der um etwa 2-3 Größenordnungen höheren Löslichkeit (der Verunreinigungen) in Indium als im rekristallisierenden Silizium kann eine p-Dotierung der LPE-Schicht im Bereich von $5 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ erreicht werden. Dieser hochdotierte Wafer mitsamt seiner LPE-Schicht ähnelt einem dünnen Wafer mit Rückkontakt. PC1D Simulationen (Kapitel 6) zeigen, dass man theoretisch aus diesem „Sandwich-Wafer“, dem Waferäquivalent, eine Solarzelle mit einem Wirkungsgrad im Bereich von $\eta \approx 14\%$ fertigen kann.

4 Flüssigphasenepitaxie

Bei der Flüssigphasenepitaxie handelt es sich um eine Methode, bei der Halbleiterschichten aus der Schmelze auf festen Substraten abgeschieden werden. Bei Temperaturen, die deutlich unter dem Schmelzpunkt des abzuscheidenden Halbleiters liegen, findet dies statt. Der Halbleiter, z. B. Silizium, wird dabei in der Schmelze, z.B. flüssiges Indium, gelöst. Unter Bedingungen, die nahe dem Gleichgewichtszustand zwischen Lösung und Abscheidung liegen, erfolgt eine langsame und gleichmäßige Abscheidung des Halbleiterkristalls auf dem Substrat. Der Gleichgewichtszustand bzw. der Zustand der richtigen Übersättigung ist stark abhängig von der Temperatur sowie von der Konzentration des gelösten Halbleiters. Das Wachstum der LPE-Schicht aus der flüssigen Phase kann durch eine kontrollierte Abkühlung der Schmelze gesteuert werden. Es ist möglich, den Einbau von Verunreinigungen stark zu reduzieren. Eine Dotierung kann über die Zumischung geeigneter Dotiermittel zur Schmelze realisiert werden.

4.1 Historische Entwicklung

Bereits in den frühen 50er Jahren wurden die ersten Versuche unternommen aus der flüssigen Phase Silizium abzuscheiden (Watenberg [10], Kecke and Broder [11], Goss [12]). Damals wurde Silizium in vielen verschiedenen flüssigen Metallen, wie etwa Aluminium, Indium, Gallium, Silber und Zink gelöst. Durch Einbringung eines Kristallisationskeims und dem Abkühlen der Lösung konnte man durch Erzeugung einer Übersättigung einen Einkristall züchten. Die ersten epitaktischen Schichten aus Silizium wurden 1969 von D´Asaro [13] abgeschieden. Damals wurde die „sliding boat“-Technik (Gleittiegel-Technologie) verwendet.

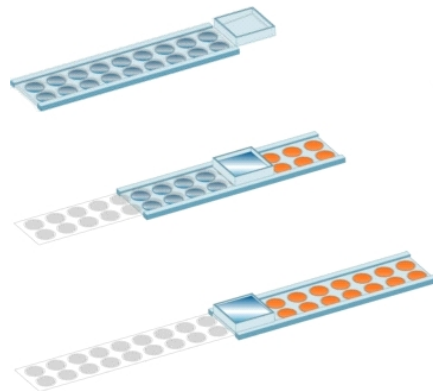


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der frühen LPE-Technik: sliding boat [14].

In Abbildung 4.1 ist eine moderne Form der Gleittiegel-Technologie gezeigt. Die Substrate befinden sich in einem Graphithalter. Der Tiegel, welcher das Lösungsmittel enthält, kann über die Proben gleiten. Es ist möglich, verschiedene Tiegel nacheinander über die Proben hinweggleiten zu lassen. Somit können mehrere Schichten übereinander abgeschieden werden. Bei dieser Variante ist es nicht vorgesehen, die Schmelze bzw. das Lösungsmittel durch Anlösen der Proben zu sättigen. Die Lösung muss auf andere Art und Weise (z.B. durch Hinzufügen von hochreinem Siliziumpulver) gesättigt werden.

D´Asaro gelang es damals mit Hilfe von Zinn- und Zinn-Blei-Schmelzen, die er mit hochreinem Silizium (200 Ωcm , n-typ) gesättigt hatte, n-typ-LPE-Schichten mit einem spezifischen Widerstand zwischen 0,2 und 20 Ωcm abzuscheiden. Sein primäres Ziel war die Minimierung der Grenzflächendefekte. Obwohl es gelang in der LPE-Schicht, eine Größenordnung geringere Defekte als im Substrat zu erreichen, wurden diese Arbeiten damals nicht weiter verfolgt.

Die Gleittiegel-Technologie hat jedoch viele Nachteile. So müssen z.B. die Reste der Schmelze auf den Wafern entfernt werden, und auch die Wafergröße ist limitiert. Das größte Problem ist jedoch, dass nach jeder Wachstums-Sequenz die Schmelze neu gesättigt werden muss.

1972 nutzte Kim [15] die „Vertical-dipping“-Methode, bei der die Proben vollständig in eine Schmelze eingetaucht werden (Abbildung 4.2). Er schied mit dieser Technik hochdotierte Silizium-Inseln zur Kontaktierung von Dioden ab. In erster Näherung ging man bei diesem Verfahren von einer „unendlichen Schmelze“ aus. Diese Technik sollte die oben genannten Probleme der Gleittiegel-Technologie eliminieren.



Abbildung 4.2: Schematische Darstellung der LPE-Technik nach der „Vertical-dipping“-Methode (von links nach rechts).

Im Jahre 1977 wurde die „Vertical-dipping“-Methode von Girault [16] zum ersten Mal für die Erzeugung von Silizium-Schichten für Solarzellen-Anwendungen eingesetzt.

Abschließend soll noch die „Tipping-Boat“-Methode (Kipptiegel-Technologie) erwähnt werden, welche bereits 1963 von Nelson [17] zur Erzeugung von GaAs Dioden verwendet wurde. Beim Erreichen der Wachstumstemperatur wird der Tiegel gekippt (siehe

Abbildung 4.3), so dass die Schmelze über das Substrat läuft. Nach dem Wachstumsprozess bei niedrigerer Temperatur wird der Tiegel zurückgekippt. Der große Vorteil dieser Methode ist, dass keine mechanische Durchführung erforderlich ist.



Abbildung 4.3: Schematische Darstellung der LPE-Technik nach der „Tipping-Boat“-Methode (von links nach rechts).

4.2 Theorie der Flüssigphasenepitaxie

Die theoretischen Grundlagen sollen nun mit Hilfe eines vereinfachten Modells veranschaulicht werden. Eine ausführliche theoretische Betrachtung würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen. Eine genauere Diskussion findet sich in der Dissertation von Peter [18], in Veröffentlichungen zum Kristallwachstum [19], [20], [21] und in der expliziten LPE-Veröffentlichung von E.A.D. White et al. [22]. Damit epitaktisches Wachstum stattfinden kann, muss zunächst einmal ein Überschuss von mindestens einem Element (z. B. Silizium) vorliegen. Dieser Überschuss kann bei der Flüssigphasenepitaxie durch Abkühlen einer gesättigten Schmelze realisiert werden.

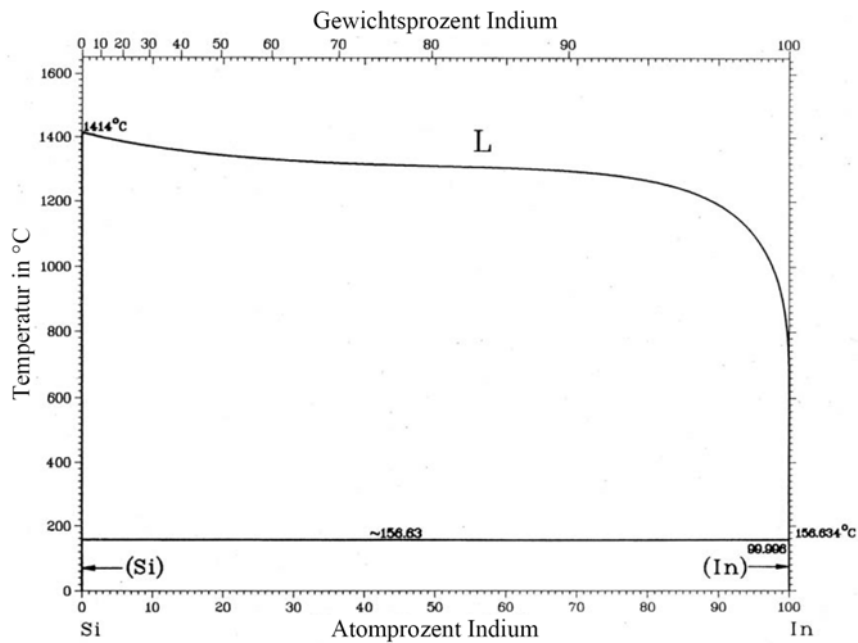


Abbildung 4.4: Phasendiagramm Indium/Silizium [23]

Aus dem Indium/Silizium-Phasendiagramm (Abbildung 4.4) lässt sich ableiten, dass die Löslichkeit von Silizium in Indium bei einer Temperatur von 920°C $1,3 \text{ At.}\%$ bzw. $0,32 \text{ Gew.}\%$ beträgt. Die Liquiduskurve besitzt bei dieser Temperatur eine Steigung von etwa $90\text{K}/\text{At.}\%$ bzw. $360\text{K}/\text{Gew.}\%$ [4].

Wird eine bei 920°C mit Silizium gesättigte Indium-Schmelze abgekühlt, so erhalten wir eine übersättigte Lösung. Die Siliziumatome stehen nun zur Verfügung. Durch Massentransport innerhalb der Schmelze bildet sich eine epitaktische Schicht. Im Wesentlichen lässt sich dies durch die drei folgenden Schritte beschreiben:

- Massentransport innerhalb der Schmelze
- Diffusion durch die Grenzschicht: den Übergang zwischen flüssiger und fester Phase
- Diffusion auf der Oberfläche

Da die Diffusion im Kristall im Vergleich zur Diffusion in der Schmelze nur eine untergeordnete Rolle spielt, soll sie an dieser Stelle vernachlässigt werden. Die Wachstumsrate der LPE-Schicht hängt von den drei genannten Faktoren ab, der langsamste Faktor gibt die Wachstumsgeschwindigkeit vor. Durch kontinuierliches Durchmischen der Schmelze (z.B. durch Rotation des Probenhalters) kann der Massentransport als limitierende Größe ausgeschlossen werden. Ebenso kann der Prozess der Oberflächendiffusion als limitierender Faktor ausgeschlossen werden. Dieser Prozess setzt sich aus folgenden drei Schritten zusammen: Adsorption auf der Kristalloberfläche, Diffusion auf der Oberfläche bis zu einer Stufe und Diffusion entlang dieser Stufe bis zu einem Platz im Gitter. Die Diffusion durch die Grenzschicht δ ergibt die Wachstumsgeschwindigkeit der LPE-Schicht.

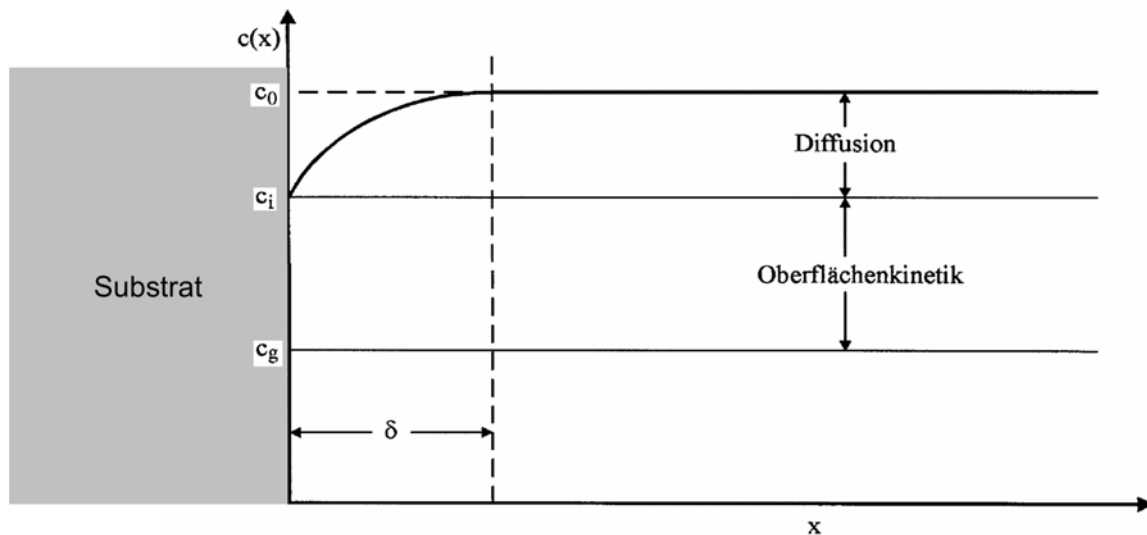


Abbildung 4.5: Illustration der treibenden Kräfte für Diffusion und Oberflächenkinetik verursacht durch den Löslichkeitskonzentrationsgradient [22]

In Abbildung 4.5 ist der Konzentrationsverlauf der Schmelze in Abhängigkeit von der Entfernung zur Grenzfläche eindimensional dargestellt [22]. Zunächst sei die Ausgangskonzentration c_0 . Durch Abkühlung ergibt sich die neue Gleichgewichtskonzentration c_g . Haben die Konzentration an der Oberfläche c_i und c_g den gleichen Wert, so ist die Wachstumsgeschwindigkeit allein durch die Diffusion in der Grenzschicht bestimmt¹. Die Diffusionsgleichung für das gegebene Problem im Eindimensionalen ist das verallgemeinerte 2. Fick'sche Gesetz:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + v \frac{\partial c}{\partial x} \quad (4.1)$$

Die Größe c steht für die Konzentration einer Atomspezies (z.B. Silizium) in der Schmelze (z.B. Indium). D bezeichnet die Diffusionskonstante, x die Entfernung zur Grenzfläche, t die Zeit und v steht für die Geschwindigkeit die aus der freien und erzwungenen Konvektion und der Wachstumsrate resultiert. Solange $D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \gg v \frac{\partial c}{\partial x}$ gilt, kann der Konvektions-Term $v \frac{\partial c}{\partial x}$ vernachlässigt werden. Somit ergibt sich:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (4.2)$$

Die Gleichungen 4.1 und 4.2 basieren auf der Annahme, dass sich die y -Achse des Koordinatensystems mit der Grenzfläche mitbewegt. Hierzu ist es notwendig, dass von einer in Größe und Planarität unveränderlichen Grenzschicht ausgegangen wird. Aus dem Löslichkeitskonzentrationsgradienten zwischen fester und flüssiger Phase, aus welchem der Antrieb zur Diffusion resultiert, kann man auf die Aufwachsrate $W(t)$ schließen [25]:

$$W(t) = \frac{D}{c_s} \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{fest/fluessig} \quad (4.3)$$

Die Variable c_s beschreibt die Konzentration des ehemals gelösten Elements in der gewachsenen LPE-Schicht. Durch Integration über t erhält man die Schichtdicke $d(t)$:

$$d(t) = \int_0^t W(t') dt' \quad (4.4)$$

Die obigen Gleichungen beschreiben den diffusionslimitierten Fall für eine „unendliche“ Lösung. Bisher wurde aber noch offen gelassen, auf welche Art und Weise es zur Übersättigung in der Lösung kommt. Dies bestimmt den Wachstumsmodus. Die drei wichtigsten Fälle sind:

- Wachstum aus der unterkühlten Schmelze
- Wachstum durch kontinuierliches Abkühlen
- Wachstum durch einen Temperaturgradienten

¹Benötigt der Einbau der Atome auf der Oberfläche jedoch eine gewisse Zeit so gilt $c_i \neq c_g$ und die Gesamtsituation ist komplizierter, man spricht von einem zweistufigen Prozess, siehe [24].

Auch wenn in dieser Arbeit der Temperaturgradient sowie das Aufwachsen aus einer unterkühlten Lösung bei den LPE-Experimenten nicht ganz unwichtig sind, so spielten sie insgesamt jedoch eher eine untergeordnete Rolle. Im Folgenden soll deshalb nur das Wachstum durch kontinuierliches Abkühlen näher erläutert werden. Theoretische Ausführungen zu den anderen zwei und weiteren Methoden finden sich bei Peter [18].

Durch kontinuierliches Abkühlen und entsprechendes LPE-Wachstum ändert sich der Wert von c_g kontinuierlich. Die Randbedingungen für eine lineare Temperaturrampe mit der Abkühlrate a lauten:

$$\begin{aligned} t=0, T = T_0, c = c_0 \text{ für } x > 0 \\ t>0, T = a \cdot t, c = c_0 - \frac{a \cdot t}{m} \text{ für } x = 0 \\ c = c_0 \text{ für } x \rightarrow \infty \end{aligned}$$

Solange durch eine Temperaturänderung eine Konzentrationsänderung verursacht wird hält das Wachstum an. Die Wachstumsrate ist proportional zu $t^{1/2}$. Für die Dicke der aufgewachsenen Schicht ergibt sich für angemessene Zeiten [26], [27]:

$$d(t) = \frac{4}{3} \frac{a}{m} \sqrt{\frac{D}{\pi}} t^{3/2} \quad (4.5)$$

Aufgrund der mit zunehmender Zeit anwachsenden LPE-Schichtdicke eignet sich diese Methode in gewissen Grenzen für das Wachstum von „dicken“ Schichten (Größenordnung $50\mu\text{m}$).

4.3 Heutige Verwendung

Flüssigphasenepitaxie wird heutzutage überwiegend für die Züchtung von Verbindungshalbleitern genutzt. Diese Technik ermöglicht die Erzeugung von sehr dünnen, gleichmäßigen und hochqualitativen Schichten. Eine häufige Anwendung für diese Methode ist das Wachstum von ternären und quarternären III-V-Verbindungen auf Substraten aus Galliumarsenid. Als Lösungsmittel dient in diesem Fall meistens Gallium. Ein weiteres Substrat ist z.B. Galliumphosphid. Als technisches Produkt sind vor allem Infrarot-Leuchtdioden (IRED) zu nennen. Auch grüne Leuchtdioden, basierend auf GaP Wafern, können inzwischen gefertigt werden.

5 Silizium Flüssigphasenepitaxie auf großflächigen Silizium Wafern

An der Universität Konstanz konnte in früheren Arbeiten [4] gezeigt werden, dass es mittels Silizium-Flüssigphasenepitaxie möglich ist, Dünnschichtsolarzellen, basierend auf kostengünstigen metallurgischen Silizium-Substraten mit einem Wirkungsgrad von 10 Prozent herzustellen (berechnetes Potential: $\eta = 14 \%$). Mit der ursprünglichen Anlage war es möglich, bis zu drei $5 \times 2,5 \text{ cm}^2$ große LPE-Schichten innerhalb von einem Durchlauf abzuschneiden. Um die Einsetzbarkeit dieser in der Optimierung befindlichen Technik im Rahmen von industriekompatiblen Herstellungsprozessen beurteilen zu können, wurde eine neue LPE-Apparatur entworfen und aufgebaut, welche Waferflächen bis zu 100 cm^2 als auch deutlich höhere Stückzahlen pro Durchlauf zulässt. Viele kristalline Dünnschichten wurden im neuen LPE-Forschungsreaktor der Universität Konstanz abgeschieden. Der Reaktor (geeignet für einen Durchsatz von bis zu 54 Wafern in einem Batch-Prozess) wurde fortwährend weiter entwickelt.

5.1 Die vertikale LPE-Anlage für großflächige Abscheidungen

Ausgangspunkt für die Entwicklung einer vertikalen LPE-Anlage für großflächige Abscheidungen war die horizontale LPE-Anlage mit ihrem geringen Durchsatz von Proben mit kleiner Fläche ($12,5 \text{ cm}^2$).

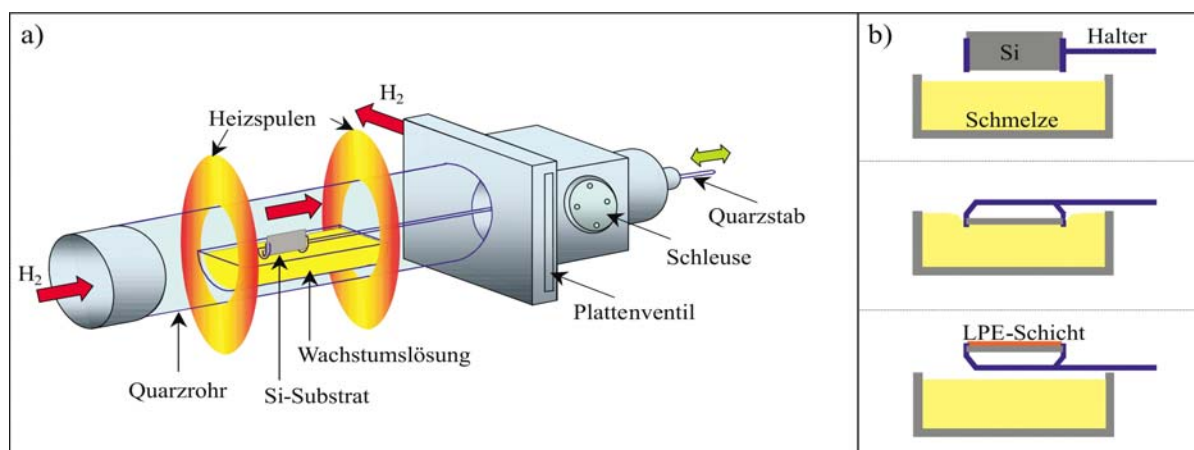


Abbildung 5.1: Horizontale LPE-Anlage, schematisch, aus [4]

Das Grundprinzip der von Peter [18] und später in modifizierter Form von Kopecek [4] verwendeten Anlage basiert auf dem horizontalen Einbringen eines Si-Substrats. Dieses wird an einem Quarzstab befestigt und kann auf einer lang ausgedehnten Oberfläche einer Wachstumslösung positioniert werden. Nur eine Seite des Substrates wird in diesem Fall beschichtet. Kopecek [4] gelang es zu einem späteren Zeitpunkt erfolgreich drei Wafer gleichzeitig in die Wachstumslösung zu tauchen und erfolgreich LPE-Schichten abzuschneiden. Er hatte die Wafer im Abstand von wenigen Millimetern horizontal mit einer speziell dafür gefertigten Quarzglashalterung in die Schmelze eingebracht. Es wurde überlegt dieses Verfahren in größerem Maßstab umzusetzen. Es entstand die Idee einer vertikalen LPE-Anlage.

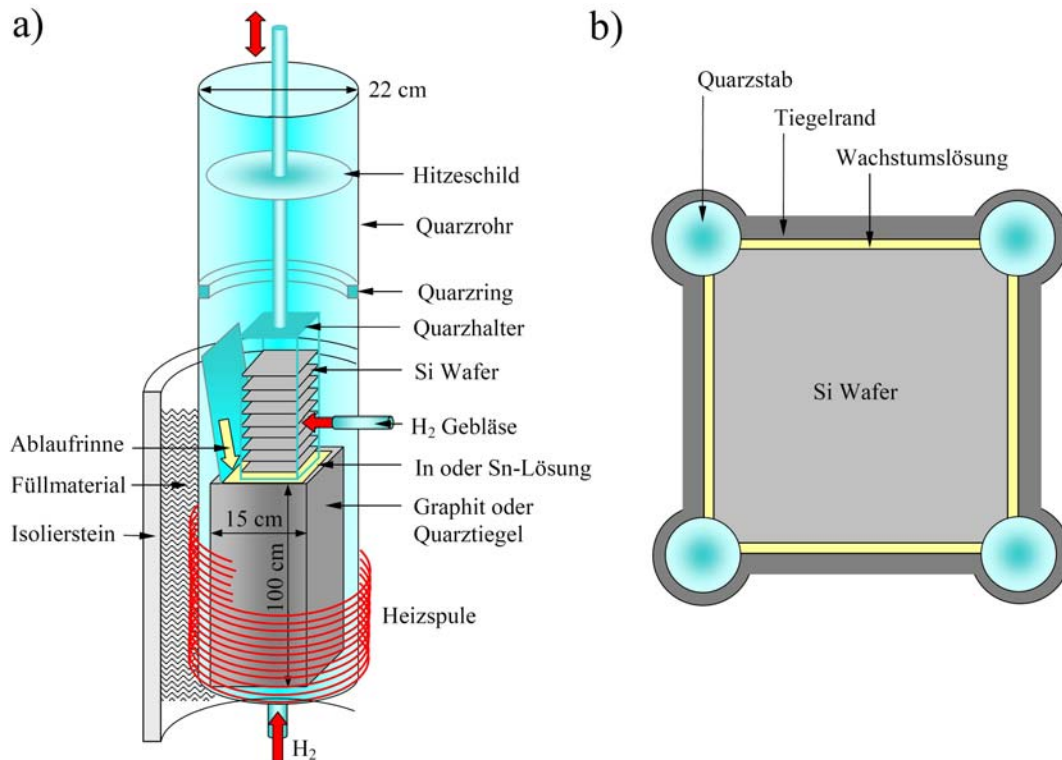


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung a) der vertikalen LPE-Prozess-Idee im großen Maßstab und b) einer möglichen Tiegel-Aufsicht, aus [4].

Die wesentlichen Bestandteile für diese Anlage, wie etwa Ofen, Prozessrohr oder Schleusensystem, wurden konstruiert und in ein adäquates Stahlgerüst integriert. Erste Versuche mit 100 cm^2 -Wafers, welche waagrecht in einer Indiumschmelze prozessiert wurden, zeigten große Probleme bezüglich des Entladens der Wafer. Große Mengen Indium wurden jeweils mit heraus-„geschöpft“. Konnte man in der horizontalen LPE-Anlage die Wafer beim Ausladen kippen und somit die Schmelze ablaufen lassen (siehe Abbildung 5.1), war dies in der vertikalen Anlage nicht mehr möglich. Es wurde beschlossen, mit einem einfachen senkrechten Tauchverfahren und senkrecht aufgestellten Wafers zu beginnen:

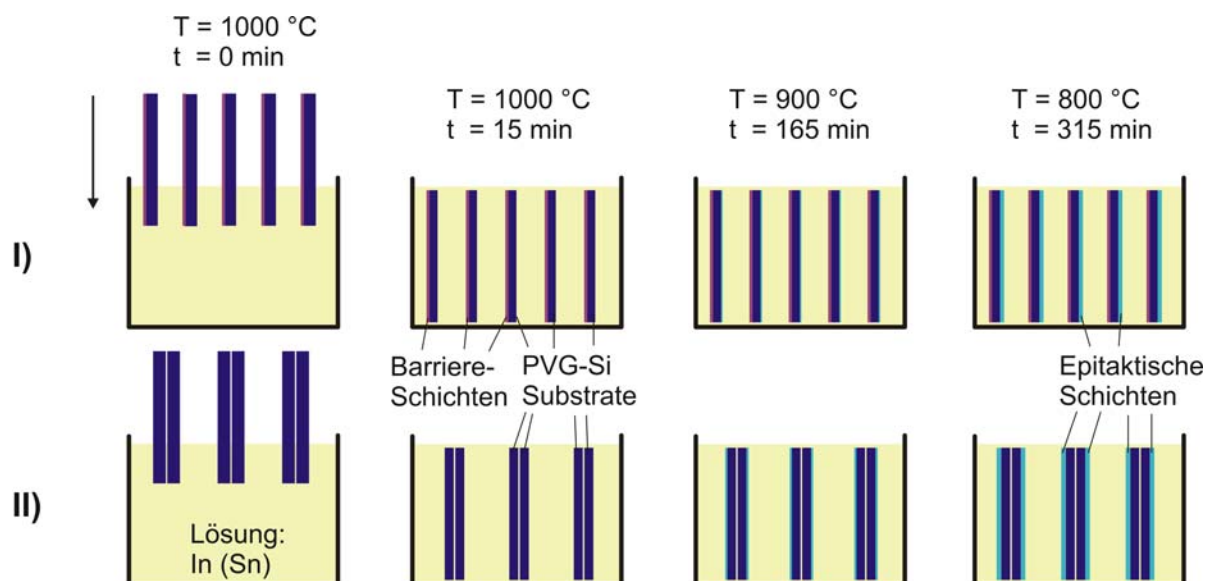


Abbildung 5.3: Prinzip der Silizium LPE zur Abscheidung von epitaktischen Schichten auf multikristallinen hoch dotierten Wafern aus aufbereitetem metallurgischem Silizium. I) einseitige Prozessierung durch Barrierschicht auf der Rückseite II) beidseitige Prozessierung auf zwei „Rückseite an Rückseite“ anliegenden Wafern

Eine etwa bei 800°C mit Silizium gesättigte Schmelze (zunächst Indium, später Zinn) wird auf 1000°C erhitzt und mit Wafern beladen. Etwa nach einer Viertelstunde ist die Schmelze wieder gesättigt (jetzt allerdings bei 1000°C), und die Wafer wurden ausgegüht. Beginnt man jetzt mit einer geeigneten Abkühlung, so wächst aus der übersättigten Lösung wiederum eine Silizium-Schicht auf die Wafer auf. Die Verunreinigungen lösen sich etwa um 2-3 Größenordnungen besser in der Schmelze als im zurück kristallisierenden Silizium (siehe Kapitel 6). Aus diesem Grund findet man anschließend eine durch Flüssigphasenepitaxie gereinigte Si-Schicht auf den Wafern. Da wir im oben gezeigten Schema mit einer bei 800°C gesättigten Schmelze sowohl starten als auch enden, wächst etwa die gleiche Schichtdicke wieder auf die Wafer auf, welche vorher in Lösung gegangen ist. Um diese Schichtdicke S abhängig vom Abstand a zwischen zwei Wafern einmal größenordnungsmäßig zu berechnen, werden folgende Annahmen gemacht:

- Es soll mit Schutzschicht, also zu einer Seite hin, abgeschieden werden.
- Die Schmelze befindet sich nur in der Nähe von Wafern und füllt keine ungenutzten Hohlräume aus.
- Wir gehen von einem Temperaturabfall von 1000°C auf 800°C aus. Dies entspricht $\sim 0,8$ Gew.% Si bei 1000°C und nahe 0 Gew.% Si bei 800°C (siehe Abbildung 4.4).
- Indium hat in diesem Temperaturbereich eine Dichte von ca. $6,4 \text{ g/cm}^3$ [28].

Es gilt:

$$S(a) \approx \frac{\Delta \text{Gew.}\% \text{In} \cdot m_{zw}}{\rho \cdot A_{wafer}} = \frac{\Delta \text{Gew.}\% \text{In} \cdot \rho \cdot V_{zw}}{\rho \cdot A_{wafer}} = \Delta \text{Gew.}\% \text{In} \cdot a$$

$\Delta \text{Gew.}\% \text{In}$: Gewichts%-Differenz von gelöstem Si in In zwischen 800°C und 1000°C

m_{zw} : Masse zwischen zwei Wafern

V_{zw} : Volumen zwischen zwei Wafern

A_{wafer} : Waferfläche

Das Zeichen \approx wurde gewählt, da der Abstand der Wafer während des Wachstumsprozesses minimal variiert. Setzt man die angenommene Differenz für $\Delta \text{Gew.}\% \text{In}$ von ca. 0,8 Gew.% in obere Formel ein, so vereinfacht sich das Ganze folgendermaßen:

$$S(a) \approx 0,008 \cdot a$$

Bei einem Abstand von 3-4 mm zwischen den Wafern, ergibt sich somit eine LPE-Schichtdicke von ca. 30 μm , wenn im Temperaturbereich 1000°C \rightarrow 800°C abgeschieden wird.

Zunächst wurden Quarzglasprobenhalter mit eben jenem Waferabstand für eine Waferfläche von 25 cm^2 konstruiert und realisiert:

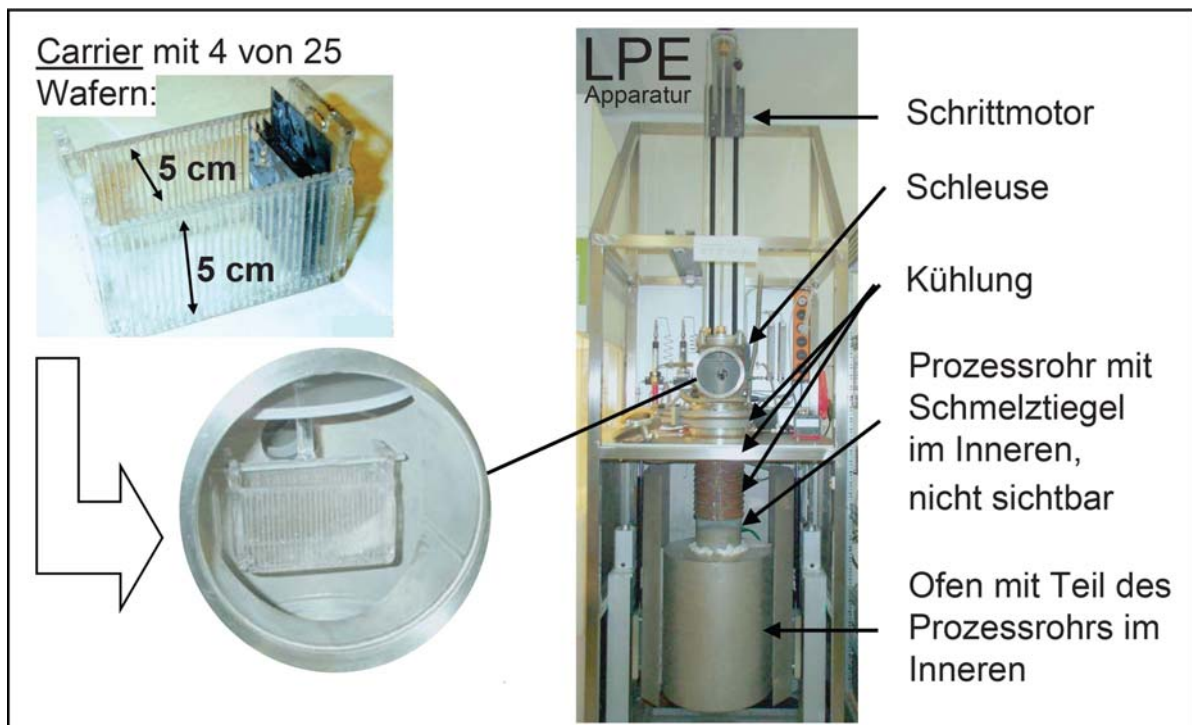


Abbildung 5.4: links: einer der ersten Probenhalter (noch aus Quarzglas), rechts: frühes Stadium der fertig gestellten neuen vertikalen LPE-Anlage

5.2 Erste vertikale LPE-Abscheidungen mit der neuen Anlage

Im Rahmen des BMBF-Projekts BarNet (Netzwerk für die Entwicklung von Barriere-schichten für Dünnschichtsolarzellen) wurden die ersten Experimente mit vertikal geladenen Wafern realisiert. Wie schon erwähnt, benötigt man die LPE-Schicht nur auf einer Seite des hochdotierten PVG-Wafers. Im Rahmen von BarNet wurde an der Universität Konstanz nach einer geeigneten Rückseiten-Schutzschicht für den LPE-Prozess gesucht. Nachdem TaN (TU-Dresden), TaO (TU-Dresden), SiO_x (Institut für Plasmaforschung: IPF, Stuttgart) und verschiedene weitere Beschichtungen auf ihre Barriere-tauglichkeit getestet wurden, stellte sich zunächst SiO_x als geeignetste Schicht bezüglich der Prozessresistenz heraus. Im nächsten Schritt wurde die erforderliche Schichtdicke für SiO_x -Wachstumsbarrieren bestimmt. Hierzu wurden fünf verschiedene Schichtdicken unter realen LPE-Prozessbedingungen über mehrere Stunden im Temperaturbereich bis 1000°C getestet. Auf der Vorderseite wurden LPE-Dünnschichten abgeschieden. Die Rückseitenbarriere hielt dem LPE-Prozess nur bei hohen Schichtdicken von knapp $2\mu\text{m}$ vollständig stand, wie nachfolgende Abbildung 5.5 verdeutlicht¹.

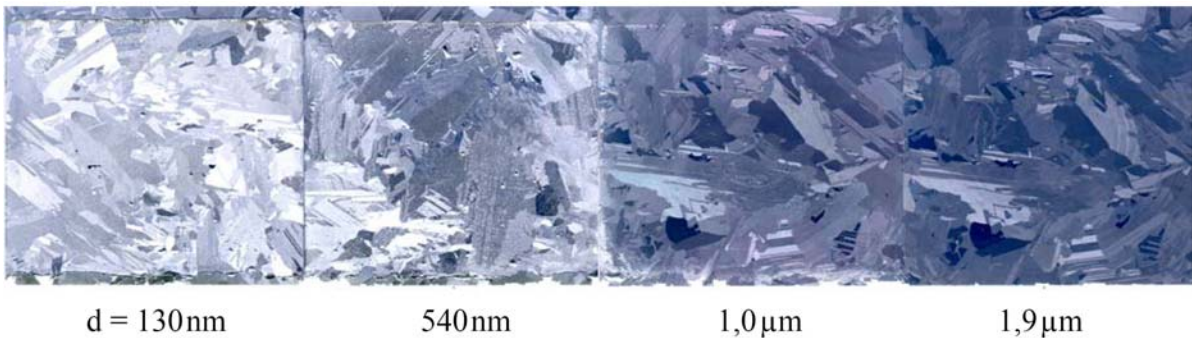


Abbildung 5.5: Rückseitenbarrieren mit Schichtdicken zwischen 130nm und $1,9\mu\text{m}$ nach dem LPE-Wachstum. Die dünneren Schichten sind teilweise mit Indium benetzt. Bei der dicksten Schicht von $1,9\mu\text{m}$ perlte das Indium vollständig ab.

Es wird festgehalten, dass sich mittels PECVD-Verfahren abgeschiedenes SiO_x als Wachstumsbarriere eignet, wenn es dick genug aufgetragen wird. Dies ist ein nicht selbstverständliches wichtiges Ergebnis, wenn bedacht wird, dass das SiO_x sowohl bei dem eingangs durchzuführenden HF-Dip (Reinigungsschritt bevor der Wafer in die LPE-Anlage eingebracht wird), als auch von teilweise ionisiertem Wasserstoff in der LPE-Anlage bei 1000°C angegriffen wird. Zu Demonstrationszwecken wurde vom IPF Stuttgart eine ausreichend dicke SiO_x auf einen Si-Wafer aufgebracht, bei dem die Beschriftung I P F ausgespart wurde. Somit ist auf der Fläche der Buchstaben eine Dünnschicht im Rahmen eines LPE-Experiments gewachsen:

¹Ein Wafer mit einer Beschichtung von 270nm SiO_x ist gebrochen und wird deshalb nicht gezeigt.



Abbildung 5.6: LPE-Schicht auf den nicht mit SiO_x bedeckten Stellen einer Waferrückseite. Es sind noch kleine Tröpfchen Indium zu erkennen, welche beim entladen auf der LPE-Schicht verblieben sind. Diese können mit Hilfe von Königswasser problemlos entfernt werden.

Im Rahmen der BarNet-Experimente stellte sich heraus, dass es mit einer Indiumschmelze und den verwendeten Probenhaltern möglich war, zwei Wafer in einen Schlitz zu laden, praktisch ohne dabei Indium zwischen die Wafer gelangen zu lassen. Auf diese Art und Weise ist es möglich, ohne Barrierschicht zu arbeiten und dennoch Wafer einseitig mit LPE-Schichten zu versehen. Tantal in das Experiment einzubringen schien bezüglich späterer LPE-Solarzellen von Anfang an mit einem Risiko behaftet. Die Schmelze wurde sicherheitshalber nach diesen Experimenten ausgetauscht. Aber auch SiO_x hätte aufgrund seines Sauerstoffgehalts ein mögliches Problempotential, wie später noch zu sehen ist.

Diese BarNet Versuche und weitere LPE-Experimente mit den frühen Quarzglasprobenhaltern für $A_{\text{wafer}}=25 \text{ cm}^2$ zeigten auf den ersten Blick geschlossene LPE Schichten (Mikroskop mit geringer Vergrößerung). Wie sich jedoch später herausstellen sollte, waren die Schichten mit sehr kleinen Löchern versehen und deshalb für die Solarzellenproduktion ungeeignet, da diese „Nadel“-Löcher für Kurzschlüsse in der Solarzelle sorgen können. Diese Löcher werden auch Pinholes genannt. Trotz dieser Probleme wurde das Hauptaugenmerk zunächst einmal auf die Konstruktion eines geeigneten Probenhaltersystems für eine große Anzahl von 100 cm^2 Wafern gelegt. Im Rahmen der ersten Experimente mit den Quarzprobenhaltern und Tiegeln aus Graphit (gefüllt mit Indium) zeigte sich schnell, dass Quarz mit Indium bei Temperaturen um die 1000°C reagiert. Wie schon zuvor bei der kleinen horizontalen LPE-Anlage tauchte hier wieder eine graue Schlacke auf. Vermutlich handelt es sich hierbei um Indiumoxid. Als Elemente stehen nur Si, O und In zur Verfügung. Ein Blick in das Chemiebuch von Holleman und Wiberg [29] bekräftigt diese Vermutung. Es ließ sich beobachten, wie sich diese Schlacke beim Eintauchen eines Quarzprobenhalters in eine Indiumschmelze bildete. Abbildung 5.7 zeigt ein Beispiel für diese graue Schlacke, festklebend an einem Quarz-Probenhalter für 25 cm^2 -Wafer.



Abbildung 5.7: Quarzprobenhalter für 25 cm^2 Wafer mit grauer Schlacke, vermutlich Indiumoxid.

5.3 Weiterentwicklung des Probenhaltersystems I

Nachdem es nun prinzipiell (wenn auch mit zum Teil noch ungelösten Problemen) möglich war, LPE Schichten mit dieser Anlage abzuschleifen, wurde eine Anforderungsliste für einen professionellen Probenhalter erstellt:

- Es müssen möglichst viele 100 cm^2 -Wafer geladen werden können.
- Der Probenhalter muss in die vorgegebenen Dimensionen des Schmelztiegels passen (\varnothing 143mm, h=120mm).
- Die Möglichkeit, zwei Wafer Rücken an Rücken in einen Schlitz zu laden, sollte gegeben sein, weil nur einseitige Prozessierung benötigt wird.
- Die Proportionen zwischen Schmelzenvolumen und Oberfläche der Wafer müssen in einen günstigen Verhältnis zueinander gewählt werden. Als vernünftiger Abstand zwischen den Wafern ergibt sich rechnerisch 3-4 mm, falls das Schmelzenvolumen komplett mit Wafern durchsetzt ist.
- Eine Temperaturbeständigkeit bis 1050°C ist notwendig, ohne dabei die Schmelze zu verunreinigen.

- Die Schmelze darf beim Entladen der Wafer **nicht** mit heraus geschöpft werden.
- Homogene Temperaturen sollten während des Prozesses möglich sein.
- Eine adäquate Abkühlrate von $\sim 0,5 - 1,0\text{K}/\text{min}$ ist erwünscht.
- Quarz scheint aufgrund des bereits beschriebenen Schlackenproblems ungeeignet.

Unter Berücksichtigung der geometrischen Anforderungen wurde zunächst ein Plexiglas Modell gebaut. Wenig später wurde dann ein Probenhalter aus speziellem Halbleitergraphit angefertigt. Durch diese Maßnahmen wurde auch eine neue Schleuse nötig.

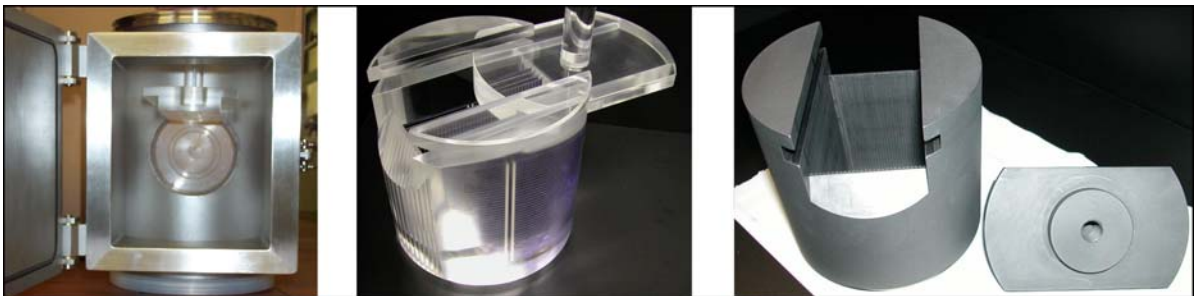


Abbildung 5.8: links: neue Schleuse (zum Vergleich siehe Abbildung 5.4), Mitte: Plexiglasmodell, rechts: erster Graphit-Halter für $10 \times 10 \text{ cm}^2$

Die ersten Experimente mit dem neuen Graphitprobenhalter für 100 cm^2 Wafer wurden durchgeführt. Temperaturinhomogenitäten während des Prozesses und daraus folgende Dickeninhomogenitäten in der LPE Schicht auf den Wafern, wurden beobachtet. Es ergaben sich sichtbare Muster:



Abbildung 5.9: Inhomogenitäten auf PVG Wafern mit LPE Schicht nach Prozessierung

In der Folgezeit wurde so lange an den Parametern bezüglich der Temperatur gearbeitet, bis man nahezu homogene Bedingungen erreichte. Als ideal stellte sich eine Abstufung der drei Heizzonen heraus, bei der die unterste konsequent auf einer 50K niedrigeren Temperatur gehalten wurde, als die anderen beiden Zonen. Als geeignete Abkühlrampe zeigte sich ein Wert um 1K/min. Je nach Temperaturbereich wurde dieser Wert korrigiert, um immer in etwa gleiche Wachstumsraten generieren zu können. Das Arbeiten unter homogenen Bedingungen gelang, doch stellte sich schnell ein gravierendes Problem heraus. Der erste Solarzellen-Run (Run 968, interne Nummerierung UKN) der mit LPE-Schichten auf PVG-Wafern durchgeführt wurde, führte zu enttäuschenden Ergebnissen mit Wirkungsgraden von $\eta < 1\%$ auf einer Zellfläche von 25 cm^2 (Die Waferäquivalente wurden aus der Mitte der zur Verfügung stehenden Fläche gesägt um Randeffekte zu vermeiden). Schnell wurde klar, dass kleine Löcher, Pinholes, für Kurzschlüsse sorgten und den Wirkungsgrad massiv beeinträchtigten. Von Solarzellen eines späteren Solarzellen-Runs (Run 1054, interne Nummerierung UKN) gibt es mikroskopische Aufnahmen, welche das Pinhole-Problem sehr gut veranschaulichen:

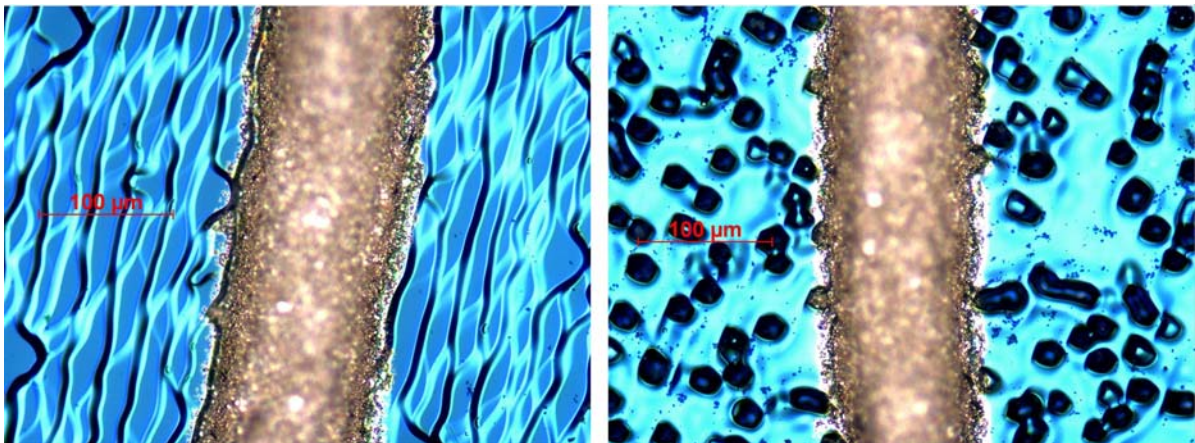


Abbildung 5.10: Mikroskopbilder zugehörig zu Run 1054 (Feb. 2004), links: gewünschte LPE-Schicht, rechts: mit Pinhole-Problem ($\varnothing \approx 25 \mu\text{m}$)

Es war zunächst nicht klar, wie diese Löcher in der LPE-Schicht entstanden sein konnten. Da durch die Drehung² des Graphitprobenhalters im Graphittiegel Graphitstaub entstand, der sich auch auf der Oberfläche der Schmelze zeigte, wurde die Größe dieser Partikel analysiert. Es zeigte sich, dass diese Partikel in der gleichen Größenordnung der Löcher in der LPE-Schicht waren. Fortan wurde die Schmelzenoberfläche zunächst vor jedem Experiment gereinigt. Allerdings zeigte sich schnell ein anderes Phänomen:

²Verbesserung der Temperatur-Homogenität

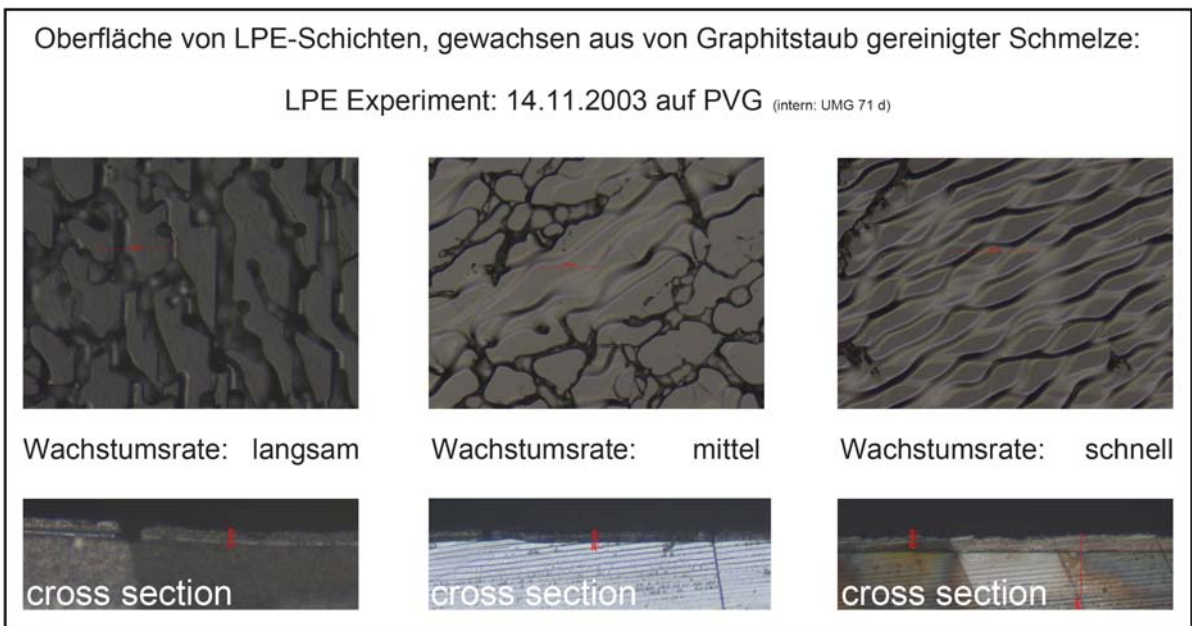


Abbildung 5.11: Mikroskopaufnahmen von Aufsichten auf LPE-Schichten und zugehörige Profilaufnahmen (cross section). Die LPE-Schichten haben eine Dicke von ca. $20 \mu\text{m}$. Die Ausschnitte der Aufsichten haben eine Fläche von ca. $0,2 \text{ mm}^2$. Die Wachstumsgeschwindigkeit wurde über die Menge an Indium zwischen zwei Wafern, also den Abstand, variiert.

Durch die Variation der Waferabstände von ~ 4 , ~ 6 und $\sim 8 \text{ mm}$ in ein und demselben LPE-Experiment wurde erreicht, dass mit zunehmendem Abstand mehr Silizium zum Aufwachsen in gleichen Zeitintervallen zur Verfügung steht. Offensichtlich führt dies zu besseren Wachstumsbedingungen bzw. zu einer LPE-Schicht mit weniger Löchern. Dies ist eine wichtige Beobachtung; dennoch galt es zunächst andere grundlegende Probleme zu lösen.

5.4 Weiterentwicklung des Probenhaltersystems II

Um das Risiko weiterer negativer Auswirkungen auf die LPE-Experimente durch Graphitstaub auszuschließen, wurden Probenhalter (mit zugehörigem Haltebügel) und entsprechende Tiegel aus abriebfestem pyrolytischen Graphit bei einem Graphitspezialisten in Auftrag gegeben. Ein weiterer wichtiger Vorteil dieses speziell behandelten Graphits ist die außerordentliche Oberflächendichte. Es war nun möglich, den Probenhalter für die Beladung der Wafer aus der LPE-Schleuse zu entnehmen, ohne dass dieser Luftfeuchtigkeit ($\rightarrow \text{InO}$) aufsaugte. Aufgrund der temperaturabhängigen Dichte von Indium sank der Indium-Spiegel mit sinkender Temperatur während der LPE-Experimente. Die Wafer sollten aber zu jeder Zeit während des Wachstums-Prozesses mit Schmelze bedeckt sein. Dieser Problematik wurde im Rahmen der Weiterentwicklung des Probenhalters mit Reservoirs im Haltebügel begegnet (siehe Abbildung 5.12 unten).

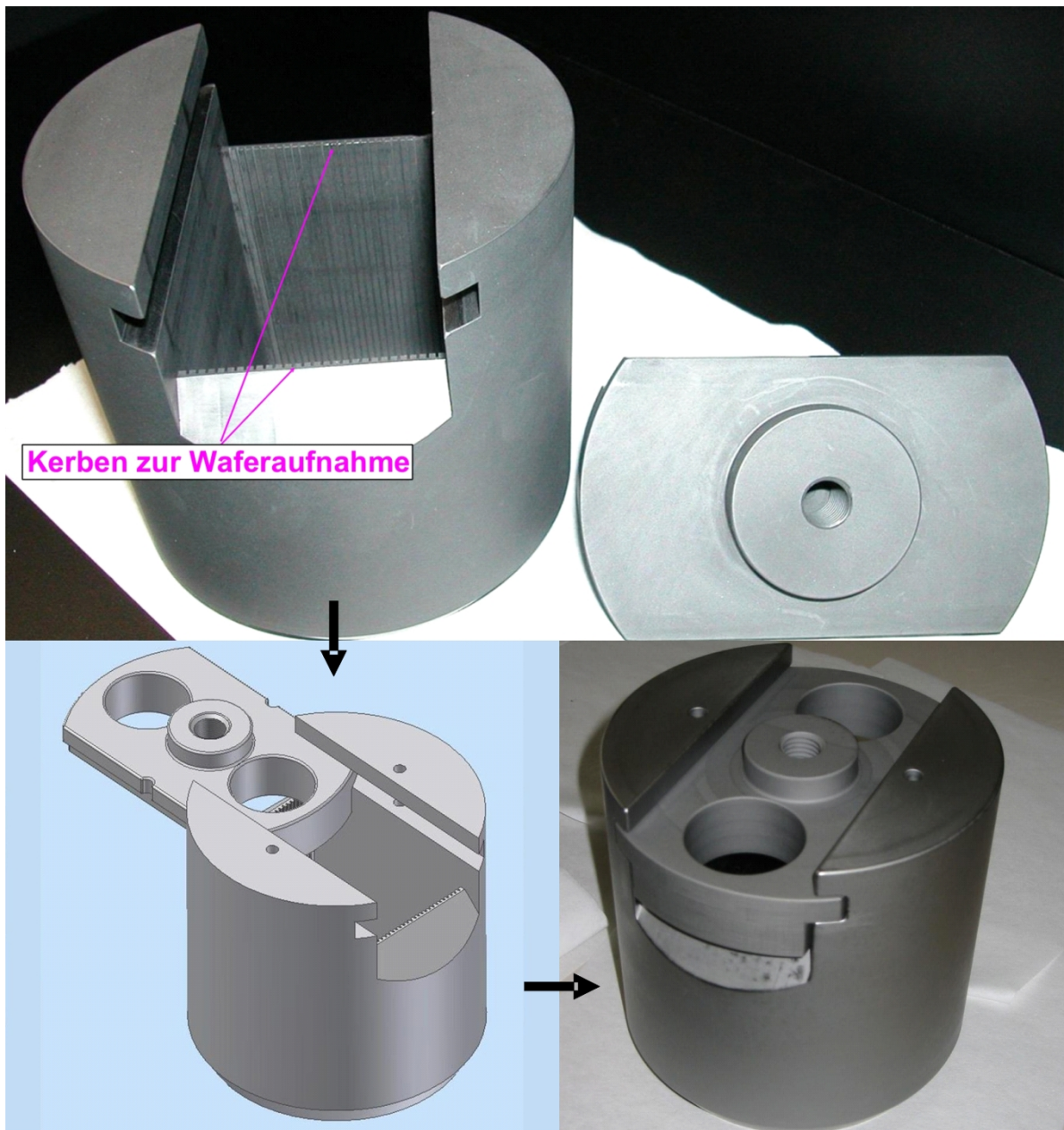
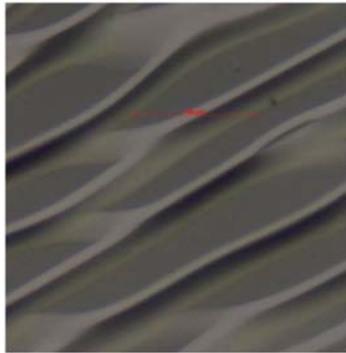


Abbildung 5.12: Drei Entwicklungsstadien eines speziell entwickelten Probenhalters aus Halbleiter-Graphit, der in einen zylindrischen Tiegel passt und bis zu 54 quadratische 100cm^2 -Wafer aufnimmt. (Oben: erster Graphit Probenhalter; links unten: Computergraphik der Weiterentwicklung; rechts unten: Realisation des pyrolytischen Graphit-PHs mit Indium-Reservoirs)

Als Prozessgas wurde eine Mischung aus Argon und Wasserstoff verwendet. Im Rahmen der Weiterentwicklung wurde ein neuer Argon-Filter angeschafft und eingebaut. Nun konnten zuverlässig einige mm^2 löcherfreie LPE-Schichten mit dieser neuen vertikalen Anlage abgeschieden werden:

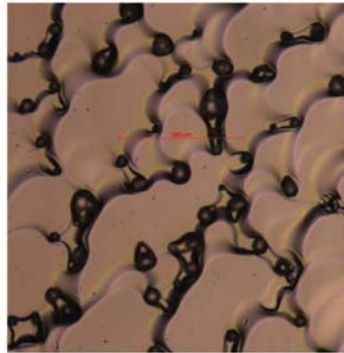
Mikroskopaufnahmen (Aufsichten):

„ideale“ LPE- Schicht



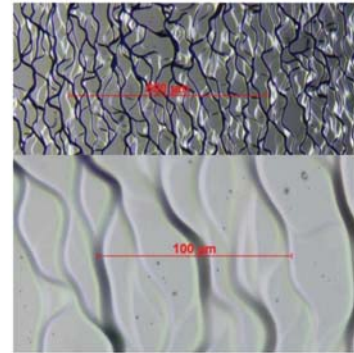
Frühere Oberfläche einer LPE-Schicht auf UMG, realisiert mit kleiner horiz. LPE-Anlage für **2,5 x 5 cm²**, Quarz-PH **keine Pinholes**

typische LPE Schicht 10/2003



Oberfläche einer LPE-Schicht auf PVG, 7.10.2003, gewachsen mit dem neuen LPE Reaktor für **10 x 10 cm²** Wafer, Graphit PH, **Pinholes**

LPE- Schicht 20.02.2004



Oberfläche einer LPE-Schicht auf PVG, gewachsen mit dem neuen LPE Reaktor für **10 x 10 cm²** Wafer, Graphit PH, **einige mm² ohne Pinholes**

Abbildung 5.13: Entwicklung des Pinholeproblems

Zu diesen neuen löcherfreien LPE-Flächen gibt es ECV-Untersuchungen, welche die Dotierprofile dieser Schichten zeigen (siehe Kapitel 6). Nur wenig später (nachdem kleine Flächen ohne Löcher auf PVG-Wafern gewachsen werden konnten) gelang es im Mai 2005 auf normalen multikristallinen Wafern, welche zu Testzwecken mitprozessiert wurden, fast ganzflächig löcherfrei abzuscheiden:

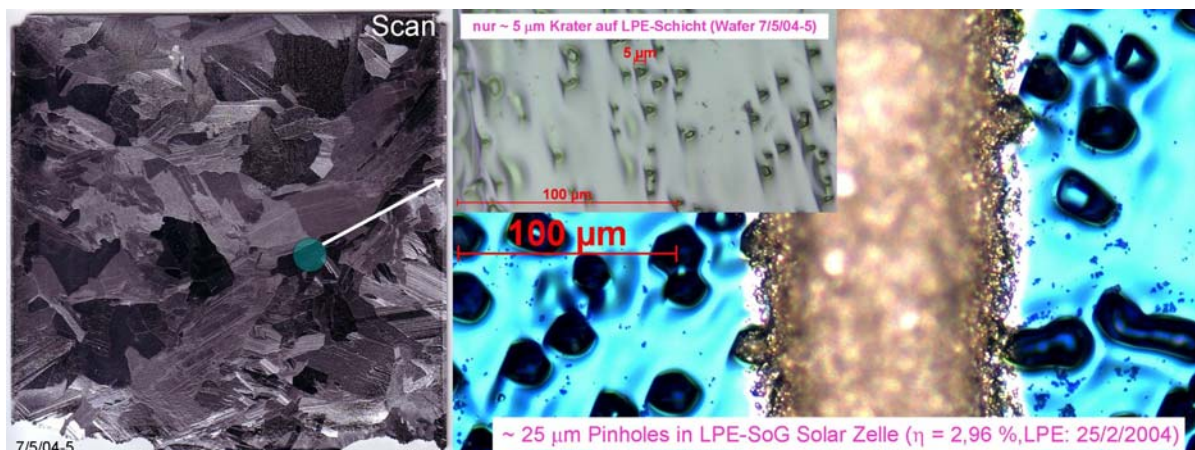


Abbildung 5.14: links: mitprozessierter kommerzieller multikristalliner Silizium-Wafer ($\sim 0,5-1 \Omega\text{cm}$), der mit Hilfe von Kühlkurvenvariationen nahezu Pinhole-frei realisiert wurde; rechts: Ausschnitt-Vergrößerung des linken Wafers, im Vergleich dazu eine Aufnahme einer LPE-Solarzelle (vergleiche Abbildung 5.10) mit den typischen Pinholes (gleicher Maßstab)

Inzwischen hatte Leinss im Rahmen seiner Tätigkeit als wissenschaftliche Hilfskraft für die LPE-Anlage eine Software geschrieben, mit welcher semiautomatisches und reproduzierbares Experimentieren möglich wurde. Zu dieser Zeit wurde bereits mit Kühlkurvenvariationen experimentiert:

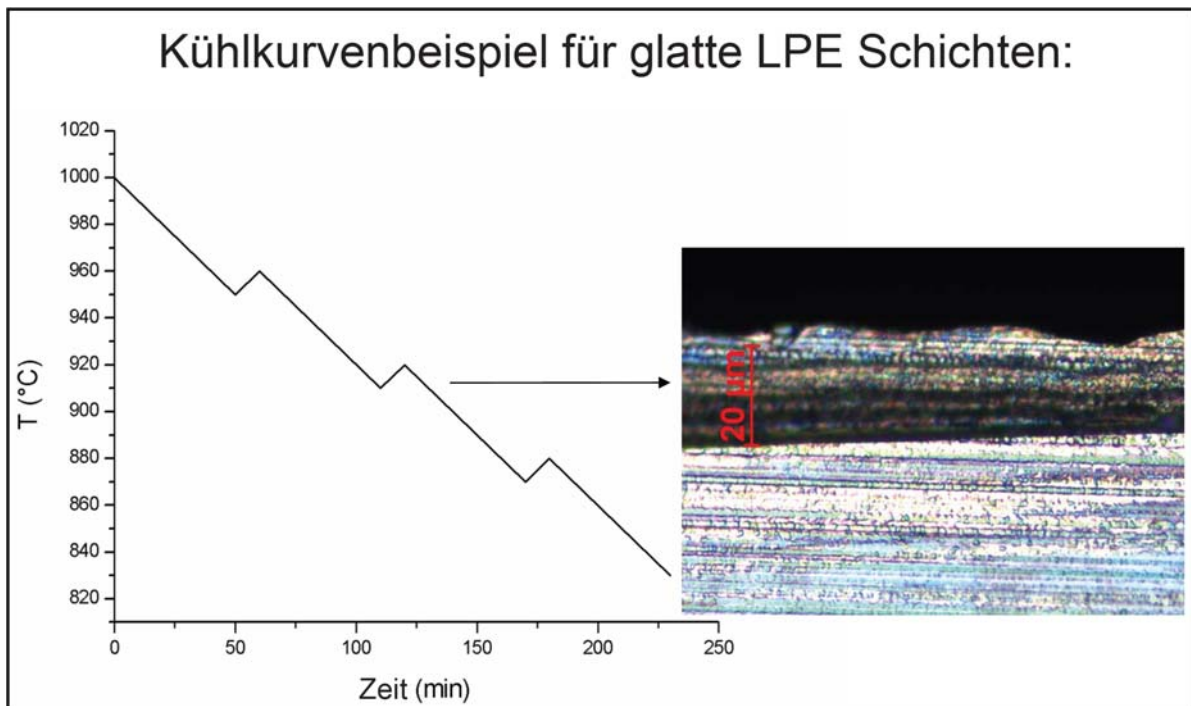


Abbildung 5.15: Kühlkurvenvariation des LPE-Prozesses mit zugehöriger mehrfach-LPE-Schicht; die dritte Teilrampe ergibt die dritte Teilschicht (Pfeil)

Wie in Abbildung 5.15 zu sehen ist, führt diese Kühlkurvenvariation zu sichtbaren Mehrfach-LPE-Schichten. Wie bereits in Abbildung 5.14 zu erkennen ist, sind die entstehenden Vertiefungen nur noch ein Bruchteil so groß und tief, wie die ehemaligen Pinholes. Man kann sich vorstellen, dass sich die Löcher durch das abwechselnde Abschmelzen und Aufwachsen der Mehrfach-LPE-Schicht immer wieder versetzt bilden. Im Endeffekt entsteht so eine löcherfreie LPE-Schicht, deren oberstes Viertel noch von kleinen Vertiefungen überzogen ist. Auf PVG-Silizium konnte eine solche Schicht nicht ganzflächig realisiert werden, obwohl der Fe-Gehalt [30] im PVG nach Messungen und Berechnungen des Projektpartners SINTEF (siehe Kapitel 6) dieses Wachstum nicht verhindern dürfte. Schließlich wurde noch eine weitere Prozessvariation eingeführt, welche ebenfalls auf kleinen Flächen zu guten Ergebnissen führte (siehe Abbildung 5.16).

5.5 Prozesstechnologie

Da das Pinholeproblem noch nicht abschließend und die Realisierung großflächiger löcherfreier LPE-Schichten auf hochdotiertem multikristallinen PVG-Silizium noch nicht möglich war, wurde beschlossen, die experimentelle Herausforderung zu vereinfachen.

Meltback/Übersättigungs- Prinzip:

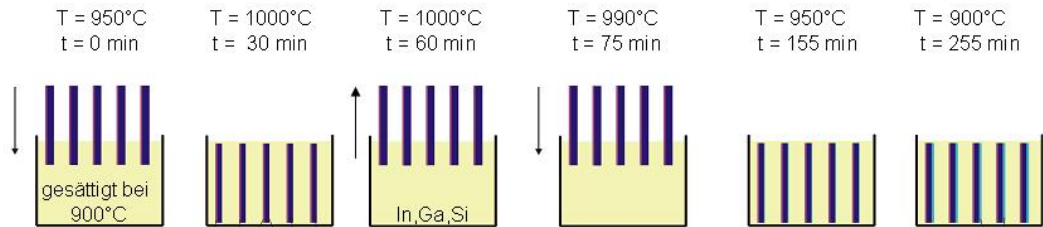


Abbildung 5.16: Schematische Darstellung einer LPE-Prozess-Variation; da eine angemessene Übersättigung für ein erfolgreiches Aufwachsen der LPE-Schicht während des gesamten Wachstumsprozesses erforderlich ist, wurde bei dieser Variation zwischenzeitlich mit einer hohen Übersättigung gearbeitet.

Von nun an sollten erst einmal hochdotierte ($\sim 0,02 \Omega\text{cm}$) CZ-Wafer eingesetzt werden. Einkristalline, hochdotierte CZ-Wafer, welche mit 4-5 Temperaturvariationen im LPE-Prozess mit einer LPE-Schicht versehen wurden, erreichten (nach dem die beste Fläche (25 cm^2) herausgesägt und zur Solarzelle prozessiert wurde) Wirkungsgrade bis zu $\eta \simeq 11,8 \%$ (siehe Kapitel 6). Solarzellen, die direkt aus hochdotiertem UMG-Silizium produziert worden waren, erreichten einen Wirkungsgrad von $\eta \simeq 1\%$ [4]. Inzwischen war also durchaus etwas erreicht worden. Lediglich die Solarzellenparameter wie Füllfaktor, offene Klemmspannung und Kurzschlußstromdichte waren noch unbefriedigend. Das erklärte Ziel, die gesamte Waferfläche nutzen zu können konnte nicht erreicht werden. Bisher waren 75% der Fläche unbrauchbar. Das wesentliche Problem blieben die Pinholes. Eine Elektronenmikroskop-Aufnahme des CNRS Thiais zeigt das Problem in aller Klarheit:

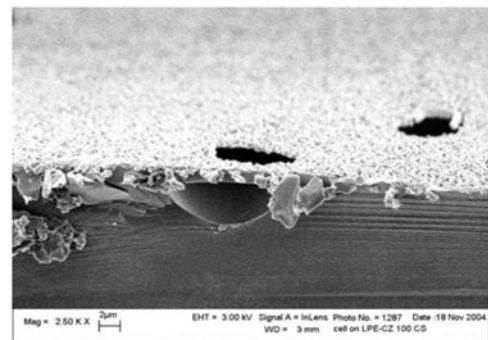
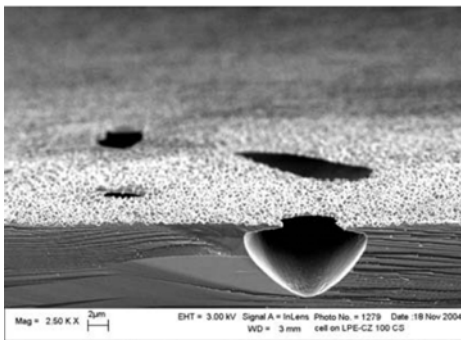


Abbildung 5.17: Elektronenmikroskopische Aufnahmen (CNRS Thiais) von Pinholes. Es zeigt sich: wenn erst einmal eine Stelle auf dem Wafer ein Aufwachsen von Silizium verhindert, wächst diese Stelle auch später nicht mehr zu.

Bildet sich beim Einbringen der Wafer in den Prozess eine Störstelle, wie z.B. eine kleine Oxidinsel, so kann dieses Oxid während des Meltbackverfahrens³ erhalten bleiben. Es wandert mit der zurückschmelzenden Schicht mit. Beim anschließenden epitaktischen Wachstum wird aus dieser Stelle ein Pinhole (siehe Abbildung 5.17). Aus diesen Gründen wurde der gesamte Prozess noch einmal überprüft:

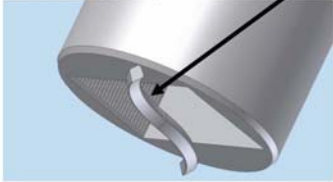
Problem	Lösung
1. Verwendung von Quarzglas + Indium (Quarz löst sich teilweise → InO Problem)	Halbleitergraphit bester Qualität
2. Halbleitergraphit hat Verunreinigungsspuren	Ausbacken in HCl Atmosphäre durch Graphit Spezialisten
3. Oxidbildung während des Ladeprozesses	1 h ausbacken in H Atmosphäre
4. H Atmosphäre war nicht gut genug	neuer Palladiumfilter + evakuierbares Prozessrohr
5. immer noch InO auf Schmelzenoberfläche	Verdrängung durch Rührer 
6. gasdurchlässiger Teflonschlauch	gewellter Edelstahlschlauch
7. ...	

Abbildung 5.18: Überprüfung der Prozess-Parameter und entsprechende Lösungen

Die gesamte Prozesstechnologie⁴ wurde verbessert. Das Pinhole-Problem war jedoch immer noch nicht gelöst. Nach ausführlichen Gesprächen mit LPE-Experten (die teilweise bis zu 25 Jahre Erfahrung auf diesem Gebiet gesammelt hatten) sowie ausführlichem Literaturstudium, gab es nur noch eine Erklärung: Während des Einschleuseprozesses der Wafer in die Schmelze musste sich Indiumoxid oder durch Indium katalytisch induziertes SiO_2 auf den Wafern bilden, welches dafür sorgt, dass auf diesen Stellen später im LPE-Prozess Pinholes entstehen. Es galt also zu verhindern, dass vor dem Eintauchen Indiumdampf auf die Waferoberfläche gelangt. Dazu wurde ein Probenhalter mit schrägen Schlitten (siehe Abbildung 5.19) realisiert. Ein bereits vorhandener Probenhalter wurde durch die mechanischen Werkstätten der Universität Konstanz umgearbeitet. Weiterhin konnte die Schmelze beim Entladen ablaufen. So konnte, bis auf den untersten Wafer, kein Indiumdampf mehr direkt auf die Waferoberfläche gelangen.

³Meltback steht für das Abschmelzen der Wafer, bevor der Wachstumsprozess beginnt.

⁴Der in oberer Abbildung gezeigte Rührer wurde an einem der vorhandenen Graphitprobenhalter befestigt. Vor dem Eintauchen des Probenhalters ermöglicht dieser Rührer eine Reinigung der Schmelzenoberfläche.



Abbildung 5.19: Idee, Realisierung des schrägen Probenhalters durch die mechanischen Werstätten der Universität Konstanz, Ergebnis

Um wirklich alle Verunreinigungen im Graphit zu beseitigen, wurde dieser Probenhalter vor Inbetriebnahme bei 2500°C in HCl -Atmosphäre ausgebacken. Aufgrund der während des Prozesses festwachsenden Proben (siehe Kapitel 5.6) wurde die Arbeit mit diesem Probenhalter bald wieder eingestellt. Für den mit dem Rührer versehenen Probenhalter ergab sich eine neue Verwendungsmöglichkeit. Um eine Indiumbelegung auf den Wafern durch Verdampfen der Schmelze auf den Wafern zu verhindern, wurde ein zusätzlicher Wafer zwischen die vertikalen Wafer und den Rührer geklemmt. LPE-Schichten aus diesen Experimenten wiesen eine reduzierte Zahl von Pinholes auf, und es gelang eine LPE-Solarzelle, basierend auf einem $0,1 \Omega\text{cm}$ PVG-Wafer, mit einem Wirkungsgrad von $\eta = 8,5\%$ zu realisieren (siehe Kapitel 6).



Abbildung 5.20: horizontaler Wafer zwischen Rührer und vertikalen Wafern zur Verhinderung einer Indiumbedampfung der übrigen Wafer

5.6 Das hochwertige Waferäquivalent

Nachdem der Probenhalter mit den schrägen Schlitten in Betrieb genommen werden konnte, gelang es tatsächlich, ein erstes Waferäquivalent, welches diesen Namen verdient hatte, zu erzeugen. Ein Bruchstück von mehreren cm^2 hochdotiertem CZ mit einer LPE-Schicht zeigte bei elektrochemischer Texturierung beim CNRS Thiais das gleiche Verhalten wie ein kommerzieller $0,5\text{-}1 \Omega\text{cm}$ Wafer. Leider gingen praktisch alle mit dem Schrägschlitz-Probenhalter prozessierten Wafer beim Ausladen zu Bruch. Die sich kreuzenden Schlitzte, welche sich aus der Umarbeitung eines vorhandenen Probenhalters ergaben (Abbildung 5.21) sorgten für das „Festwachsen“ der Wafer während des LPE-Prozesses. Diesem Problem ist durch eine komplette Neugestaltung eines schrägen Probenhalters aus Halbleiter-Graphit beizukommen. Aufgrund des fortgeschrittenen Stadiums des TREASURE⁵-Projekt war dies nicht mehr möglich.

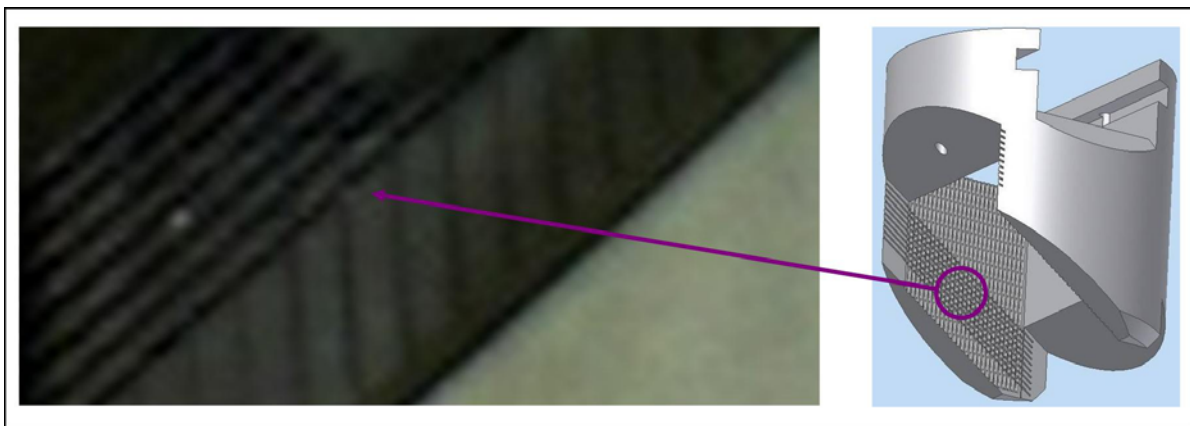


Abbildung 5.21: Problem: sich kreuzende Schlitzte, welche für ein „Festwachsen“ der Wafer während des Wachstums der LPE-Schicht sorgen

Im Rahmen dieses Projekts, hatte das CNRS Thiais die Aufgabe, die Waferäquivalente elektrochemisch zu texturieren. Um eine erfolgreiche Texturierung zu bewerkstelligen, ist eine p-Dotierung der Wafer erforderlich, welche einem spezifischen Widerstand von ca. $0,2\text{-}1 \Omega\text{cm}$ entspricht. Mit Hilfe dieses Texturverfahrens lässt sich die Reflexion der Oberfläche auf etwa 10% reduzieren [31]. Bei den allermeisten der großflächigen LPE-Proben funktionierte diese elektrochemische Texturierung nur unzureichend. In Abbildung 5.22 ist eine Elektronenmikroskopaufnahme einer typischen LPE-Schicht mit Pinholes gezeigt:

⁵EU-Forschungsprojekt, eine eingehende Beschreibung findet sich in Kapitel 6

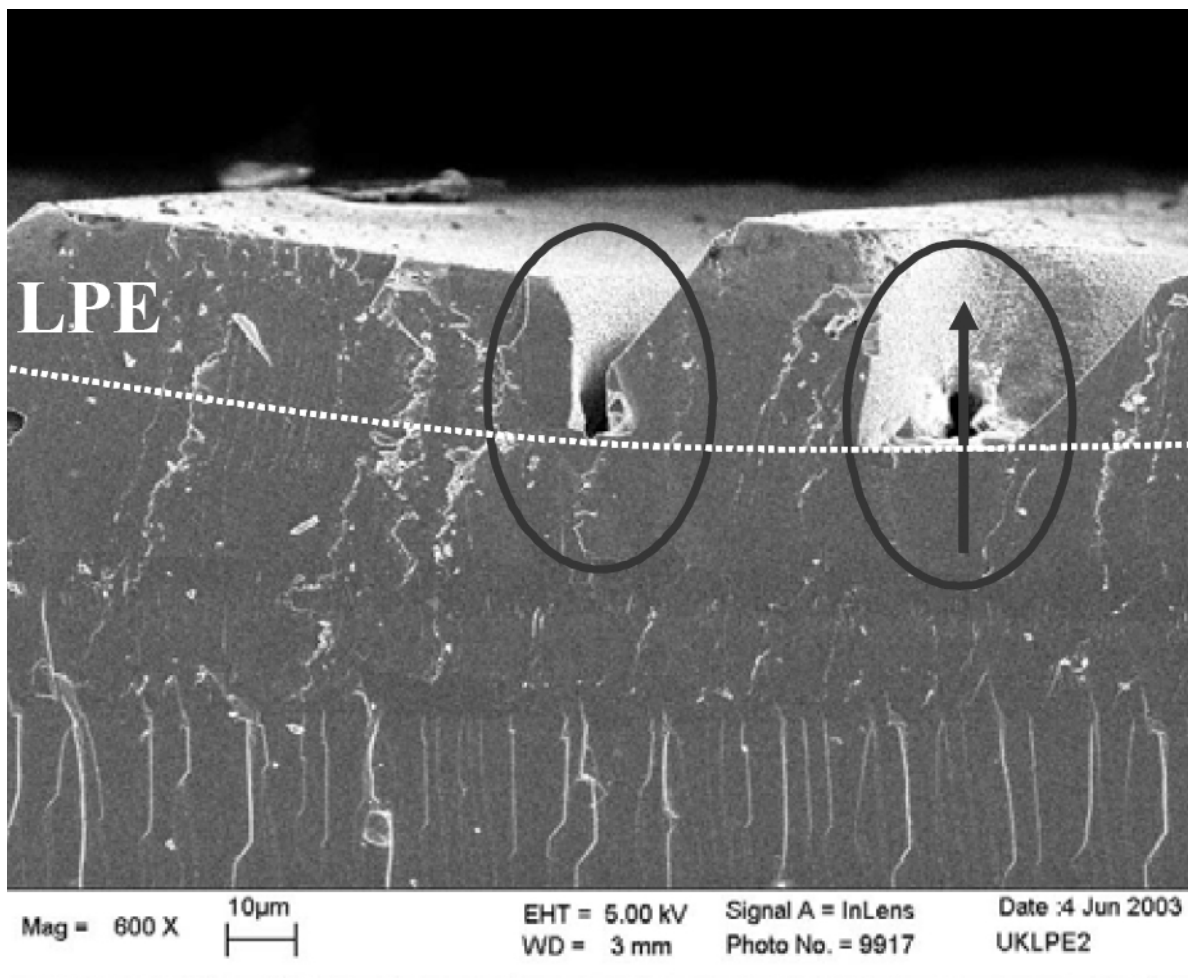


Abbildung 5.22: SEM-Querschnittsbild (CNRS Thiais) einer texturierten LPE-Schicht, welches zwei Pinholes aufweist (markiert durch schwarze Kreise). Der schwarze Pfeil zeigt einen alternativen Weg für den Strom auf, welcher eigentlich für die elektrochemische Texturierung sorgen soll. Die Grenze zwischen LPE-Schicht und Substrat ist durch eine weiß-gestrichelte Linie gekennzeichnet.

In erster Näherung kann von einer adäquaten Dotierung⁶ der LPE-Schicht ausgegangen werden. Durch die Pinholes jedoch kann der angelegte Strom wesentlich besser durch die leitenden Kontakte zwischen hochdotiertem Substrat und Elektrolyt fließen:

⁶im Bereich $5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$

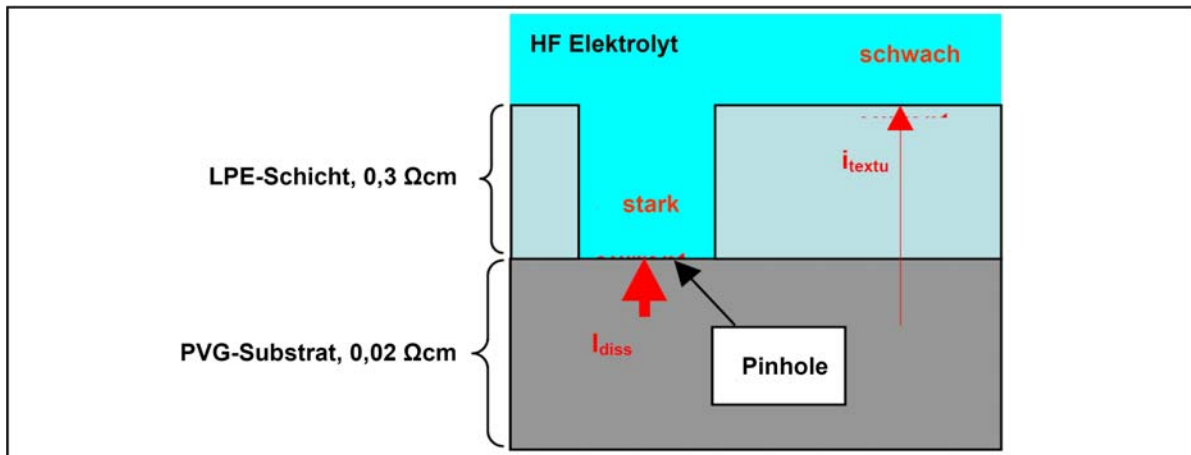


Abbildung 5.23: Schema des elektrochemischen Texturierungsprozesses, welches beide konkurrierenden Wege für den Strom angibt. (1) i_{textu} : Strom durch LPE/PVG-Grenzschicht, welcher für eine Texturierung der LPE-Schicht sorgt. (2) i_{diss} : Strom, welcher den Elektrolyt direkt vom PVG-Substrat erreicht und es anätzt. Die zweite Alternative wird, aufgrund des geringeren Widerstands bevorzugt.

Aufgrund dieses nicht vorgesehenen, alternativen Weges für den Strom wird ein „löchriges“ Waferäquivalent kaum texturiert. Dieses Texturverfahren ist für einen hochdotierten Wafer mit LPE-Schicht voller Pinholes ungeeignet. Andererseits lässt dieses Verfahren eine andere Schlussfolgerung zu. Funktioniert die EC-Texturierung auf einem der Waferäquivalente mit LPE-Schicht auf hochdotiertem Basiswafer, so kann auf eine erfolgreiche LPE-Abscheidung zurückgeschlossen werden. Folgende Abbildung zeigt eine erste sehr erfolgreiche EC-Texturisierung einer LPE-Schicht:

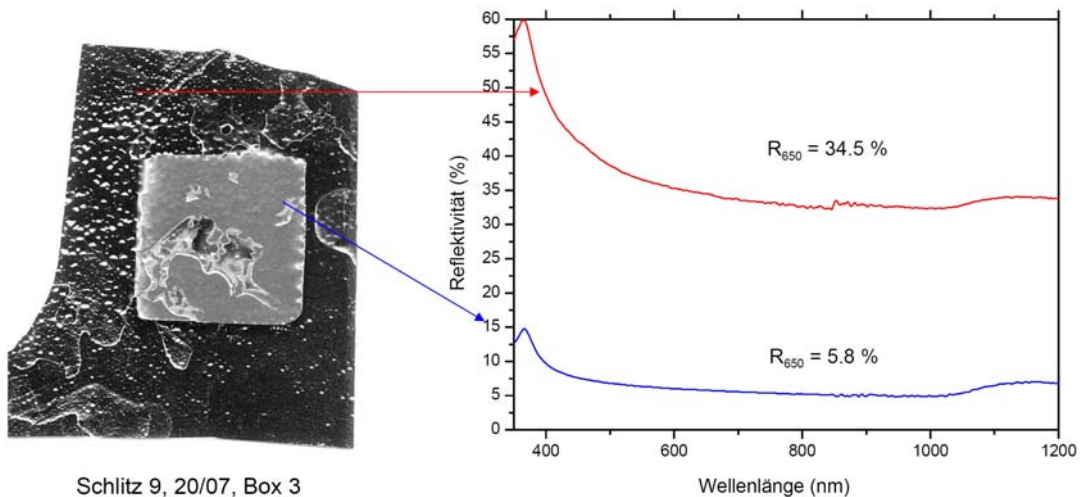


Abbildung 5.24: links: Bruchstück eines hochdotierten CZ-Wafers mit LPE-Schicht nach erfolgreicher elektrochemischer Texturierung; rechts: zugehörige Reflexionsspektren von nichttexturierter und texturierter Fläche

Dieser Erfolg in der verminderten Reflektivität aus Abbildung 5.24 lässt auf ein erstes vollkommen erfolgreiches LPE-Experiment mit dem schrägen Probenhalter für 100 cm²-Wafer schließen.

Um für die Zukunft eine Chance zu erhalten, gute großflächige LPE-Abscheidungen in Reihe zu bewerkstelligen, müsste ein neuer Probenhalter mit schrägen Schlitzen gebaut werden (ohne sich kreuzende Schlitzte → „Festwachsproblem“).

5.7 Die LPE-Abscheidung - Ein Tag im Labor

Folgende Abbildung zeigt die vertikale LPE-Anlage in ihrer fortgeschrittensten Form:

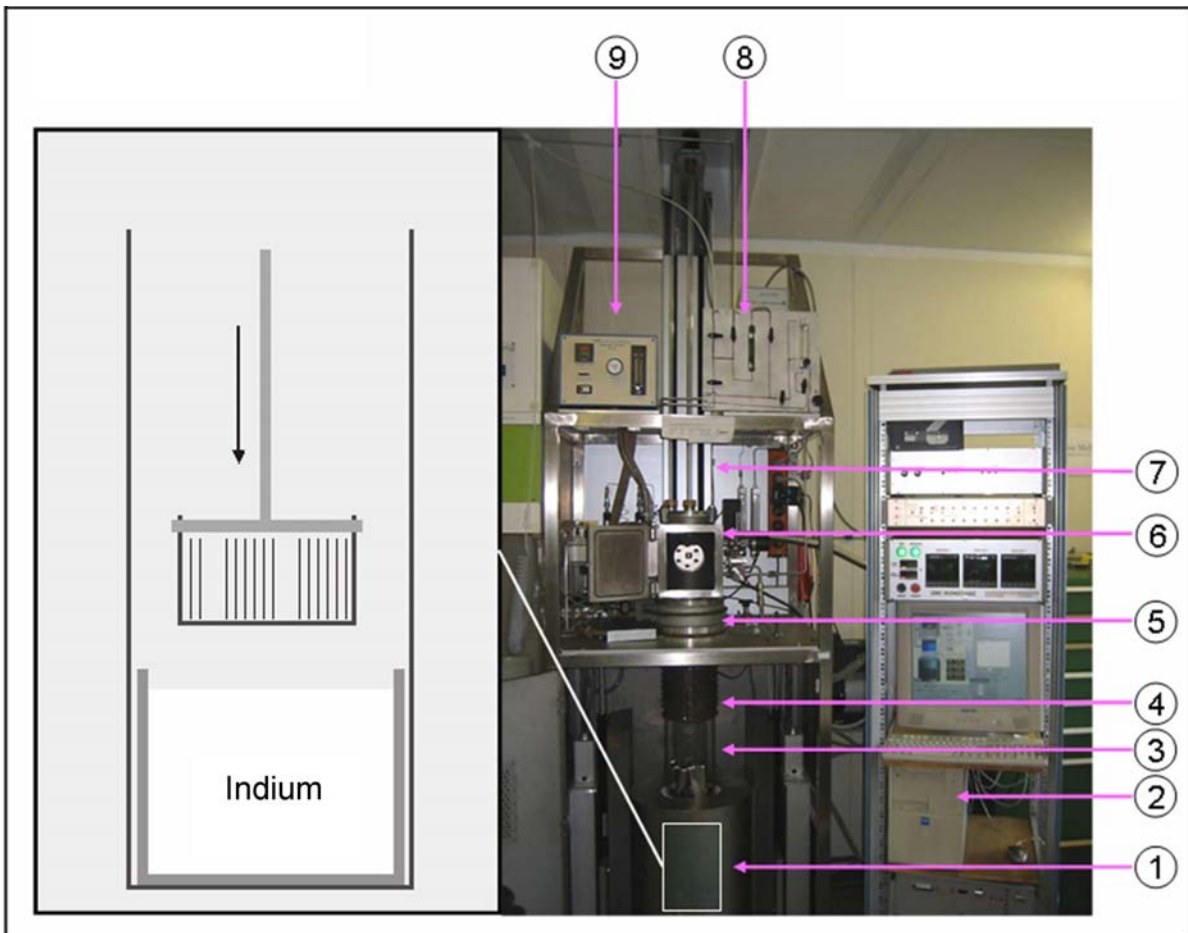


Abbildung 5.25: Vertikale LPE Anlage 1: Ofen mit Prozessrohr im Inneren; 2: Steuerungs-, und Messcomputer; 3: Prozessrohr mit Tiegel im Inneren, ganz unten; 4: Kühlung; 5: Kühlung; 6: Schleuse; 7: Schrittmotor z-Achse; 8: Palladiumfilter; 9: Gas-Board

Ein typisches LPE-Experiment beginnt mit einer Reinigung der Proben im Reinraum. Direkt vor dem Experiment werden die Wafer kurz in Flußsäure getaucht, um Oxide

zu entfernen. Danach kommen sie in eine Transportbox und werden in den LPE-Raum gebracht. Dort werden die Proben innerhalb einer Flow-Box in den Probenhalter geladen. Anschließend wird dieser Halter mit Hilfe zweier Quarzglasstifte innerhalb der Schleuse an der Probenhalteraufnahme (siehe z.B. Abbildung 5.12 oben rechts) arretiert. Nachdem die Schleuse geschlossen wird, kann das Steuerungsprogramm auf dem Computer gestartet werden. Abbildung 5.26 gibt ein selbstgeschriebenes Steuerungsprogramm neueren Datums wieder:

Befehl	Parameter 1	Parameter 2	Parameter 3	Parameter 4
msg(Alles Versuchsbereit? -Wafer drin4? -Tür zu? -Durchführung zu? -Probenhalter arretiert?)	0	0	0	0
rampe	1	780	0	300
rampe	2	780	0	300
rampe	3	770	0	300
pumpenv	1	0	0	0
pumpen	1	0	0	0
wt_druck	1	0.002	0	0
argon	1	0	0	0
argon	0	0	0	0
wt_druck	1	0.002	0	0
argon	1	0	0	0
argon	0	0	0	0
wt_druck	1	0.002	0	0
argon	1	0	0	0
argon	0	0	0	0
wt_druck	1	0.002	0	0
pumpenv	0	0	0	0
argon	1	0	0	0
pumpen	0	0	0	0
wt_druck	1	1040	0	0
argon	0	0	0	0
msg(Bitte die Durchführung lockern.)	0	0	0	0
msg(Gas ok?)	0	0	0	0
pv	1	0	0	0
mv	750	1	0	0
msg(HS runter)	0	0	0	0
wt_temp	1	1020	0	0
wt_temp	2	1020	0	0
wt_temp	3	1010	0	0
pause	120	0	0	0
rampe	1	1020	800	0
rampe	2	1020	800	0
rampe	3	1010	790	0
wt_temp	1	800	0	0
wt_temp	2	800	0	0
wt_temp	3	790	0	0
mv	855	1	0	0
msg(drehen bitte aus lassen, msg hier platzhalter...)	0	0	0	0
rampe	1	800	0	300

rampe	2	800	1020	300
rampe	3	790	1020	300
wt_temp	1	1020	1010	0
wt_temp	2	1020	0	0
wt_temp	3	1010	0	0
pause	15	0	0	0
rampe	1	1020	985	35
rampe	2	1020	985	35
rampe	3	1010	975	35
wt_temp	1	985	0	0
wt_temp	2	985	0	0
wt_temp	3	975	0	0
rampe	1	985	1005	135
rampe	2	985	1005	135
rampe	3	975	995	135
wt_temp	1	1005	0	0
wt_temp	2	1005	0	0
wt_temp	3	995	0	0
rampe	1	1005	960	40
rampe	2	1005	960	40
rampe	3	995	950	40
wt_temp	1	960	0	0
wt_temp	2	960	0	0
wt_temp	3	950	0	0
rampe	1	960	985	160
rampe	2	960	985	160
rampe	3	950	975	160
wt_temp	1	985	0	0
wt_temp	2	985	0	0
wt_temp	3	975	0	0
rampe	1	985	925	45
rampe	2	985	925	45
rampe	3	975	915	45
wt_temp	1	925	0	0
wt_temp	2	925	0	0
wt_temp	3	915	0	0
rampe	1	925	960	195
rampe	2	925	960	195
rampe	3	915	950	195
wt_temp	1	960	0	0
wt_temp	2	960	0	0
wt_temp	3	950	0	0
rampe	1	960	875	55
rampe	2	960	875	55
rampe	3	950	865	55
wt_temp	1	875	0	0
wt_temp	2	875	0	0
wt_temp	3	865	0	0
rampe	1	875	920	240
rampe	2	875	920	240
rampe	3	865	910	240
wt_temp	1	920	0	0

wt_temp	2	920	0	0
wt_temp	3	910	0	0
rampe	1	920	800	70
rampe	2	920	800	70
rampe	3	910	790	70
wt_temp	1	800	0	0
wt_temp	2	800	0	0
wt_temp	3	790	0	0
msg(drehen sollte noch aus sein, msg hier wieder nur Platzhalter)	0	0	0	0
mv	750	0.4	0	0
rampe	1	800	800	0
rampe	2	800	800	0
rampe	3	790	790	0
msg(Hitzeschild ganz hoch!)	0	0	0	0
mv	450	1	0	0
pause	40	0	0	0
mv	40	2	0	0
pv	0	0	0	0
msg(Gas wieder runter geregelt?..ok, dann Tür öffnen)	0	0	0	0
ende	0	0	0	0

Abbildung 5.26: Steuerungsprogramm für LPE-Experiment vom 20 Juli 2005; Die zu Grunde liegende Software wurde von Leinss im Rahmen seiner Tätigkeit als wissenschaftliche Hilfskraft entwickelt.

Zuerst fragt das Programm mit Hilfe eines msg-Befehls, ob „alles startklar ist“. Durch manuelle ok-Bestätigung springt das Programm zur nächsten Zeile. Im weiteren Verlauf werden Temperaturrampen der drei Ofenzonen gesteuert, Ventile geöffnet und geschlossen, die Schleuse abgepumpt etc. Die genaue Beschreibung des vorliegenden Experiments würde viele Seiten füllen. Aus diesem Grund sollen an dieser Stelle nur die Computer-Befehle erklärt werden, so dass ein Verständnis des Steuerungscode aus Abbildung 5.26 möglich wird:

- **msg**: Die Software gibt eine beliebige Nachricht aus; durch Mausklick auf ein ok-Feld springt das Programm eine Zeile weiter. Dieser Befehl kann genutzt werden um eine manuelle Handlung in den zeitlichen Ablauf eines Programms zu integrieren. Die Parameter 1-4 bleiben unbelegt und somit auf 0.
- **rampe**: Wie sich aus dem Namen leicht ableiten lässt, werden mit diesem Befehl Temperaturrampen der drei Ofenzonen gesteuert. Der erste Parameter gibt an, welcher Zone angesteuert werden soll. 3 steht für unten, 2 für mitte und 1 für oben. Der Parameter 2 gibt die Starttemperatur und der Parameter 3 die Endtemperatur an. Mit dem Parameter 4 wird die Steigung der Rampe in [K/Stunde] angegeben.
- **pumpenv**: Mit diesem Befehl kann das Ventil zur Schleusenevakuierung geöffnet werden. Hat der Parameter 1 den Wert 1 bedeutet dies, dass dieses Ventil geöffnet wird. Steht der Parameter 1 auf 0 wird das Ventil geschlossen. Die Parameter 2-4 haben keine Funktion und werden auf 0 gehalten.

- **pumpen:** Hat der Parameter 1 den Wert 1 werden die Pumpen zum Evakuieren der Schleuse gestartet. Bei dem Wert 0 geht die Pumpe aus. Parameter 2-4 haben wiederum keine Bedeutung und bleiben auf 0.
- **wt_druck:** Dieser Befehl ermöglicht auf einen vorgegebenen Druck zu warten. Der Parameter 1 gibt an, ob der Druck in der Schleuse oder im Prozessrohr gemessen wird. Für den Wert 1 wird der Druck in der Schleuse gemessen. Mit dem Parameter 2 kann der entsprechende Druck in der Einheit [mbar] festgelegt werden. Die Parameter 3 und 4 habe keine Bedeutung und bleiben auf 0.
- **argon:** Ursprünglich gab es ein Argon-Ventil, weshalb dieser Befehl diesen Namen trägt. Dieses Ventil wurde im Laufe der Zeit aber für die Wasserstoffversorgung der Schleuse zuständig. Steht der Parameter 1 auf 1, wird dieses Ventil geöffnet; steht er auf 0 wird es geschlossen. Die weiteren Parameter habe keine Funktion und bleiben auf 0.
- **pv:** Diese Abkürzung steht für Plattenventil. Das große Plattenventil trennt in geschlossenem Zustand die Prozesskammer von der Schleuse. Parameter 1 auf 0 bedeutet, dass das Ventil geschlossen wird. Bei dem Wert 1 wird es geöffnet. Die restlichen Parameter bleiben auf 0.
- **mv:** Kurzform für move. Mit diesem Befehl kann der Schrittmotor auf der z-Achse verfahren werden. Parameter 1 gibt den Zielwert in mm an, und Parameter 2 die Geschwindigkeit in mm/s.
- **pause:** Pause, Parameter 1 gibt die Dauer in Minuten an. Parameter 2-4 bleiben auf 0.
- **ende:** Gibt das Ende des Programms an; alle Parameter bleiben auf 0.

Beim genaueren Betrachten des vorgestellten Steuerungscode zeigt sich eine Temperaturdifferenz zwischen der zweiten und dritten Heizzone des Ofens von nur 10K. Dies steht im Widerspruch zu den 50K Temperaturunterschied, welche in Kapitel 5.3 genannt wurden. Aufgrund der neuen Geometrie des Probenhalters (senkrecht → schräg) war es notwendig die Temperaturparameter anzupassen. Das vorgestellte Steuerungsprogramm ist für ein LPE-Experiment mit dem schrägen Probenhalter geschrieben worden.

Nach dem Ende eines LPE-Experiments kann der noch heiße Probenhalter aus der Schleuse entnommen werden. Um mögliche Verunreinigungen des Probenhalters zu vermeiden, wird er nach dem Entladevorgang zurück in die Schleuse verbracht. Diese wird abgepumpt und anschließend mit hochreinem Wasserstoff gefüllt. Die Proben werden über Nacht in Königswasser gestellt um sie von Indiumverunreinigungen zu befreien.

5.8 Verschiedene Formen von Silizium: CZ, PVG (UMG), HDEG und SoG

Geplant war die Durchführung aller LPE-Experimente mit multikristallinen hochdotierten PVG-Wafern ($\sim 0,02 \Omega\text{cm}$). Ursprünglich wurden diese Wafer UMG-Wafer genannt. Doch wie bereits in Kapitel 3 erwähnt fand aus firmenpolitischen Gründen eine Umbenennung statt. Die Firma Elkem produziert mit ihrem metallurgischem Weg auch sogenanntes SoG-Silizium. Wafer aus diesem Material haben einen spezifischen Widerstand von etwa $0,3 \Omega\text{cm}$. Im Laufe der LPE-Experimente und der zugehörigen Pinhole-Probleme wurden zunächst auch kurzfristig SoG-Wafer eingesetzt. Später wurde erfolgreich mit hochdotierten CZ-Wafern gearbeitet, welche zwischenzeitlich noch um HDEG-Wafer ergänzt wurden. HDEG-Wafer steht für „Hoch Dotierter Electronic Grade“-Wafer. Sie entsprechen mehr oder weniger multikristallinen PVG-Wafern, sie enthalten jedoch als einzigen nennenswerten Dotant Bor. Gegen Ende der Experimentierphase für die vorliegende Arbeit konnten gute Resultate für die verwendeten hochdotierten CZ-Wafer erhalten werden. Ergänzend wurden gute Ergebnisse auf leicht variierten PVG-Wafern mit einem spezifischen Widerstand von $0,1 \Omega\text{cm}$ erzielt. Diese Wafer sind in dieser Arbeit jeweils zusammen mit ihrem spezifischen Widerstand angegeben. Sie werden $0,1 \Omega\text{cm}$ PVG-Wafer genannt.

5.9 Flüssigphasenepitaxie mit Zinn

Die Flüssigphasenepitaxie mit dem zu Silizium isoelektrischen Metall Zinn wird im Buch „Epitaxial Silicon Technology“ von Baliga [32] ausführlich beschrieben. Die gegen Ende der Experimentierphase durchgeführten Versuche mit einer Zinnschmelze brachten einige Komplikationen zu Tage. Im Gegensatz zu den Experimenten mit einer Indium-Schmelze ließen sich die Wafer nach den LPE-Versuchen fast nicht trennen. Die „Rücken an Rücken“ geladenen Wafer klebten auch nach dem sie tagelang in Königswasser gestanden hatten zusammen. Nur mit Hilfe eines Heißluftföhns konnten sie mühevoll getrennt werden. Ein durchgeführter Solarzellen-Run führte zu keinen nennenswerten Ergebnissen.

6 Solarzellen basierend auf großflächigen LPE-Schichten

Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen des EU-Projekts TREASURE (THIN FILM CRYSTALLINE SILICON SOLAR CELL ON METALLURGICAL SILICON SUBSTRATE) erarbeitet. Das TREASURE-Projekt ist in fünf Arbeitspakete, fünf Workpackages (abgekürzt: WP) unterteilt:

- WP 1: Die Firma ELKEM (Norwegen) hatte die Aufgabe, das pyro- und hydrolytisch aufbereitete metallurgische Silizium, PVG-Silizium, zur Verfügung zu stellen.
- WP 2: SINTEF (ebenfalls Norwegen) hatte zur Aufgabe, das metallurgische Silizium aus WP 1 zu multikristallinen Siliziumblöcken zu verarbeiten. Dies wurde mit Hilfe eines HEM-Ofens erreicht. Anschließend wurden die Blöcke zum Wafersägen an einen kommerziellen Anbieter weiter gegeben.
- WP 3: In diesem Arbeitspaket sollten an der Universität Konstanz mit Hilfe der Flüssigphasenepitaxie die oberste Schicht (ca. 20-30 μm) der Wafer aufbereitet werden (siehe Kapitel 5).
- WP 4: Das CNRS in Thiais (Großraum Paris) hatte die Aufgabe, die mit einer LPE-Schicht versehenen Wafer makroskopisch zu texturieren. Hierzu fand eine elektrochemische Bearbeitung (EC-Textur) statt.
- WP 5: Dieses Arbeitspaket war wiederum an der Universität Konstanz angesiedelt, Aufgabe war es, die nun hoch aufbereiteten Wafer zu Solarzellen zu verarbeiten. Hierbei kam im Wesentlichen ein leicht modifiziertes Standardverfahren zur Anwendung.

6.1 Zellkonzept und dessen Variationen

Das Ziel des TREASURE-Projekts war es einen alternativen Weg zur Produktion von Si-Solarzellen zu beschreiten und die Herstellung von konkurrenzfähigen Solarzellen möglich zu machen. Idealerweise sollte der eigentliche Solarzellprozess möglichst wenig von der Produktion einer kommerziellen Solarzelle abweichen bzw. möglichst einfach zu realisieren sein. Der kommerziell verwendete Wafer (0,5-1 Ωcm) wurde in diesem Konzept durch das so genannte Waferäquivalent, den hochdotierten Wafer mit LPE-Schicht ersetzt. In

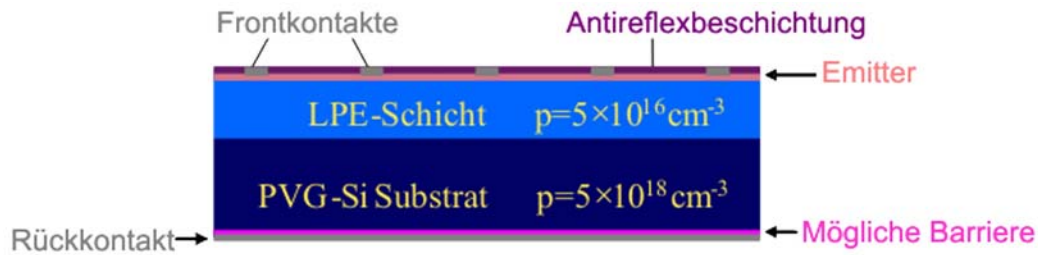


Abbildung 6.1: Prinzipielles LPE-Zellkonzept

der Abbildung 6.1 ist ein vereinfachtes Schaubild für das LPE-Solarzellen-Konzept gezeigt. Im Gegensatz zur Solarzelle, welche aus einem Standardwafer gefertigt wurde, stehen bei diesem Konzept nur wenige μm (die Dicke der LPE-Schicht) als Absorberschicht zur Verfügung. Licht aus dem langwelligen Teil des Spektrums besitzt eine Eindringtiefe in Silizium welche die Dicke der LPE-Schicht deutlich übersteigt. Ein großer Teil der Sonnenstrahlung liegt jedoch in diesem Spektralbereich. Um mit wenigen Mikrometern hochreinem Silizium hohe Wirkungsgrade zu erzielen, ist eine effektive Texturierung erforderlich, welche den Weg des Lichts im Absorber merklich verlängert. Hierzu wird eine neuartige elektrochemische Texturierung des CNRS Thiais verwendet. Die Realisierung einer Si-LPE-Solarzelle sollte sich an folgenden Prozessschritten orientieren:

- Erzeugung der LPE-Schicht auf hochdotierten PVG-Substraten (siehe Kapitel 5).
- Gründliche Reinigung der LPE-Substrate mit Königswasser; eventuell verbleibende Schmelze (In, Sn) wird entfernt; anschließende Spülung mit deionisiertem Wasser (DI-Wasser).
- Elektrochemische Texturierung der LPE-Schicht durch das CNRS
- Industriereinigung der Proben: $\text{HCl} \rightarrow \text{DI-Wasser} \rightarrow \text{HF} \rightarrow \text{DI-Wasser}$
- POCl_3 -Diffusion des Emitters
- Phosphorglasätzen
- Messung des Schichtwiderstands
- Aufbringen einer Wasserstoff-haltigen Siliziumnitrid-Antireflexbeschichtung zur besseren Lichteinkopplung mittels PECVD, womit eine Wasserstoffpassivierung der „dangling bonds“ an der Oberfläche erreicht wird
- Druck von Rück- und Frontseitenkontakten mittels Siebdrucktechnik. Nach jedem Prozessschritt werden die Proben durch den Trockenofen befördert. Für den Rückkontakt wird Aluminium-Paste und für den Frontkontakt Silber-Paste verwendet. Abschließend werden die Proben gefeuert.
- Trennung des Emitters mittels Wafersäge (ohne Kontakte des Frontgrids zu durchsägen)

Im ersten Solarzellenrun des TREASURE-Projekts (interne Bezeichnung Run 968), welcher ausschließlich auf PVG-Wafern mit LPE-Schicht basierte, gab es Abweichungen vom oben aufgeführten LPE-Solarzellen-Schema. Die Wafer waren nicht vom CNRS texturiert. Die Proben wurden aufgrund der unbrauchbaren Randbereiche (verursacht durch den LPE-Prozess) von 100 cm^2 mittig auf $5 \times 5 \text{ cm}^2$ gesägt. Aufgrund der Sorge um Verunreinigungen im Reinraum, wurde die Industriereinigung zunächst in Bechergläsern durchgeführt. Erstmals wurde Phosphor mit Hilfe von Spin-on-Dopand und einen Infrarot-Trockenofen eindiffundiert, um eventuelle Verunreinigungen des POCl_3 -Diffusionsofens zu verhindern. Leider stellte sich bei den anschließenden IV-Messungen heraus, dass alle Solarzellen kurzgeschlossen waren. Dies lässt sich durch die Pinholes in den LPE-Schichten erklären (siehe z. B. Abbildung 5.10 in Kapitel 5).

In den folgenden Solarzellen-Runs mit LPE-Substraten (z.B. Run 983, Run 1054, Run 1082...) blieb es dabei, dass man nicht die gesamte Fläche (aufgrund der zu inhomogenen Qualität der LPE-Schichten) verwenden konnte. Um dennoch den Standardprozess bezüglich des PECVD-Nitrids verwenden zu können, wurden die Proben zunächst auf die Größe $8 \times 10 \text{ cm}^2$ gesägt.

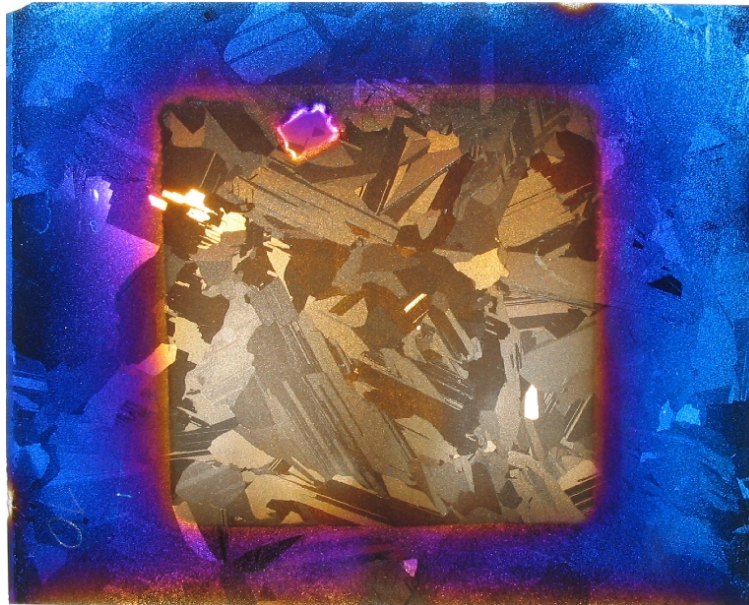


Abbildung 6.2: LPE-Schicht auf standard mc-Wafer mit EC-Textur nach PECVD-SiN Beschichtung. Die PECVD-Abscheidezeit ist wie man an der Färbung erkennen kann zu kurz. (Links oben ist eine Unregelmäßigkeit in der LPE-Schicht zu erkennen. Aus diesem Grund wurde diese Probe nicht weiter prozessiert, daher ergab sich die Möglichkeit, eines Fotos [33].)

Der Run 983, welcher im Wesentlichen auf konventionellen mc-Si-Substraten ($0,5\text{-}1 \Omega\text{cm}$) mit LPE-Schicht basierte, war der erste, bei dem EC-texturierte LPE-Schichten verwendet wurden. Leider brachte auch dieser Run keine nennenswerten Solarzellen-Ergebnisse zu Tage. Dennoch konnte eine wichtige Erkenntnis gewonnen werden. In Abbildung 6.2 kann man gut erkennen, dass die Standardabscheidedauer für den nicht-

texturierten Teil des Wafers die erwartete und gewünschte Blaufärbung ergibt. Für den texturierten Teil der LPE-Schicht ist eine zu geringe Abscheidedauer ableitbar. Aus der Reflexionsmessung, welche 62 statt 73 nm ergab, kann man die benötigte Abscheidezeit ermitteln.

Aufgrund der enttäuschenden Ergebnisse der LPE-Runs 968 und 983, wurden im Run 1004 von Elkem bereitgestellte SoG-Silizium Wafer verwendet. Es wurde davon ausgegangen, dass ein gut gelungenes Waferäquivalent, also ein PVG-Wafer mit geeigneter LPE-Schicht, in erster Näherung dieselben Eigenschaften wie ein SoG-Wafer (siehe Kapitel 3) haben sollte. Das Ziel diese Runs war es, einen Anhaltspunkt für die zu erwartenden Wirkungsgrade von LPE-Dünnschichtsolarzellen zu erhalten. Anstelle der EC-Texturierung fand eine hausinterne Saure Textur (nasschemische Isotextur) statt. Die Diffusion wurde bei einem Teil der Wafer im Diffusionsofen (POCl_3) durchgeführt. Bei einer anderen Teilmenge wurde ein Phosphor-haltiger Spin-On-Dopant aufgewalzt und im Ofen eindiffundiert. Die Abscheidedauer für das PECVD-Siliziumnitrid wurde verlängert. Es konnte gezeigt werden, dass die SoG-Wafer zur Herstellung von Solarzellen geeignet sind. Es ergab sich ein mittlerer Wirkungsgrad für die POCl_3 -diffundierten Wafer dieses Runs von $\eta = 14\%$. Für die Solarzellen, welche mittels Roll-On-Emitter gefeuert wurden, ergab sich nur ein mittlerer Wirkungsgrad von etwa $\eta = 4\%$, was auf ein „Durchfeuern“ schließen lässt.

Um die Qualität der Textur des CNRS für das geplante LPE-Solarzellenkonzept abschätzen zu können, wurden im Run 1054 EC-texturierte SoG-Wafer prozessiert. Es wurden mittlere Wirkungsgrade von knapp 12% erreicht, was zum Teil auf ein schlechtes Frontsieb für die Aufbringung des Silber-Frontkontakts zurückgeführt werden kann. Mitprozessierte SoG-Wafer mit LPE-Schicht ergaben einen enttäuschenden maximalen Wirkungsgrad von $\eta = 2,96\%$ auf 25 cm^2 .

Der Run 1082, in dem ausschließlich mit einer LPE-Schicht versehene PVG-Wafer verwendet wurden, brachte wiederum enttäuschende Ergebnisse. Der beste Wirkungsgrad auf 25 cm^2 ergab sich zu $\eta = 1,8\%$. Hierfür können im Wesentlichen die Pinholes in der LPE-Schicht verantwortlich gemacht werden.

Die Solarzellen-Runs 1090 (SoG-Wafer mit EC-Textur) und 1117 (SoG mit LPE-Schicht und EC-Textur, Standardwafer mit EC-Textur) zeigten Fortschritte bezüglich des Umgangs mit der EC-Textur im Solarzellen-Run. Leider konnten jedoch immer noch keine Fortschritte bezüglich einer geplanten LPE-Solarzelle erreicht werden, da es aufgrund der hohen Dichte an Pinholes immer noch nicht möglich war, PVG-Wafer mit LPE-Schicht elektrochemisch zu texturieren. Weiterhin verhielten sich die auf PVG basierenden Waferäquivalente zu niederohmig.

Erst der Solarzellen-Run 1165 brachte erhebliche Fortschritte bezüglich der geplanten LPE-Solarzelle. Um die ganze Problematik zu vereinfachen wurde im LPE-Prozess nun mit hochdotierten monokristallinen CZ-Wafern mit einer p-Dotierung (Bor) von ca. $4 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ gearbeitet. Diese Wafer entsprechen mit ihrer Dotierung sehr genau den vorgesehenen PVG-Wafern. Ihr Vorteil ist, dass die Korngrenzen wegfallen und sie den LPE-Prozess vereinfachen. In diesem Run wurde die Textur weggelassen und ansonsten mit dem vorgesehenen Verfahren gearbeitet. Zum ersten Mal konnte bei einer großflächigen LPE-Solarzelle (25 cm^2) dieses Konzepts mit den bereits genannten zwei

Modifikationen (mc \rightarrow CZ, ohne Textur) eine Leerlaufspannung von knapp 600 mV erreicht werden. Mit einem Füllfaktor von 49% ergab dies einen Wirkungsgrad von $\eta = 7,1\%$. Wenig später wurde im Run 1219 ein noch höherer Wirkungsgrad von $\eta = 8,4\%$ auf einer „25cm²-CZ-LPE-Solarzelle“ erreicht.

Nach diesem Solarzellen-Run wurden große Fortschritte beim Erzeugen der LPE-Schicht gemacht. Bei den LPE-Experimenten für den Solarzellen-Run 1383 war die Entwicklung des großflächigen LPE-Prozesses inzwischen soweit vor gedungen, dass der unterste Wafer im neuen „Schrägschlitz-Probenhalter“ sich dem aufsteigenden Indium Dampf in den Weg stellte. Dies resultierte in einer rekordverdächtigen Si-LPE-Solarzelle die auf einem hochdotiertem CZ-Wafer (welcher aus einem der oberen Schlitze im LPE-Probenhalter stammte) basiert. Sie hat eine Fläche von 25cm² und einem Wirkungsgrad von $\eta = 11,8\%$. Als die LPE-Schichten für den Run 1413 gewachsen wurden, wurde durch einen zusätzlichen waagrecht, in den Probenhalter geklemmten Wafer verhindert, dass die senkrecht geladenen 0,1 Ω cm PVG-Wafer während des Thermalisierens in der LPE-Anlage vom aufsteigenden Indiumdampf benetzt werden konnten. Es konnte eine LPE-Solarzelle (25cm²) basierend auf einem 0,1 Ω cm PVG-Wafer mit einem Wirkungsgrad von $\eta = 8,5\%$ erreicht werden.

Abschließend sollen Bilder (Abbildung 6.3 und Abbildung 6.4) vorgestellt werden, die verdeutlichen, welche Druckprobleme aufgrund der Oberflächenstruktur entstehen können, wenn auf großflächigen LPE-Schichten neuester Entwicklung Silberfrontkontakte aufgetragen werden.

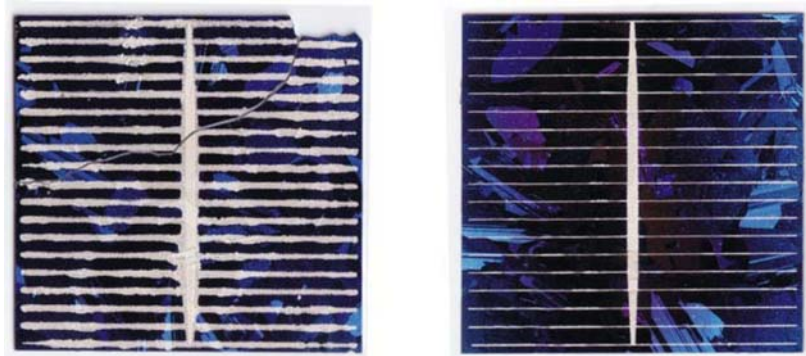


Abbildung 6.3: Probleme (links) beim Frontgriddruck auf LPE-Schichten



Abbildung 6.4: Unterbrechungen im Ag-Frontgriddruck auf großflächiger LPE-Schicht

6.2 Dotierprofile

Nach dem es gelungen war das Pinhole-Problem durch Abstandsvariationen der Wafer im Probenhalter sowie geeignete Temperaturkurven auf einigen cm^2 zu eliminieren, konnten nun Dotierprofile bestimmt werden. Für die verwendete Technik namens ECV¹ war eine geschlossene Schicht mit einem Durchmesser von mindestens ca. 5mm erforderlich. Es lässt sich mit dieser Technik schrittweise das Dotierprofil der elektrisch aktiven Dotanden in der gesamten LPE-Schicht bestimmen. Immer wieder wird ein Bruchteil eines Mikrometers in die Tiefe geätzt und ein Wert für die Dotierung mit Hilfe einer Kapazitätsmessung in dieser Schichttiefe bestimmt. Der Nachteil dieser Technik ist die Probenzerstörung während des Verfahrens. Eine genaue Beschreibung dieser Methode findet sich in [34]. Folgende Abbildung zeigt eine frühe ECV-Messung einer geschlossenen LPE-Schicht von der Größenordnung 1 cm^2 :

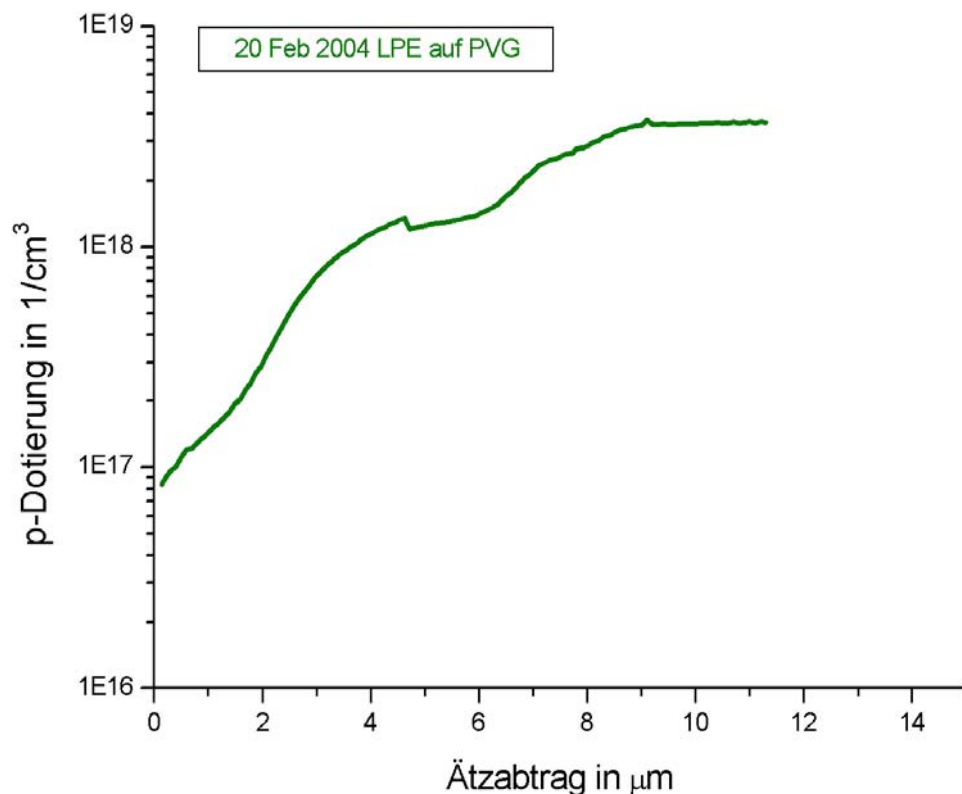


Abbildung 6.5: frühe Dotierprofilbestimmung mittels ECV-Kapazitätsmessung einer geschlossenen LPE-Schicht erzeugt mit dem neuen vertikalen LPE-Reaktor

In Abbildung 6.5 ist von der Tendenz her ein Dotierprofil zu erkennen, welches zu

¹= Electrochemical Capacitive Voltage, zu Deutsch: elektrochemische-Kapazitätsspannungsmessung

erwarten war. Am Übergang zwischen hochdotiertem PVG-Substrat und LPE-Schicht findet sich eine hohe Dotierung, welche im Schichtverlauf „stetig“ abnimmt. Leider ist diese LPE-Schicht noch nicht dick genug und hat noch einen etwas hohen „Dotierungs-Startwert“ an der Oberfläche. Diese Parameter lassen sich aber variieren. Lässt man während des LPE-Prozesses einen größeren Abstand zwischen zwei Wafern, so wird die LPE-Schicht aufgrund der größeren, zur Verfügung stehenden Lösungsmenge, dicker. Durch Schichtwachstum bis hinunter zu niedrigen Temperaturbereichen kann man die Dotierung an der Oberfläche erniedrigen. Um einen Anhaltspunkt zu bekommen, welches Dotierprofil zu einer erfolgreichen LPE-Solarzelle führen kann wurden PC1D-Simulationen durchgeführt. Mit Hilfe dieser Computer-Simulationen kann überprüft werden, wie sich die unterschiedlichsten Dotierprofile einer Solarzelle auf deren Wirkungsgrad auswirken. Hierzu wurde die von Rover und Basore [35] 1985 entwickelte (und sukzessiv weiterentwickelte [36]) Software namens PC1D verwendet. Es lassen sich weitere Solarzellen-Parameter, wie etwa Texturen oder Widerstände, in die Simulation integrieren. Begonnen wurde mit einer ganz einfachen Simulation, bei der man von einer homogenen p-Dotierung von 10^{16} cm^{-3} in der LPE-Schicht und einer Substratdotierung von $2,5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ausgeht. Als Schichtdicke werden $25 \mu\text{m}$ angesetzt:

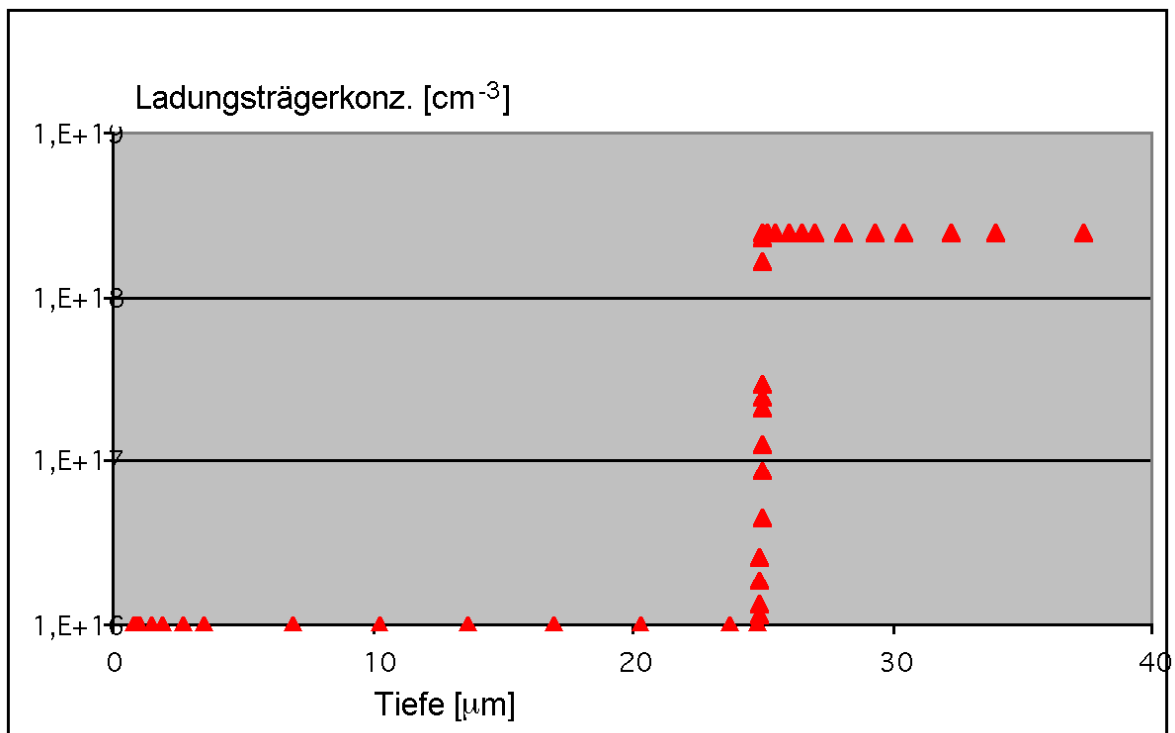


Abbildung 6.6: Dotierprofil für PC1D-Simulation einer LPE-Solarzelle, basierend auf einer LPE-Schicht von $25 \mu\text{m}$ Dicke mit einer p-Dotierung von 10^{16} cm^{-3} auf einem hochdotierten PVG-Substrat

Für diese Simulation (Abbildung 6.6) ergibt sich eine offenen Klemmspannung von 564 mV und ein Wirkungsgrad von $\eta = 11,6\%$. Führt man diese Simulation mit einer

Dotierung in der LPE-Schicht von 10^{17} cm^{-3} bei sonst gleichen Parametern durch, ergibt sich folgende Simulation:

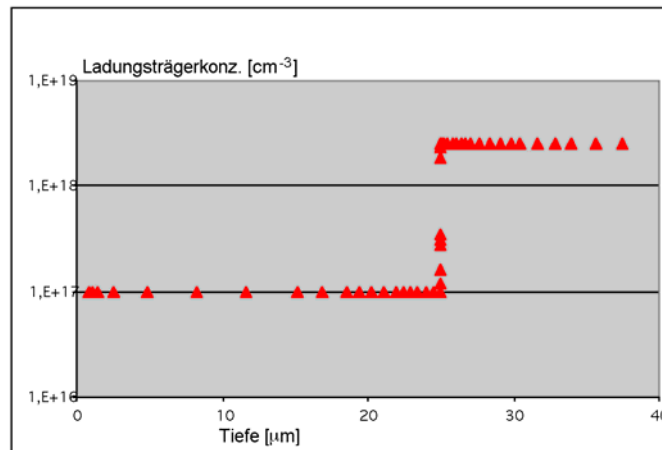


Abbildung 6.7: Dotierprofil für PC1D-Simulation einer LPE-Solarzelle, basierend auf einer LPE-Schicht von $25 \mu\text{m}$ Dicke mit einer p-Dotierung von 10^{17} cm^{-3} auf einem hochdotierten PVG-Substrat

In der zu Abbildung 6.7 gehörenden Simulation ergibt sich aufgrund der höheren Dotierung eine höhere offene Klemmspannung von 610 mV . Da aber die Stromdichte abnimmt, wird nur ein Wirkungsgrad von $\eta = 11,5 \%$ erreicht.

In der nun folgenden Simulation (Abbildung 6.8) wurde das prinzipielle Profil der gezeigten ECV-Messung (Abbildung 6.5) übernommen. Allerdings wurde der Startwert der p-Dotierung auf gewünschte $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ festgelegt, und, wie gehabt, eine Dicke der LPE-Schicht von $25 \mu\text{m}$ angenommen:

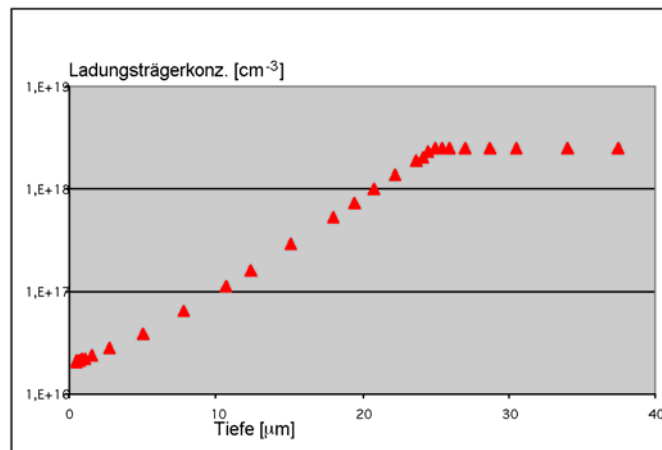


Abbildung 6.8: Dotierprofil für PC1D-Simulation einer LPE-Solarzelle, basierend auf einer LPE-Schicht von $25 \mu\text{m}$ Dicke mit einem ansteigenden p-Dotierungsprofil von $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ bis $2,5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ auf einem hochdotierten PVG-Substrat

Diese Simulation (Abbildung 6.8) ergab nun das Dotierungsmodell, an dem es sich zu orientieren galt. Es schien als das am ehesten zu Realisierende und ergab eine offene Klemmspannung von 613 mV und einen Wirkungsgrad von $\eta = 12,9 \%$. Wenn eine Texturierung in diese Simulation integriert wird, erreicht man sogar einen Wirkungsgrad von $\eta = 14\%$. Die folgende Tabelle zeigt die Simulationsergebnisse im Überblick:

	V_{oc} mV	I_{sc} mA/cm ²	η %	FF %
Dot.10 ¹⁶	564	26,8	11,6	77,6
Dot.10 ¹⁷	610	24,1	11,5	78,1
Dot.variabel	613	27,2	12,9	77,7
Dot.var. + tex.	609	29,8	14,0	77,1

Abbildung 6.9: Ergebnisse PC1D-Simulationen

Die untenstehende Abbildung zeigt zur Verdeutlichung der PC1D-Software beispielhaft das Simulationsschema mit all seinen Parametern, aus dem sich das schräge Dotierprofil (Abbildung 6.8) ergibt:

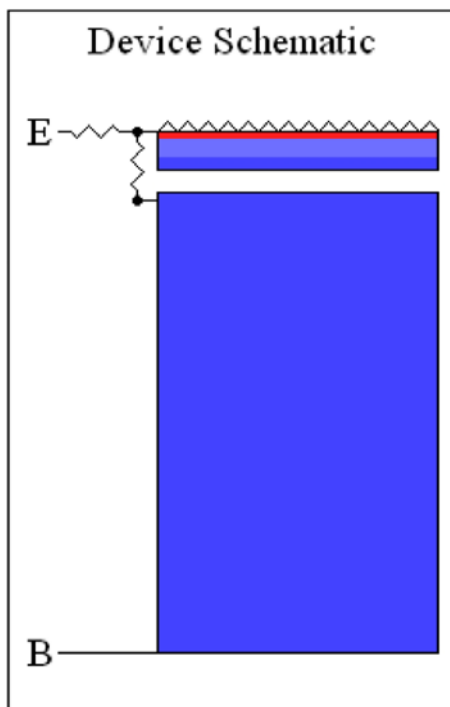


Tabelle der verwendeten Parameter:

Oberflächentextur	3 μm , 60°
Dicke der LPE-Schicht	25 μm
Dicke des Substrats	275 μm
Dotierung der LPE-Schicht	variabel
Dotierung des Substrats	$2,5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
Substratwiderstand	0,02 Ωcm
Lebensdauer LPE-Schicht	0,5 μs
Oberfl.rek.geschw. LPE-S.	10^4 cm s^{-1}
SiN-ARC	73 nm, n=2
Emitterschichtwiderstand	50 Ωcm
Parallelwiderstand	1667 Ωcm^2
Serienwiderstand	1 Ωcm^2
Abschattung	5 %

Abbildung 6.10: Simulationsschema

Motiviert durch das bereits erreichte Dotierprofil und die Simulation, welche mit Tex-

turierung ein LPE-Solarzellen-Potential von $\eta = 14\%$ für den Wirkungsgrad ergab, galt es nun die Parameter des LPE-Prozesses zu variieren:

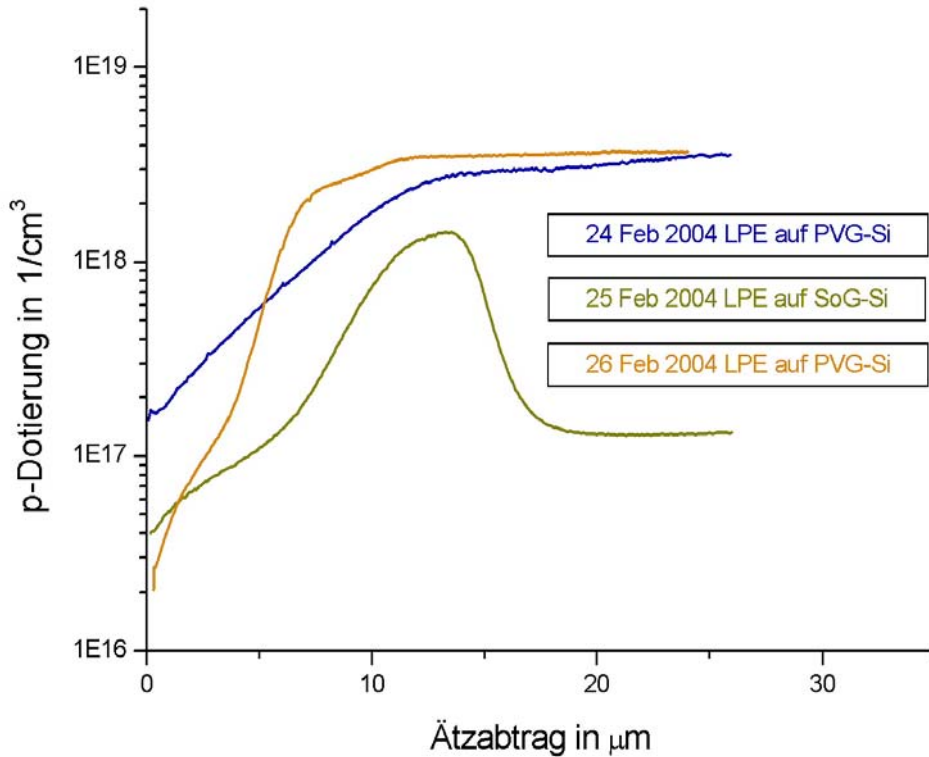


Abbildung 6.11: ECV-Profilen zu LPE-Schichten, welche im Rahmen von Optimierungsversuchen auf PVG und SoG (siehe Kapitel 3.2 und 5.8) abgeschieden wurden.

Die Endtemperaturen der LPE-Experimente vom 20. (Abbildung 6.5) und 24. Februar 2004, waren indentisch - und zwar bei 900°C für die unterste Temperaturzone des Ofens. Stimmig dazu starten beide ECV-Kurven bei einer p-Dotierung von 10¹⁷ cm⁻³ in erster Näherung. Die Kurve vom 24. Februar 2004 zeigt eine dickere LPE-Schicht, was sich durch die um 20K höhere Maximaltemperatur im LPE-Experiment erklären lässt. Die ECV-Kurve vom 25. Februar zeigt eine typische p-Dotierung einer LPE-Schicht auf SoG. Auch bei dieser Kurve ist es gelungen, eine dickere LPE-Schicht als am 20. Februar 2004 gezeigt, zu erhalten. Am 26. Februar 2004 wurde eine um 110K (790°C statt 900°C) tiefere Ausgangstemperatur für die unterste Ofenzzone gewählt, womit sich der Startwert der ECV-Kurve von 2 × 10¹⁶ cm⁻³ erklären lässt. Allerdings wurde am 26. Februar wieder nicht so hoch geheizt, wie am 24. Februar, womit sich wiederum die geringere Schichtdicke erklären lässt. Parametervariationen der Temperaturkurven und der Abstände der einzelnen Wafer im Probenhalter wurden durchgeführt, und schließlich kam man dem simulierten Profil (Abbildung 6.8) am 19. März 2004 sehr nahe:

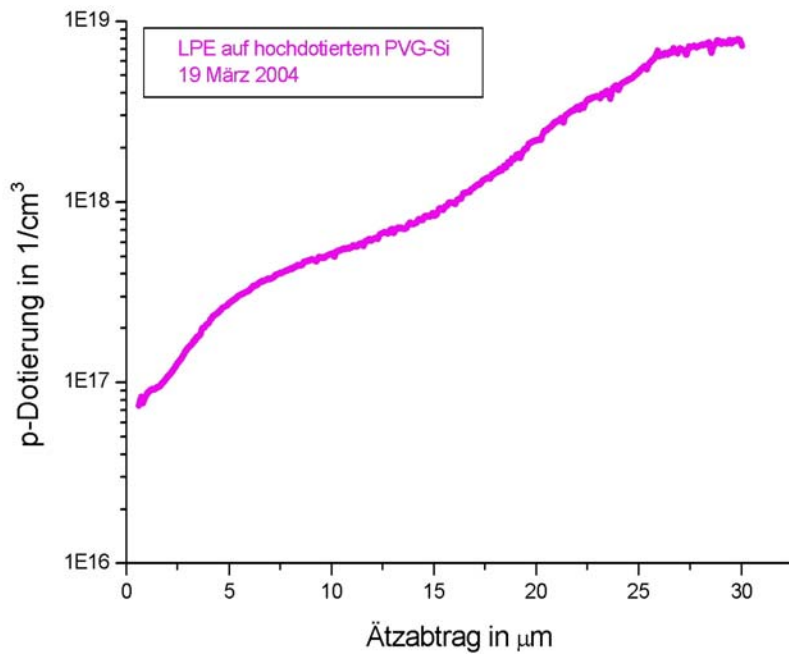


Abbildung 6.12: Gemessenes ECV-Profil mit großer Ähnlichkeit zu gewünschtem PC1D-simulierten Profil (Abbildung 6.8).

Zur Kontrolle wurde von einer der LPE-Schichten ein SIMS-Profil in Auftrag gegeben:

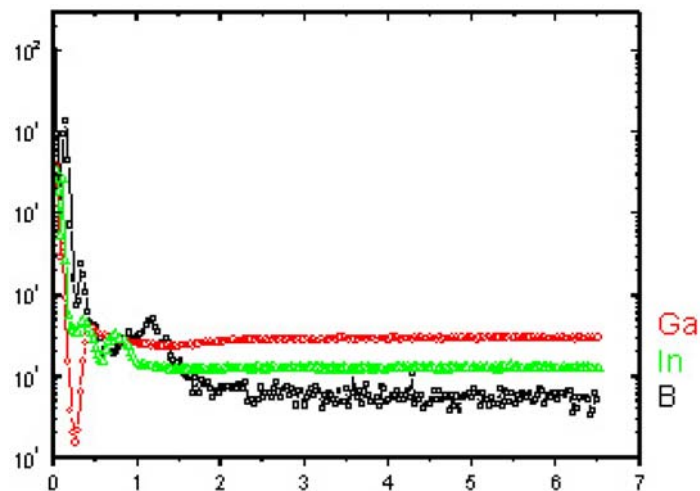


Abbildung 6.13: SIMS-Profil einer typischen LPE-Schicht auf PVG

Abgesehen von Oberflächeneffekten entspricht diese Messung dem Erwarteten. Gallium wird aufgrund seiner Atomgröße am besten in die LPE-Schicht eingebaut. Der Indium-Schmelze wurde zumeist ein geringer Anteil Gallium (ca. 0,2 Gew.%) beigegeben. Dies ist durch die Erfahrungen von Kopecek begründet, siehe [4]. Erfreulich ist der geringe Anteil von Bor in der Schicht.

6.3 Ergebnisse

Nach den ECV-Untersuchungen im Frühjahr 2004 (welche wichtige Ergebnisse bezüglich der prinzipiellen LPE-Prozess-Parameter lieferten), verbesserten LPE-Prozessbedingungen, und der Entscheidung mit hoch dotiertem CZ zu arbeiten, gelang es erstmals „LPE-Solarzellen-Wirkungsgrade“ von mehr als $\eta = 5\%$ (auf einer Fläche von 25 cm^2) zu erreichen. Zu einem späteren Zeitpunkt, als mit „Schutzschilden“ bezüglich des Indiumdampfes gearbeitet wurde (und auch ein nicht ganz so hoch dotiertes PVG von $0,1 \Omega\text{cm}$ genutzt wurde) ergaben sich die höchsten Wirkungsgrade im Rahmen der vorliegenden Arbeit. Abbildung 6.14 gibt einen Überblick über die während des TREASURE-Projekts erreichten Wirkungsgrade von LPE-Solarzellen mit einer Fläche von 25 cm^2 :

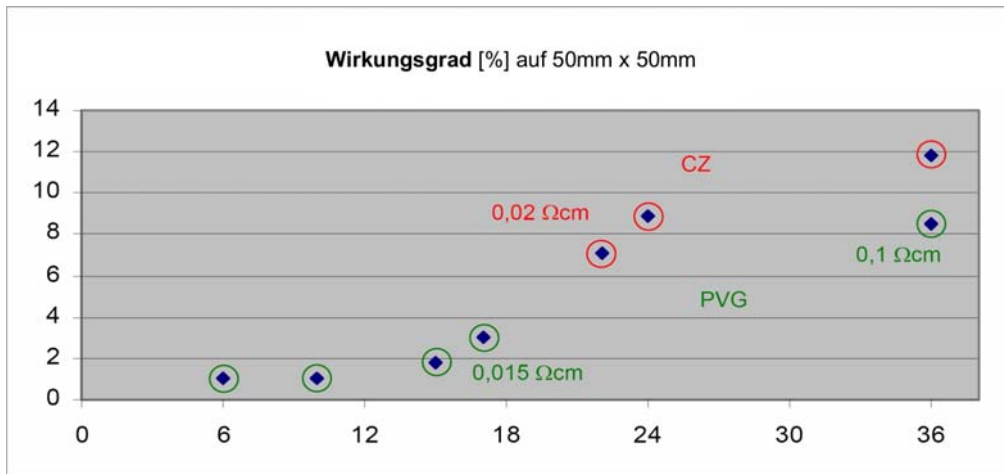


Abbildung 6.14: Beste Wirkungsgrade im Verlauf des TREASURE-Projekts; x-Achse: Projekt-Monate

Für die zwei besten LPE-Solarzellen werden in folgender Graphik die IV-Kurven mit samt ihrer wichtigsten Solarzellen-Parameter gezeigt:

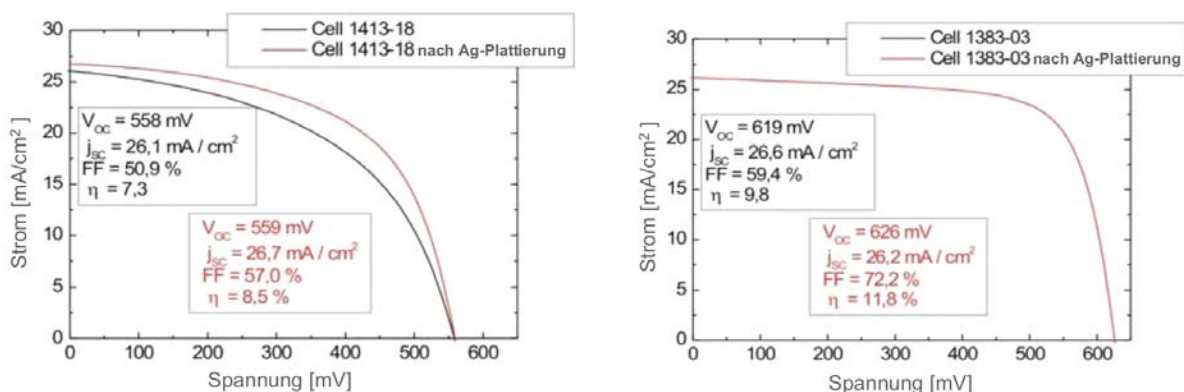


Abbildung 6.15: IV-Kurven der besten LPE-Solarzellen des TREASURE-Projekts

In Abbildung 6.4 wurden bereits die Probleme beim Ag-Frontseitendruck auf LPE-Schichten gezeigt. Aus diesem Grund wurden die beiden besten LPE-Solarzellen mit Silber nachplattiert, was zu einer erwarteten Verbesserung im Füllfaktor und Wirkungsgrad führte.

6.4 Erläuterungen zur LPE-Dünnschichtsolarzelle

Die Aufgabe einer Solarzelle ist die möglichst effiziente Umwandlung von Sonnenlicht in elektrische Energie. Dafür ist es notwendig, dass die optische Absorption hoch und die Rekombination gering ist. Ausgangsmaterial für das LPE-Solarzellenkonzept sind hochdotierte Silizium Wafer mit einer p-Dotierung im Bereich von $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Wie von Kopecek [4] experimentell gezeigt, ist dieses Material für die direkte Erzeugung von Solarzellen ungeeignet. Warum dies so ist, lässt sich leicht anschaulich begründen. Für die Lebensdauer τ_{gesamt} gilt:

$$\frac{1}{\tau_{gesamt}} = \frac{1}{\tau_{Strahlung}} + \frac{1}{\tau_{Auger}} + \frac{1}{\tau_{trap}} \quad (6.1)$$

In folgender Graphik aus [37] ist der Zusammenhang zwischen Dotierkonzentration und Lebensdauer angegeben:

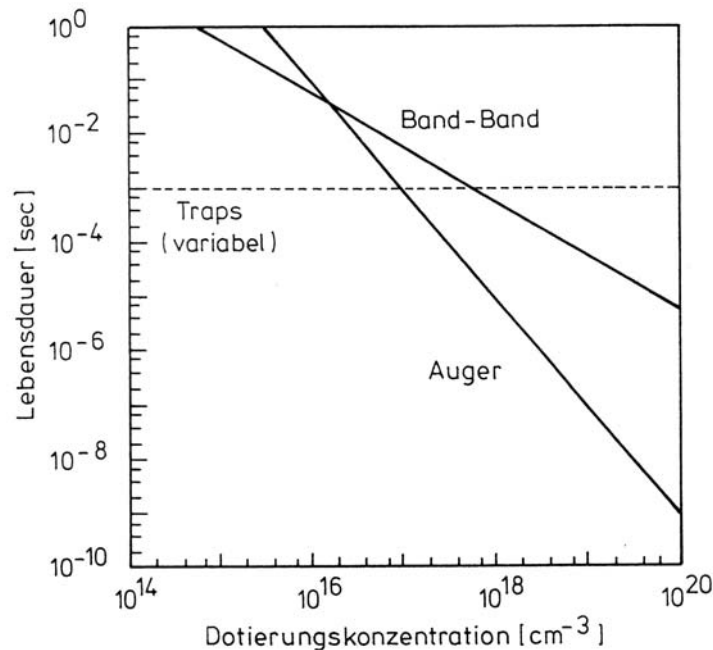


Abbildung 6.16: Abhängigkeit der verschiedenen Trägerlebensdauerprozesse von der Dotierung [37]

Bei einer Grunddotierung oberhalb von 10^{18} cm^{-3} spielt die Auger-Rekombination eine dominante Rolle. Aufgrund der geringen Lebensdauer rekombiniert nahezu jeder freie Ladungsträger, bevor er zum Strom der Solarzelle beitragen kann.

Durch die Methode der Flüssigphasenepitaxie wird es möglich, eine Schicht von etwa $30\ \mu\text{m}$ Dicke mit einer p-Dotierung zu erhalten, welche im Bereich der Grunddotierung einer typischen multikristallinen Solarzelle von etwa $5 \times 10^{16}\ \text{cm}^{-3}$ angesiedelt ist. Dies ermöglicht die Herstellung einer Si-Dünnschicht solarzelle aus dem Waferäquivalent, also dem hochdotierten Wafer mit aufgewerteter Dünnschicht. In Abbildung 6.17 ist zu erkennen, dass für dünnere Wafer der theoretisch maximale Wirkungsgrad bei leicht steigenden Werten für die Dotierung zu erreichen ist:

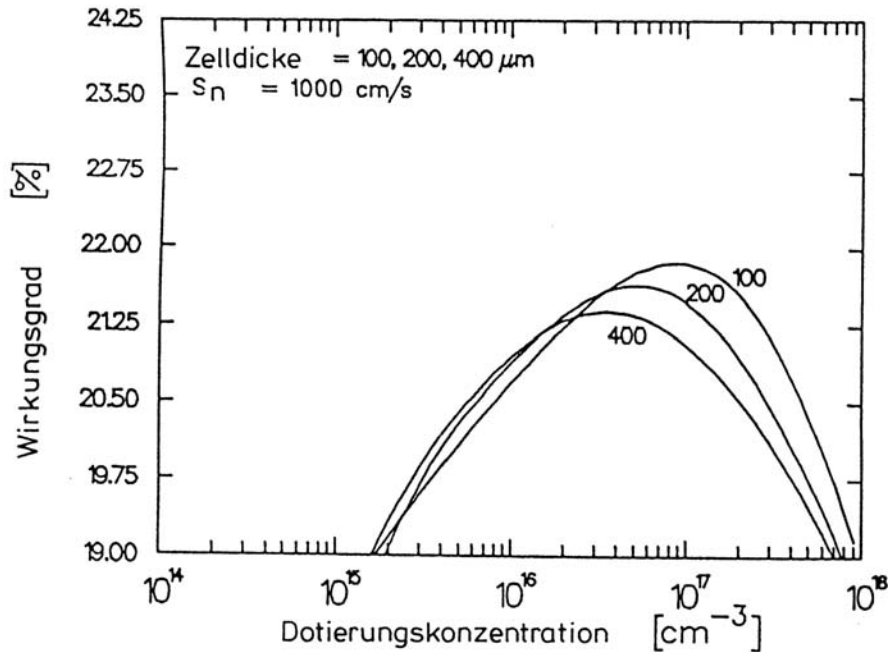


Abbildung 6.17: theoretischer Wirkungsgrad einer n^+p -Si-Solarzelle als Funktion der Dotierung N_A der Basis, mit Zelldicke als Parameter, aus [37].

Somit ist prinzipiell eine leicht erhöhte Dotierung für eine Si-Dünnschicht solarzelle günstig. Die Besonderheit der experimentell erhaltenen Dotierprofile ist im PC1D-Profil von Abbildung 6.8 berücksichtigt und resultiert in einem theoretisch möglichen Wirkungsgrad von $\eta = 12,9\ \%$ für den nichttexturierten und $\eta = 14\ \%$ für den texturierten Fall. Für die Simulation wurden Werte für die Lebensdauer, die Dotierung, den Emitterschichtwiderstand etc. angenommen, wie sie typischerweise an LPE-Schichten und Solarzellen gemessen werden (siehe Abbildung 6.10). Da die optische Absorption gerade bei der Dünnschicht solarzelle von entscheidender Bedeutung ist, war die elektrochemische Texturierung des CNRS Thiais eingeplant. Das Pinhole-Problem verursachte eine zeitliche Enge gegen Ende des TREASURE-Projekts. Deshalb wurde auf eine EC-Texturierung bei den besten erreichten LPE-Solarzellen verzichtet. Der besterzielte Wirkungsgrad für die CZ-LPE-Solarzelle von $11,8\%$ passt gut zum theoretischen Wirkungsgrad der PC1D-Simulation. Es bleibt zu klären, warum der erreichte Wirkungsgrad von $\eta = 8,5\ \%$ für die auf $0,1\ \Omega\text{cm}$ PVG-Substrat basierende LPE-Solarzelle (1413-18 nach-Ag-Plattierung, siehe Abbildung 6.15) so weit vom theoretischen Potential ab-

weicht. Einerseits weicht die Grunddotierung dieser Zelle von der Simulation ab, welches aber eher für eine bessere Solarzelle sprechen sollte. Ein Punkt für die Begründung einer kurzen Diffusionslänge findet sich hier wieder in der Auger-Rekombination. Andererseits dürfte aber die Abweichung im Wirkungsgrad in der schlechten Kristallqualität der LPE-Schicht (auf multikristallinem Substrat) begründet sein. Im Zwei-Dioden-Modell (siehe z.B. [37]) wird der Rekombination in der Raumladungszone der Solarzelle in Form einer zweiten parallel geschalteten Diode Rechnung getragen. Die Diodengleichung lautet:

$$I(U) = I_{01} \left[\exp \left(\frac{U - IR_s}{n_1 U_T} \right) - 1 \right] + I_{02} \left[\exp \left(\frac{U - IR_s}{n_2 U_T} \right) - 1 \right] + \frac{U - IR_s}{R_p} \quad (6.2)$$

I_{01} bezeichnet die Sättigungsstromdichte, I_{02} die zusätzliche Rekombinationsdichte aus der Raumladungszone. R_s und R_p stehen für Serien-, und Parallelwiderstand und U für die angelegte Spannung in Vorwärtsrichtung; n_1 und n_2 werden Idealitätsfaktoren der Dioden genannt. Mit Hilfe des Newtonschen Näherungsverfahrens kann die Gleichung gelöst werden [38]. Für den Faktor n_1 folgt daraus 1 und für n_2 typischerweise 2. Durch eine Näherungssimulation² konnte die Dunkelkennlinie der oben genannten Solarzelle 1413-18 (nach Ag-Plattierung) angefitet werden:



Abbildung 6.18: Rechnerischen Näherung durch Simulation an eine gemessene I-V-Kennlinie.

²Software wurde von Bernhard Fischer geschrieben. Er war zu dieser Zeit Mitglied des LS Bucher an der Universität Konstanz.

Die errechneten Werte für den Shunt-Widerstand ($9765 \Omega\text{cm}^2$) und den Serien-Widerstand ($0,004966 \Omega\text{cm}^2$) deuten auf einem fehlerfreien Solarzellenprozess hin. Die Werte für I_{01} ($2,339 \times 10^{-14} \text{Acm}^{-2}$) und n_1 (1) sind unauffällig. Allein die Werte bezüglich der zweiten Diode sind auffällig. Die Stromdichte I_{02} ($4,19 \times 10^{-6} \text{Acm}^{-2}$) hat einen hohen Wert und für den zweiten Diodenfaktor ergibt sich ein Wert von 4,013. Diese hohen Werte lassen sich durch die schlechte Kristallqualität (LPE-Wachstum auf verschiedenen Kristallorientierungen) in der Raumladungszone begründen. Genauer dazu findet sich in der Arbeit: „The Origin of Ideality Factors $n > 2$ of Shunts and Surfaces in the Dark I-V Curves of Si Solar Cells“ von Otwin Breitenstein [39]. Aus dem hohen Wert für den zweiten Diodenfaktor folgt ein geringer Füllfaktor und damit ein geminderter Wirkungsgrad für die Solarzelle 1413-18 nach Ag-Plattierung.

Bei genauerer Betrachtung der I-V-Kurve und der zugehörigen Parameter fällt ein unrealistisch guter Wert des Serien-Widerstands von $0,004966 \Omega\text{cm}^2$, und eine Asymmetrie um die Nulllage der Spannung auf. Diese Asymmetrie lässt sich durch Schottky-Kontakte begründen. Eine genauere Diskussion zu diesem Thema findet sich in einer Arbeit von Huster [40]. Schottky-Kontakte könnten wiederum auf eventuell noch vorhandene Pinholes hindeuten.

7 Diskussion der Flüssigphasenepitaxie-Solarzelle

Die treibende Kraft der gesamten Photovoltaik-Industrie liegt in der enormen Nachfrage nach bezahlbaren Photovoltaik-Anlagen. Der größte Kostenfaktor sind hierbei die Module. Der heutige Modulpreis liegt bei etwa 4 Euro/Watt(peak)¹. Einen Großteil der Kosten für das klassische Modul aus multi- oder monokristallinen Silizium-Solarzellen verursachen die Silizium-Wafer. Ein Waferäquivalent, geschaffen mittels Flüssigphasenepitaxie, müsste um kommerziell interessant zu sein preislich etwa in der Größenordnung heutiger Silizium-Wafer liegen. Die Kosten für die Prozessierung einer typischen Solarzelle aus einem vorhandenen Wafer und die Prozessierungskosten einer LPE-Solarzelle aus einem vorhandenen Waferequivalent unterscheiden sich kaum.

Im Folgenden werden die Kosten für die LPE-Schicht pro Watt(peak) unter idealisierten Bedingungen abgeschätzt:

- Es soll ein idealer Probenhalter aus Halbleitergraphit mit schrägen Schlitzten für 30 Wafer à 100 cm² verwendet werden.
- Es sollen zunächst die Anschaffungs- und Entwicklungskosten für eine LPE Anlage vernachlässigt werden.
- Es wird von einem vollautomatischen Verfahren ausgegangen. Personalkosten werden vernachlässigt.
- Eventuell anfallende Kosten für Indium sollen ebenfalls vernachlässigt werden. (Es wird davon ausgegangen, dass eine Indiumschmelze ungefähr 1000 mal verwendet werden kann, bevor sie durch ein Zonenreinigungsverfahren wieder recycelt werden müsste.)
- Es darf nur höchst reiner Wasserstoff verwendet werden, wozu ein Palladiumfilter zwischengeschaltet wird. Der Preis für einen Liter höchst reinen Wasserstoff beträgt ca. 0,01 Euro. Da mit einem Durchsatz von ca. 400 l pro LPE-Experiment gearbeitet wurde, entstehen hierfür etwa Kosten von 4 Euro.
- Die Stromkosten für ein LPE-Experiment, für welches wir etwa 40 kWh verbraucht haben, betragen ca. 6 Euro.

¹Watt(peak) bezeichnet die maximale Leistung einer Solarzelle bzw. eines Solarmoduls unter voller Sonnenstrahlung

- Im Verlauf der LPE-Experimente wurde festgestellt, dass der Graphitprobenhalter nach Möglichkeit vor jedem Experiment bei 2500°C in HCl-Atmosphäre ausgebacken werden muss. Hierfür entstanden Kosten in Höhe von knapp 100 Euro. Geht man davon aus, dass dieser Preis bei einer vor Ort vorhandenen Anlage um den Faktor 10 gedrückt werden kann, so verbleiben für die Probenhalter-Reinigung Unkosten in der Mindesthöhe von 10 Euro pro LPE-Experiment. Allein die hohen Stromkosten für diesen Hochtemperaturprozess rechtfertigen diese Annahme.

Unter diesen sehr vereinfachten und idealisierten Bedingungen ergibt sich ein Prozesspreis von mindesten 20 Euro pro LPE-Prozess. Geht man von einem Wirkungsgrad der späteren LPE-Solarzelle von $\eta = 12\%$ aus so erreichen wir mit einem "LPE-Run" maximal LPE-Schichten für 36 Watt(peak). Somit ergibt sich unter sehr idealisierten Bedingungen ein Preis von über 0,5 Euro pro Watt(peak). Selbst diese sehr idealisierte und mit Sicherheit zu niedrig angesetzte grobe Abschätzung führt zu Unkosten, welche für eine kommerzielle Solarzelle zu hoch sind. In einer früheren Arbeit von Peter [41] wurde gezeigt, dass Kosten von weniger als 10 Dollar-Cent pro 125 x 125 mm² LPE-Schicht rentabel sein könnten. Dies entspricht etwa 4 Dollar-Cent pro Watt(peak), also ca. 0,03 Euro pro Watt(peak). Wenn bedacht wird, dass die gesamten Entwicklungs- und Anlagenkosten bei dieser Abschätzung nicht berücksichtigt worden sind, wird schnell ersichtlich, dass das vorliegende Konzept der LPE-Solarzelle nicht wirtschaftlich sein kann. Im Übrigen gibt es zwei weitere bedeutsame Punkte, die gegen eine Realisierung des LPE-Solarzellkonzepts im industriellen Maßstab sprechen:

- Der verbleibende hohe Entwicklungsaufwand, der für das Gelingen nötig wäre um eine hohe Ausbeute der hochdotierten Wafer mit verwendbarer LPE-Schicht nach dem LPE-Verfahren zu erhalten.
- Die Indium-Frage ist keineswegs geklärt. In den letzten 4 Jahren hat sich der Indium-Preis für das verwendete 6N Indium mehr als vervierfacht. Im Frühling 2006 kostete 6N Indium ca. 1300 USD pro kg.

Die Indium-Problematik hat neben der verschärften Kostensituation noch eine weitere Dimension. Es wird typischerweise als Nebenprodukt beim Zinkabbau gewonnen und hat nur einen Massenanteil an der Erdhülle von $1 \cdot 10^{-5} \%$. Das wirtschaftlich abbaubare Indium-Gesamtvolumen liegt bei etwa 2800 Tonnen weltweit [42]. Im Jahre 2005 wurden allerdings bereits 400 Tonnen verbraucht [42]. Aufgrund der steigenden Produktionsmenge von CIS-Solarzellen (für welche Indium gebraucht wird) und des weiterhin boomenden Marktes für TFT-Displays² wird der Indium-Verbrauch des Jahres 2005 für die unmittelbar folgenden Jahre sicherlich nicht geringer werden. Mittelfristig wird Indium zur Mangelware werden. In Abbildung 7.1 ist die Preisentwicklung für 3N Indium für die Jahre 2000 bis 2006 dargestellt.

Auch wenn in dieser Arbeit gezeigt werden konnte, dass es möglich ist, Waferäquivalente in Form von „großflächigen“ LPE-Schichten auf hochdotierten Substraten zu erzeugen,

²Verwendung von Indiumzinnoxid (ITO) als leitfähige Fensterschicht

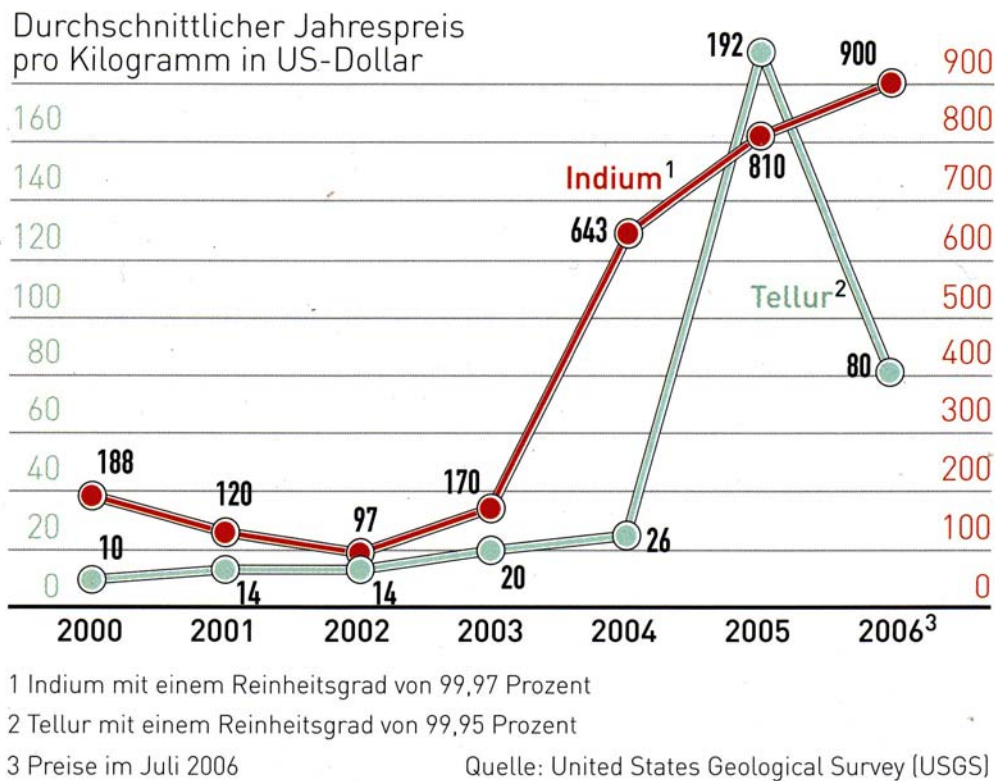


Abbildung 7.1: aus [42] zur Illustration der Indium-Preisentwicklung

welche in erster Näherung ein Verhalten wie ein klassischer Wafer aufweisen, so stellte sich im Laufe der Arbeit heraus, dass die Eliminierung des Silizium-Feedstockproblems mit einem neuen Indium-Feedstockproblem erkauft werden würde.

Die großflächige LPE-Solarzelle bleibt ein physikalisch höchstinteressantes Konzept. Sicherlich wäre es spannend, alles daran zu setzen, eine großflächige LPE-Solarzelle von mindestens 100 cm² Fläche mit einem hohen Wirkungsgrad ($\eta \geq 15\%$), also auch respektablem Werten für Füllfaktor, V_{OC} ³ und j_{SC} ⁴, zu realisieren. Aber ein solches Vorhaben sollte nicht zum Ziel haben, ein kommerzielles Produkt hervor zu bringen.

³offene Klemmspannung

⁴Kurzschlussstromdichte

8 Solarzellenkonzepte für die Zukunft

8.1 Direkte Umsetzung von metallurgischem Silizium zu gebrauchsfertigen multikristallinen Wafern mit Hilfe einer Zinnschmelze

Wie bei der Flüssigphasenepitaxie wird in diesem Konzept mit Hilfe einer Metallschmelze Silizium gereinigt. Anstatt jedoch eine geeignete Dünnschicht auf einem hochdotierten Substrat zu realisieren, soll sogleich der ganze Wafer aus einer mit Silizium übersättigten Zinnschmelze gezogen werden:

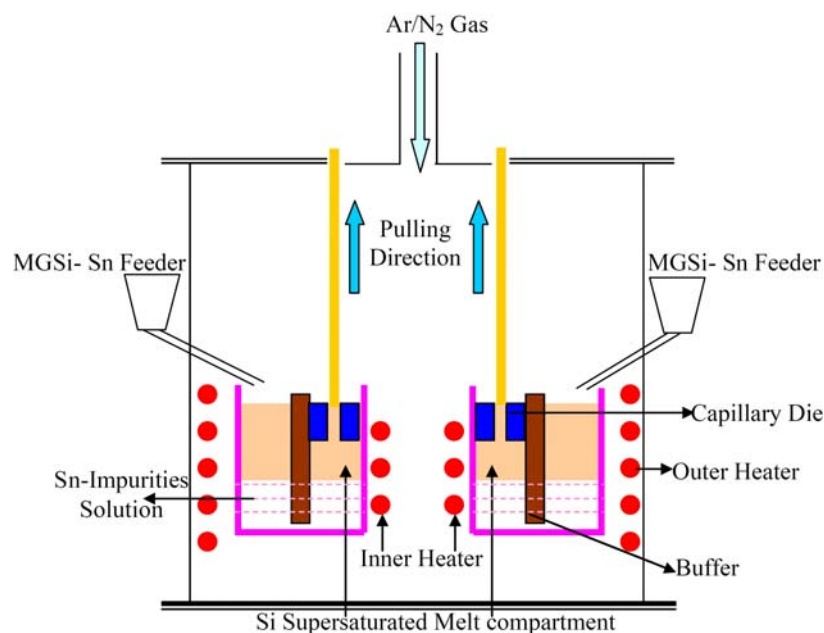


Abbildung 8.1: Konzept einer Anlage zum Ziehen von Silizium mit Hilfe einer Zinnschmelze [43]

Wie in Abbildung 8.1 zu erkennen ist, soll metallurgisches Silizium in Zinn gelöst werden. Nach dem das in Zinn gelöste Silizium die Pufferschicht (Buffer) überwunden hat, kann es zu Siliziumbändern gezogen werden. Dieses bandgezogene Silizium soll direkt als Wafer für die Solarzellenproduktion verwendet werden können. Die Verunreinigungen sollen dabei (wie bei der Flüssigphasenepitaxie) zum großen Teil in der Metallschmelze

verbleiben. W. Yuepeng et al. [43] konnten zeigen, dass das mit dieser Technik im Labormaßstab gezogene Bandsilizium eine deutliche geringere Verunreinigung aufweist, als metallurgisches Silizium. In folgender Tabelle ist der Reduktionsfaktor für verschiedene Elemente angegeben:

Elemente	Reduktionsfaktor MGSi → Bandsilizium
V,Mo,Mn,Ba,Zr	2000
Bi,Cr,Cu,Ni,Pb	1000
Ce,La,Co,Sr,Mg	500
K,Li	200
Ca,Zn,Sb	100
As	70
Ti	20
Cd	10
B	2,1
P	3,5

Tabelle 8.1: Durchschnittliche Reduktion von typischen Verunreinigungen im Silizium, gemessen mit GDMS.

Für die meisten metallischen Verunreinigungen ist diese Methode höchst effektiv. Leider sind die Effekte für Bor und Phosphor gering. Hierfür bedarf es noch weiterer Anstrengungen, die über das reine Lösen von metallurgischem Silizium in Zinn bei Normaldruck hinaus gehen. Ein weiteres Problem dieses Verfahrens ist der hohe Zinngehalt im gewonnenen Wafer. Es wird vermutet, dass die geringe Lebensdauer des bisher erzeugten Materials mit der noch schlechten Kristallqualität zusammenhängt, welche allerdings durch adäquate Wachstumsparameter beherrschbar werden sollte.

8.2 Dünnschichtsolarzelle 1: Verbindungshalbleiter-Konzept CIS/CIGS/CIGSSe

Neben Shell, Würth Solar und weiteren Firmen, die auf die CIS/CIGS-Solarzelle setzen hat sich die Firma Johanna Solar (unter Mitarbeit von Prof. Vivian Alberts, Department of Physics, Univ. Johannesburg) für die Herstellung von CIGSSe-Solarzellen entschieden. Die Abkürzung CIS steht für Kupfer (Cu), Indium (In) und Selen (Se). Wenn Indium zum Teil durch Gallium (Ga) ersetzt wird, kürzt man folgendermaßen ab: CIGS. Wenn zusätzlich Selen teilweise durch Schwefel (S) ersetzt wird verändert sich die Abkürzung weiter zu: CIGSSe. Die Produktionsschritte bleiben bei allen drei Varianten ähnlich. Eine moderne flexible CIS Zelle ist aus folgenden acht Schichten aufgebaut:

- Als Substrat wird meistens Kupfer verwendet. Es ist auch möglich, Molybdän, Stahl oder andere Metallfolien zu nutzen.

- Um negative Einflüsse des Substrats auf die Zelle zu verhindern, verwendet man eine leitfähige Zwischenschicht als Diffusionsbarriere.
- Auf diese Diffusionsbarriere wird eine Kontaktschicht (meist aus Molybdän) aufgebracht. Ihre Aufgabe ist es, den Kontaktwiderstand zu minimieren. Sie kann durch Sputtern oder aber galvanisch aufgebracht werden.
- Die Absorptionsschicht besteht aus Kupfer, Indium und Selen. Sie ist typischerweise $2\mu\text{m}$ dick. In ihr wird das absorbierte Licht in elektrische Energie umgewandelt. Es ist möglich diese drei Elemente sequentiell oder simultan galvanisch abzuscheiden. Danach ist ein Tempersschritt bei etwa 600°C für eine gute Formation der CIS-Schicht notwendig.
- Eine $\sim 50\text{ nm}$ dicke Cadmiumsulfid-Schicht dient als Pufferschicht und wird mit Hilfe eines chemischen Bades aufgebracht. In Zukunft soll diese Schicht ohne das Element Cadmium realisiert werden.
- Die durchsichtige Fenster-Schicht besteht aus Zinkoxid ($50\text{-}100\text{ nm}$ intrinsisch und $1\ \mu\text{m}$ dotiert). Diese Schicht wird momentan gesputtert. Für die Zukunft wird ein vakuumfreier Prozess angestrebt.
- Gridschicht: mittels Drucktechnik wird ein metallisches Gitter auf den Frontkontakt aufgebracht. Dies ermöglicht die Stromabnahme auf der Vorderseite.
- Die Zelle wird mit einem durchsichtigen Polymer-Lack zum Schutz vor Witterungseinflüssen versiegelt.

Beim konventionellen, unflexiblen CIS-Konzept werden die obersten beiden Schichten durch $2\text{-}3\text{mm}$ dickes Glas ersetzt. Anstelle eines gedruckten Grids kann man die Zelle auf der Vorderseite mit Kontaktbändern versehen. Die Vorderseite kann wiederum mit einer Glasscheibe abgeschlossen werden. Beide Zellkonzepte können problemlos verschaltet werden. Bei der flexiblen Zelle handelt es sich um eine einfache Reihenschaltung von Zellstreifen. Beim konventionellen Konzept mit Glas kann die Verschaltung mit Hilfe eines Lasers direkt während des Herstellungsprozesses realisiert werden:

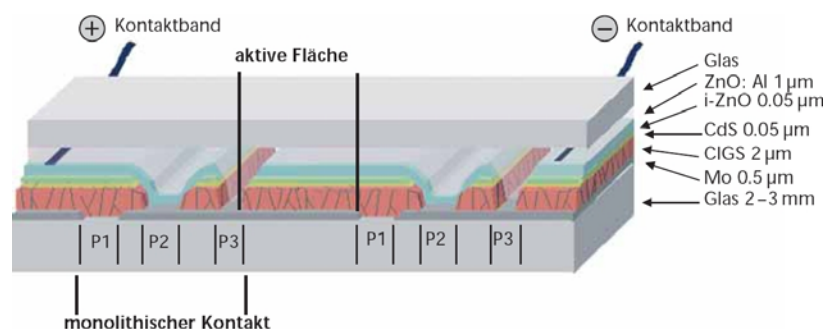


Abbildung 8.2: Reihenschaltung CIGS-Solarzellen, P1 bis P3 stehen für die Reihenfolge der Strukturierungsschritte; Streifenbreite der Zellen ca. 6mm [44]

Die heutigen Module erreichen momentan Größen bis zu $0,72 \text{ m}^2$ und besitzen typischerweise ein Nadelstreifenmuster (siehe Abbildung 8.3). Durch eine große verlustfreie Variationsmöglichkeit der Zellbreite können Modul-Spannungen in einem weiten Bereich realisiert werden.

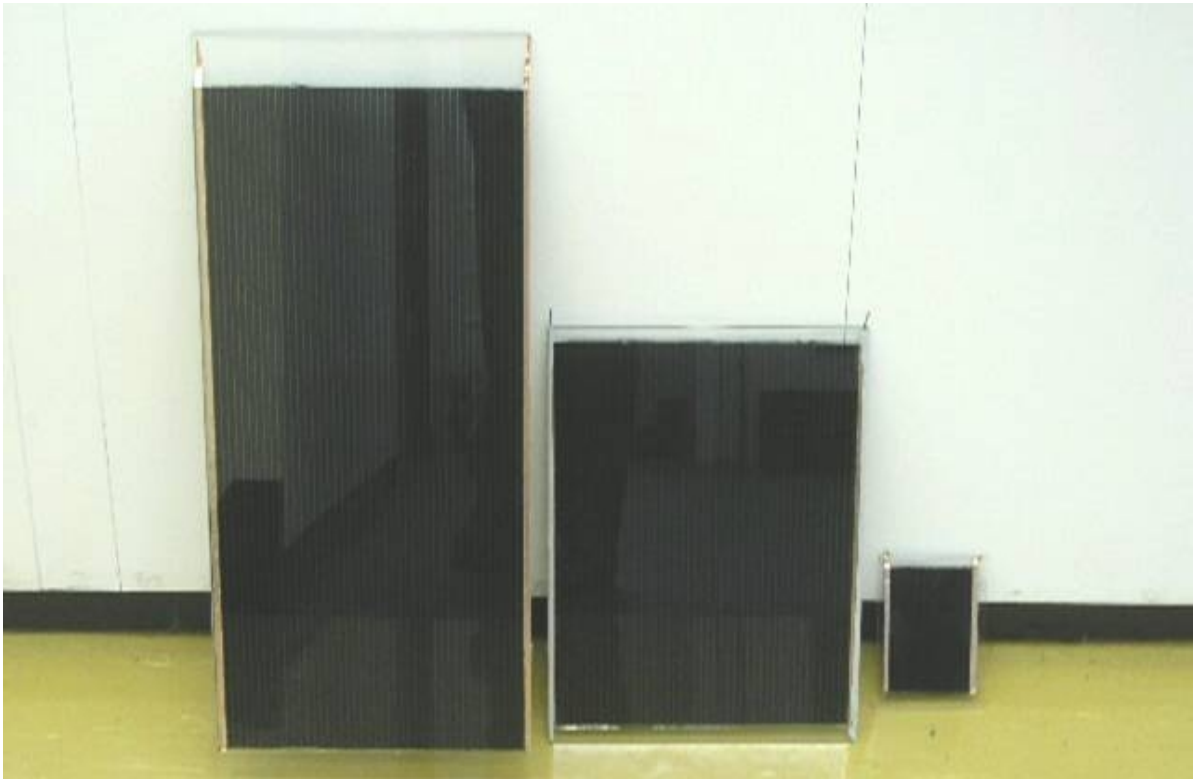


Abbildung 8.3: Prototypen von CIGS_{Se}-Solarzellen, $50 \times 30 \text{ cm}^2$, $30 \times 30 \text{ cm}^2$, $10 \times 10 \text{ cm}^2$ [45]

Die zwei großen Vorteile der CIS-basierten Solartechnologien und deren Variationen sind:

- Keinerlei Tendenzen zur Degradation, der „Staebler-Wronsky-Effekt“ ist für dieses Zellkonzept unbekannt.
- Sehr gute Erträge bei diffusem Licht, im Vergleich zu Silizium-basierten Solarmodulen.

Inzwischen konnten auch bemerkenswerte mittlere Modulwirkungsgrade von über 11% [46] in einer Pilotlinie von Modulen $> 0,5 \text{ m}^2$ gezeigt werden. Aufgrund der hohen Nachfrage nach Solarmodulen und den Vorteilen für den Architekturbereich (hinsichtlich der Optik), darf man gespannt sein, welche Verbreitung die CIS/CIGS/CIGS_{Se}-Solarzelle in den nächsten Jahren erfährt. Langfristig wird dieses Konzept aufgrund der in Kapitel 7 bereits dargestellten Indiumproblematik vermutlich kein Massenartikel werden.

8.3 Dünnschichtsolarzelle 2: Kristallines Silizium auf großflächigen Glassubstraten

Das CSG¹-Konzept [47] hat zum Ziel, die Vorteile der kristallinen Silizium Solarzelle mit den Vorteilen der Produktionskosten von Dünnschichtsolarzellen zu kombinieren. Wie bei der LPE-Solarzelle wird hier ein Weg gewählt, der nicht vom Silizium Feedstock Problem betroffen ist. Es werden nur kostengünstige und zukunftssichere, auf dem Weltmarkt in ausreichender Menge verfügbare Produktionsmittel (wie etwa Silan), verwendet. Für die Siliziumabscheidung erweist sich als besonders vorteilhaft, dass eine Produktionstechnik, die aus der Flachbildschirm-Herstellung bekannt ist, genutzt werden kann (siehe Abbildung 8.4).



Abbildung 8.4: Kommerzielle Dünnschicht-Beschichtungsanlage, Quelle: CSG Solar AG

Der Herstellungsprozess beginnt mit Borsilikatglas, welches einen sehr geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten besitzt. Nach gründlicher Reinigung des Glases wird es (um die Lichtabsorption zu erhöhen) durch Auftragen von Quarz-Partikeln aufgeraut, so dass insgesamt nur etwa $1,5 \mu\text{m}$ Silizium für die Lichtabsorption notwendig sind. Nacheinander werden nun mit Hilfe von PECVD SiN als Antireflexionsschicht, und danach drei amorphe Silizium-Schichten abgeschieden. Bei etwa 600°C wird das amorphe Silizium in einem Ofen zu kristallinen Silizium-Schichten umgeformt. Es entsteht ein multikristallines Material mit einer Korngröße von etwa einem Mikrometer. Um eine Vielzahl von kristallinen Defekten auszuheilen, werden die Module kurzzeitig auf eine Temperatur von 900°C geheizt. Danach folgt ein Wasserstoff-Passivierungsschritt,

¹Engl. Crystalline Silicon on Glass: CSG, zu Deutsch Kristallines Silizium auf Glas

bevor die Moduloberfläche durch einen Infrarotlaser in benachbarte Zellen unterteilt wird. Mit Hilfe von isolierendem Fotolack, Ätztechnik, Aluminiumsputtern und wiederum Lasertechnik wird eine Verschaltung der Zellen auf dem Modul realisiert (Abbildung 8.5).

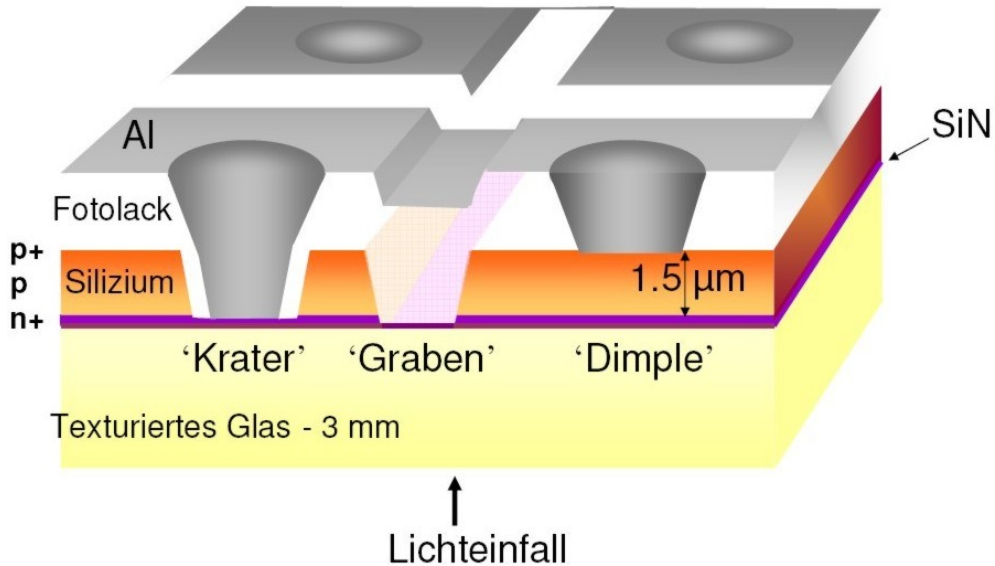


Abbildung 8.5: CSG Modul-Struktur [47]

Um Kurzschlüsse bei hohen Spannungen zu vermeiden, werden die Kanten der Module mittels Strahltechnik isoliert. Abschließend werden die Module kontaktiert, laminiert und in einen Aluminiumrahmen eingefasst. Kurzfristig wird ein Wirkungsgrad von $\eta \geq 7\%$ auf einer Fläche von $1,4 \text{ m}^2$ angestrebt. Die Produktionskosten für solch ein $\sim 100 \text{ W}$ Modul liegen etwa bei der Hälfte eines klassischen waferbasierten Moduls. Die Haltbarkeit beider Module ist vergleichbar.

8.4 Dünnschichtsolarzelle 3: Amorphes und mikrokristallines Silizium auf großflächigen Glassubstraten

Das Schweizer Unternehmen Oerlikon Solar, der amerikanische Anbieter Applied Materials und weitere Firmen sind dabei, ihre Erfahrungen in der Anlagentechnik für TFT-Displays in ein neues Solarzellenkonzept einfließen zu lassen. Wurden bisher Solarmodule aus amorphem Silizium vor allem für Kleinanwendungen (z.B. Uhren oder Solarlampen) verwendet, so sollen nun großflächige ($> 1 \text{ m}^2$) amorphe Solarmodule entstehen. Parallel zur amorphen Silizium-Solarzelle wird ein Tandemkonzept [48] angestrebt, welches aus einer amorphen und einer mikrokristallinen Siliziumschicht bestehen soll. In Abbildung 8.6 ist das Konzept mit seinen zwei Varianten gezeigt:

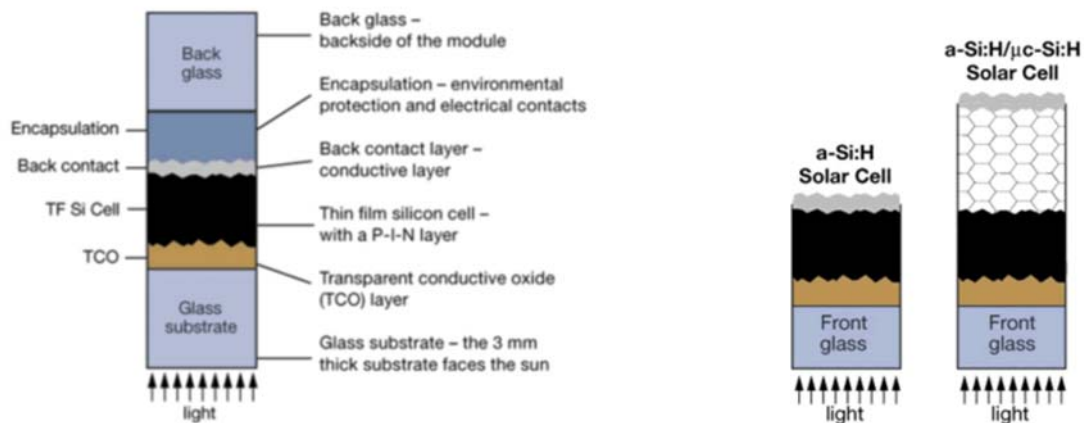


Abbildung 8.6: links: vertikale Struktur eines Silizium-Dünnschichtmoduls; rechts: beide Solarzellen-Varianten [49]

Im Wesentlichen ist die Solarzelle aus einer TCO²-Schicht, der Absorberschicht (zwei Varianten) und einer leitfähigen Rückkontaktschicht aufgebaut. Das Ganze wird auf eine Glasplatte abgeschieden und kann rückseitig mit einer Füllmasse und einer Glasscheibe verkapselt werden. In Abbildung 8.7 ist die Strukturierung gezeigt, mit der hohe Modulspannungen erreicht werden können:

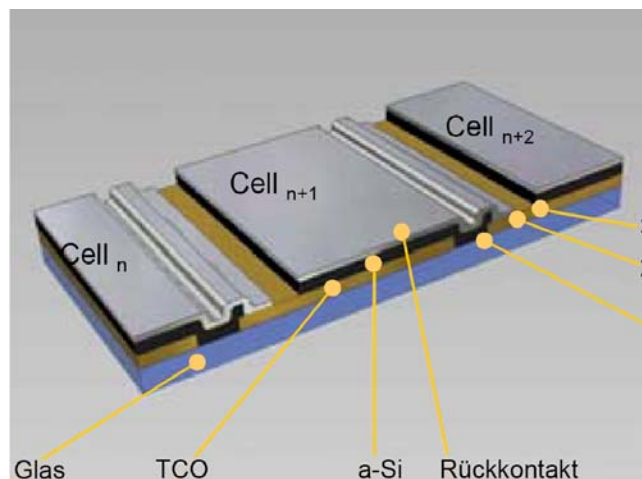


Abbildung 8.7: Modulstruktur; die Zahlen 1-3 geben die Reihenfolge der Laserschritte an [51]

Für ein amorphes Dünnschichtmodul mit einer TCO-Schicht aus ZnO ist ein stabiler Wirkungsgrad auf 1,4 m² von über 7% erreicht worden [50]. Für die Zukunft ist

²engl. Transparent Conductive Oxide, zu Deutsch, transparente leitfähige Oxidschicht

vorgesehen, mikromorphe Solarzellen zu fertigen. Abbildung 8.8 zeigt die spektrale Empfindlichkeit des Tandemkonzepts:

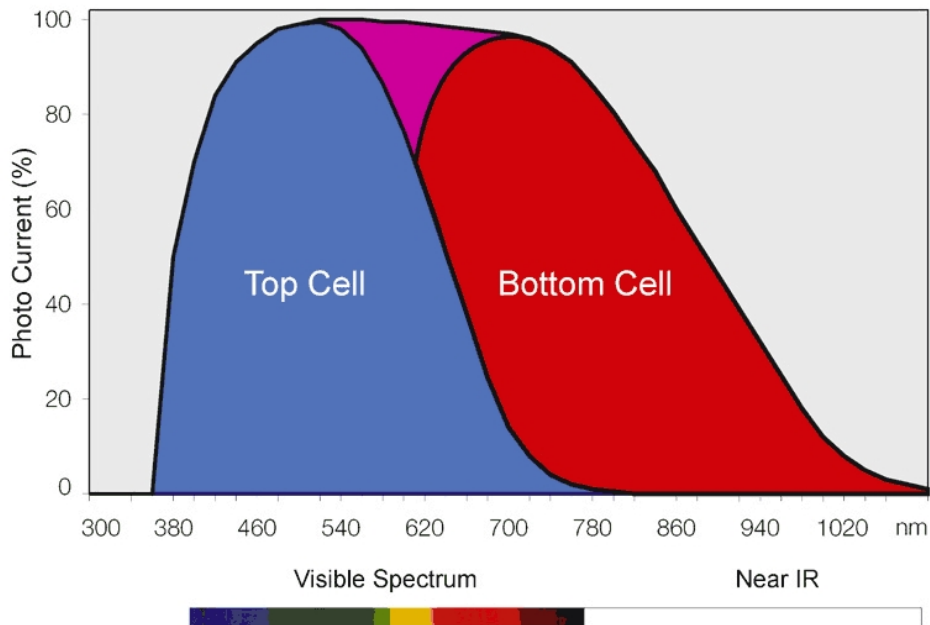


Abbildung 8.8: Spektrale Empfindlichkeit der mikromorphen Si-Solarzelle; Top Cell: amorphes Silizium; Bottom Cell: mikrokristallines Silizium [51]

Für die mikromorphen Module im Flächenbereich von über einem m^2 werden stabilisierte Wirkungsgrade im Bereich zwischen 8 und 10% erwartet. Die gesamte Technik der amorphen wie auch der mikromorphen Module basiert auf mehr oder weniger bekannten Verfahren aus der Flachbildschirm-Produktion. Das ZnO kann z. B. aufgesputtert werden; die aktive Schicht soll mittels Si-PECVD abgeschieden werden. Es kommen nur industrielle Betriebsmittel (wie z.B. Silan) zum Einsatz, für welche auf absehbare Zeit kein Feedstockproblem zu befürchten ist.

9 Zusammenfassung

Dem Rohstoffmangel, der in den letzten Jahren in der Photovoltaik-Industrie entstanden ist, versucht man mit unterschiedlichsten Methoden zu begegnen. Auch der in dieser Arbeit vorgestellte Ansatz der Flüssigphasenepitaxie-Solarzelle nimmt sich dem Silizium-Feedstock Problem an. Die Firma Elkem, der weltweit größte Rohsilizium-Produzent, begann vor Jahren schon mit eigenen Versuchen zur Reinigung seines metallurgischen Rohsiliziums. Mittels pyrolytischer und hydrolytischer Verfahren wurde begonnen, dieses Rohsilizium zu reinigen. Es entstand das UMG-Silizium, heute PVG-Silizium genannt. Dieses Silizium entsprach mit seiner hohen Bor-Dotierung keineswegs dem Standard für Solar-Silizium. Im Rahmen eines Experiments, bei dem zunächst der Wafer aus PVG-Silizium erzeugt und anschließend zu einer Solarzelle prozessiert wurde, erreichte Kopecek [4] einen Wirkungsgrad von $\eta \cong 1\%$. Dieser geringe Wirkungsgrad lässt sich leicht mit der hohen p-Dotierung von etwa $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ des PVG-Wafers erklären, denn die Lebensdauer wird bei solch hohen Dotierungen durch Auger-Prozesse maßgeblich beschränkt.

Um das PVG-Silizium mit einer möglichst einfachen Methode weiter zu optimieren und es für die Solarzellenindustrie zugänglich zu machen, kam man auf die Idee, mit Hilfe der Flüssigphasenepitaxie PVG-Wafer partiell zu reinigen. An der Universität Konstanz wurden eine Reihe von Experimenten im Rahmen mehrerer Projekte bezüglich der Aufwertung von PVG-Wafern mittels Flüssigphasenepitaxie durchgeführt. Kopecek [4] gelang es im Rahmen seiner Experimente bis zum Jahr 2002 eine LPE-Solarzelle aus PVG-Silizium in der Größe 2 cm^2 mit einem Wirkungsgrad von $\eta = 10\%$ zu erzeugen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine Weiterentwicklung dieser Arbeit betrieben. Es galt die Frage zu klären, ob dieses zuvor im Forschungsstadium befindliche Verfahren für eine Massenfertigung von Solarzellen geeignet sein könnte.

Der Flüssigphasenepitaxie-Prozess beginnt, nachdem die gereinigten und in die LPE-Anlage eingeschleusten PVG-Wafer in eine mit Silizium gesättigte Indiumschmelze getaucht werden. Durch Erhöhung der Temperatur von 800°C auf 1000°C erhöht sich die Menge von Silizium, welches in der Schmelze gelöst werden kann; die PVG-Wafer werden ausgedünnt. Nach der Ausdünnung wird die Temperatur wieder gesenkt und die nun übersättigte Lösung sorgt für eine Abscheidung einer Silizium-Schicht auf dem Substrat. Aufgrund der besseren Löslichkeit der hauptsächlich metallurgischen Verunreinigungen in der Schmelze verglichen mit der Löslichkeit in der zurück wachsenden LPE-Schicht findet ein Reinigungseffekt statt. In der vorliegenden Arbeit konnten Verunreinigungsreduktionen von zwei Größenordnungen gezeigt werden. Um aus dieser Schicht eine respektable Solarzelle zu gewinnen, verwendet man ein leicht modifiziertes klassisches Konzept für Solarzellen, basierend auf Silizium-Wafern. Anstelle des klassischen Wafers übernimmt in diesem Konzept das Waferäquivalent (bestehend aus hochdotiertem Substrat

mit wohldotierter LPE-Schicht) dessen Rolle. Aufgrund der geringen Absorberschichtdicke von nur ca. $25\mu\text{m}$ ist eine effektive Oberflächentexturierung, welche den Weg des Lichts im Absorber merklich verlängert, von entscheidender Bedeutung. Weiterhin ist eine SiN-Antireflexionsschicht von Bedeutung, um einen möglichst großen Anteil des einfallenden Lichtes einzukoppeln. Eine eventuelle Barrierschicht zur Verhinderung des LPE-Wachstums auf der Rückseite muss entweder leitend sein, oder während des Solarzellenprozesses durchgefeuert werden. Der Front- und Rückkontakt der LPE-Solarzelle wird mit herkömmlicher Siebdrucktechnik aufgebracht. Der Emitter soll ebenfalls auf klassischem Wege mittels POCl_3 -Diffusion realisiert werden.

Hatte Kopecek noch mit einer horizontalen LPE-Anlage für Wafergrößen von maximal $2,5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ mit nur drei „Wafer-Einschüben“ gearbeitet, so wurde zu Beginn der vorliegenden Arbeit eine LPE-Anlage für Wafergrößen von $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ in Betrieb gesetzt. Die vorgegebenen Dimensionen des Ofens ließen eine Stückzahl von ca. 50 Wafern zu. Frühe Vorversuche von Dr. Kristian Peter¹ mit der im Aufbau befindlichen neuen vertikalen LPE-Anlage zeigten vor Beginn dieser Arbeit sehr große Probleme mit horizontal gehaltenen 100 cm^2 -Wafern. Sehr viel Indium wurde beim Entladen der Wafer mit heraus geschöpft. Am Anfang dieser Arbeit galt es, die neue Anlage zu komplettieren. Als erstes wurden Experimente bezüglich möglicher rückseitiger Barrierschichten (einseitiges LPE-Wachstum) im Rahmen des nationalen BarNet-Projekts durchgeführt. Hierzu wurde ein Probenhalter aus Quarzglas mit vertikaler Halterung für 19 Wafer à $5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ vor Ort angefertigt. Die Proben wurden von verschiedenen Universitäten und Instituten bereit gestellt. Bald zerbrach der erste selbstgeschweißte Probenhalter aus Quarzglas; ein neuer mit 25 „Wafer-Einschüben“ für eine Waferfläche von 25 cm^2 wurde gebaut. Im Laufe dieser Versuche zum Barriertest stellte sich heraus, dass die beste Methode zur einseitigen Abscheidung die Doppelbeladung von „Wafer-Einschüben“ war. Auf diese Art und Weise wurde auf jedem der zwei Wafer, die in einen Schlitz geladen wurden, immer nur eine Seite mit einer LPE-Schicht versehen. Bei der anschließenden Reinigung in Königswasser, welche vorgesehen war um die Waferäquivalente von Indiumresten zu befreien, ließen sich die gemeinsam geladenen Wafer problemlos trennen. Es wurde festgestellt, dass Quarzglas allerdings bei erhöhten Temperaturen mit Indium reagiert und eine störende „Schlacke“ bildet.

Im Anschluss an diese wichtige Erkenntnis wurde begonnen, einen Probenhalter für 100 cm^2 -Wafer zu konstruieren, welcher in die vorgegebenen Dimensionen der Anlage passen sollte und welcher zugleich möglichst viele Wafer aufnehmen können sollte. Ein Anforderungskatalog wurde aufgestellt; in Zusammenarbeit mit Herrn Adrian Müller² entstand ein erster Probenhalter in Form eines dreidimensionalen Computermodells. Dieser Entwurf hatte 27 senkrechte Wafer-Slitze und machte es möglich 54 Wafer aufzunehmen. Wenig später wurde dieses Modell dann auch von den wissenschaftlichen Werkstätten aus Halbleitergraphit gefertigt. Bald darauf fanden erste Experimente statt. Zunächst wurde viel Zeit darauf verwendet eine möglichst homogene Abscheidung auf der gesamten Waferfläche zu erreichen. Es gelang die Parameter der drei Temperatur-

¹Einer von zwei Gruppenleitern der Photovoltaik-Abteilung an der Universität Konstanz

²Mitarbeiter der wissenschaftlichen Werkstätten an der Universität Konstanz

kurven entsprechend zu justieren und durch Rotation des Probenhalters im Graphit-Tiegel für äußerlich homogene Beschichtungen zu sorgen. Das CNRS in Thiais hatte zur Aufgabe die Oberfläche der LPE-Schicht mittels Elektrochemie im Rahmen des LPE-Solarzellenkonzepts zu texturieren. Die Texturierung misslang. Zudem zeigte ein früher LPE-Solarzellen-Run, der ohne Oberflächentextur zu Testzwecken durchgeführt worden war, große Probleme mit lokalen Kurzschlüssen. Schnell wurde die Ursache identifiziert. Die LPE-Schichten hatten mikroskopisch kleine Löcher: Pinholes. Es wurde klar, dass die Experimentierbedingungen zu unrein waren. Zunächst wurde die Vermutung ange stellt, ob der sich bildende Graphitstaub zwischen dem drehenden Probenhalter und dem Tiegel für diese Pinholes verantwortlich ist. Mikroskopische Untersuchungen hatten gezeigt, dass der Graphitstaub mit Partikelgrößen um $25\ \mu\text{m}$ der Größenordnung der Pinholes entsprach. Als erste Maßnahme wurde der Probenhalter im Radius verkleinert, so dass kein Abrieb mehr entstehen konnte. Eine neue Indiumschmelze wurde angesetzt. Zudem wurde klar, dass der Graphithalter außerhalb der LPE-Anlage während des Ladevorgangs der Wafer Kondenswasser aufnahm, welches während des LPE-Prozesses zu Störungen (Oxidinseln) führen konnte. Ein neuer Graphitprobenhalter aus Halbleitergraphit mit einer versiegelten Oberfläche wurde in Auftrag gegeben. Währenddessen wurden viele Anstrengungen unternommen, um mit der LPE-Anlage so sauber wie möglich arbeiten zu können. Hatten wir mit einem Wasserstoff-Argon Gemisch als Schutzgas begonnen so wurde bald nur noch mit höchstreinem Wasserstoff gearbeitet. Direkt vor dem Einschleusen wurden die Wafer weiterhin kurz in Flusssäure getaucht, um jegliches Oxid zu entfernen. Parallel zu all diesen Anstrengungen wurde von Silvan Leinss (im Rahmen seiner Tätigkeit als wissenschaftliche Hilfskraft) eine Software entwickelt, welche semiautomatisches Prozessieren möglich machte und zu besserer Reproduzierbarkeit von Ergebnissen führt. Nach einer Reihe von Experimenten mit Variationen der Temperaturkurven unter verbesserten Rahmenbedingungen und mit vielen Abstandsvariationen der Wafer im Probenhalter gelang es bald, LPE-Schichten im Bereich von ca. $1\text{-}5\ \text{cm}^2$ geschlossen (d.h. pinhole-frei) abzuschneiden. Sobald dies möglich war, wurden ECV-Messungen zur Bestimmung von Dotierprofilen dieser geschlossenen LPE-Schichten durchgeführt. Es zeigte sich ein Anstieg der Dotierung zum hochdotierten Substrat hin sowie eine zu geringe Dicke der LPE-Schicht. Mit Hilfe von PC1D-Simulationen konnte ein Dotierprofil, welches dem ansteigenden Profil in der LPE-Schicht gerecht wurde, ermittelt werden. Wiederum mit Hilfe von Abstandsvariationen der Wafer und Variation der Temperaturführung kamen wir dem simulierten Profil, welches ein Wirkungsgradpotential für unser LPE-Solarzellkonzept von $\eta = 14\%$ aufwies, sehr nahe. Parallel stattfindende Solarzellen-Runs, für welche inzwischen auch hochdotierte CZ-Wafer mit LPE-Schicht und hochohmige und somit hochwertigere PVG-Wafer mit LPE-Schicht verwendet wurden, kamen nicht über einen Wirkungsgrad von $\eta = 3\%$ auf $25\ \text{cm}^2$.

Auch wenn es gelungen war, das Pinhole-Problem auf wenigen Quadratzentimetern zu lösen und gewünschte Dotierprofile zu schaffen, so blieben größere Flächen mit Pinholes versehen. Dementsprechend waren schlechte, zum Teil kurzgeschlossene LPE-Solarzellen mit einer Fläche von $25\ \text{cm}^2$ die Folge. Es erhärtete sich die Vermutung, dass sich kleine Oxidinseln auf der Oberfläche während der LPE-Experimente zu Pinholes „wandeln“. Trotz höchst reiner Prozessierung blieb dieses Problem bestehen. Schlussendlich kam

die Vermutung auf, dass das hochdampfende Indium während der Thermalisierung des Probenhalters innerhalb der LPE-Anlage für Oxidinseln auf den Wafern sorgen könnte. Und tatsächlich, in dem Moment, in dem man begann dem Dampf ein Hindernis in den Weg zu „stellen“, bekamen wir akzeptable Solarzellen-Ergebnisse. Die Ausgestaltung eines Probenhalters wurde zu schrägen Schlitzten hin geändert und der Probenhalter wurde bei 2500°C in HCl-Atmosphäre ausgebacken. Der unterste Wafer „verstellte“ nun dem Indiumdampf den Weg. Es gelang eine respektable LPE-Solarzelle zu prozessieren. Das beste Ergebnis war ein LPE-Solarzelle basierend auf einem hochdotiertem CZ-Wafer mit einem Wirkungsgrad von $\eta = 11,8\%$ auf einer Fläche von 25 cm². Ein weiterer Erfolg gelang, als ein Wafer im rechten Winkel unter die senkrecht stehenden Wafer in einem anderen Probenhalter geklemmt wurde. Basierend auf einem multikristallinen 0,1 Ω cm PVG-Wafer mit LPE-Schicht konnte eine LPE-Solarzelle mit einem Wirkungsgrad von $\eta = 8,5\%$ auf einer Fläche von 25 cm² realisiert werden.

Der endgültige Beweis der Realisierung respektabler und großflächiger LPE-Schichten, zeigte eine Schicht auf einem hochohmigen CZ-Wafer, der sich bei der elektrochemischen Texturierung beim CNRS zum ersten Mal wie gewünscht verhielt. Diese Probe wurde mit dem „Schrägschlitz-Probenhalter“ erzeugt. Problematisch ist die Tatsache, dass für den neuen Probenhalter ein alter Probenhalter transformiert wurde, der nun zwei Schlitzorientierungen hat. Diese sorgten für Probleme, da die Wafer an den Stellen, an den sich die Schlitzkreuze kreuzen, festwuchsen.

Falls eine Weiterentwicklung der großflächigen LPE-Solarzelle angestrebt werden sollte, empfiehlt es sich daher, einen „schrägen Probenhalter“ direkt aus einem neuen Stück Halbleitergraphit herzustellen. Aufgrund des auslaufenden TREASURE-Projekts war dies nicht mehr möglich.

Insgesamt scheint eine Weiterverfolgung des LPE-Solarzellenkonzepts aufgrund des hohen Aufwands, der hohen Kosten und der zudem geringen Ausbeute nicht empfehlenswert, wenn man eine kommerzielle Umsetzung vor Augen hat. Ist man nur an der Machbarkeit einer großflächigen LPE-Solarzelle mit hohem Wirkungsgrad interessiert, ist die Konzentration auf eine horizontale Einwaferprozessierung empfehlenswert.

Abschließend wurden in dieser Arbeit Solarzellkonzepte für die Zukunft vorgestellt. Das Konzept der „Direkten Umsetzung von metallurgischem Silizium zu gebrauchsfertigen multikristallinen Wafern mit Hilfe einer Zinnschmelze“ scheint eine interessante Idee am Anfang ihrer Entwicklung zu sein. Was daraus wird, wird die Zukunft zeigen. Die Zukunft der CIS-Zelle und seiner Variationen scheint ein mittel- aber kein langfristiger Erfolg aufgrund des sich abzeichnenden Mangels an Indium bevor zu stehen. Im übrigen wäre die aufkommende Verknappung ein weiteres großes Problem für eine zukünftige LPE-Solarzelle als Massenprodukt. Der CSG-Solarzelle und der großflächigen amorphen bzw. mikromorphen Solarzelle scheint eine rosige Zukunft bevor zu stehen. Die CSG-Solarzelle wird bereits verkauft. Auch die beiden anderen großflächigen Silizium-Dünnschichtkonzepte werden wohl bald ihre Marktreife erreichen. Der große Vorteil all dieser drei Konzepte ist, dass sie mit Rohstoffen, welche in ausreichender Menge als Industriegüter zur Verfügung stehen, gefertigt werden können. Zudem scheinen die Herstellungskosten für ein typisches 100 Watt-Modul deutlich geringer auszufallen, als dies momentan für ein klassisches waferbasiertes Modul der Fall ist - auch wenn sie in

etwa die anderthalbfache bis doppelte Fläche haben. Vermutlich sind diese großflächigen Silizium-Dünnschichtkonzepte die ersten, die es schaffen werden, dem marktbeherrschenden Modul aus Si-Wafern einen relevanten Teil des Marktes abzunehmen, zumal dieser noch einige Zeit unter dem Silizium-Feedstockproblem leiden wird.

Literaturverzeichnis

- [1] taz Nr. 7828 vom 24.11.2005, Seite 12, Artikel: "Nach Öl bohren bringt keinen Profit mehr"
- [2] www.whitehouse.gov/stateoftheunion/2006/index.html
- [3] Photon-Statistik, Quelle: www.photon.de/photon/photon-aktion_install-leistung.htm
- [4] R. Kopecek, Silizium-Flüssigphasenepitaxie (LPE) : dünne Schichten auf kostengünstigen Si-Substraten und neuartige Metallisierungskonzepte für photovoltaische Anwendungen, Dissertation Universität Konstanz 2002
- [5] Diagramm erstellt für Wikipedia-gemeinfrei 18.02.2006, Quelle: www.erneuerbare-energien.de/inhalt/36646/20010/
- [6] A. Goetzberger, V.U. Hoffmann, Photovoltaic Solar Energy Generation, Springer, 2005, S. 4
- [7] M. Kaes et al.: Over 18% Efficient mc-Si Solar Cells from 100% Solar Grade Silicon Feedstock from a Metallurgical Process Route, 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, May 7-12, 2006 Waikoloa, Hawaii, USA
- [8] H. A. Aulich, F.-W. Schulze, Solar Grade Silicon - The view from a major user, 2nd Solar Silicon Conference (4/2005), München
- [9] R. Kopecek, SoG-Si feedstock: status, problems and solutions, www.uni-konstanz.de/photovoltaics/publication/pdf/SoG-Si%20Feedstock-summary2006.pdf
- [10] H. Watenberg, (1951). Z. Anorg. Allg. Chem. **265**, 186.
- [11] P.H. Keck, and J. Broder, (1953). Phys. Rev. **90**, 521.
- [12] A. J. Goss, (1953). J. Met. **40**, 1085.
- [13] L. A. D'Asaro, R. W. Landorf, and R. A. Furnanage, (1969). In „Semiconductor Silicon“ (R. R. Haberecht and E.L. Kern, eds.), p. 233. Electrochem. Soc., Princeton, New Jersey.

- [14] entnommen von www.sof-e.com, Internetauftritt der Firma SOF Optoelectronics GmbH, Gartenstr. 38, 52249 Eschweiler, Germany
- [15] H. J. Kim (1972). *J. Electrochem. Soc.* **119**, 1394.
- [16] B. Girault, F. Chevrier, A. Joullie, and G. Gougnot (1977). *J. Cryst. Growth* **37**, 169.
- [17] H. Nelson, *RCA Rev.*, **24**, 603 (1963).
- [18] K. Peter, Schnell wachsende kristalline Silizium-Dünnschichten, Dissertation, Universität Konstanz, 1997.
- [19] B. R. Pamplin, *Crystal Growth*, Pergamon Press, Oxford (1980)
- [20] P. Hartman, *Crystal Growth, an Introduction*, North-Holland Publ. Comp., Amsterdam (1973)
- [21] R. A. Laudise, *The Growth of Single Crystals*, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey (1970)
- [22] E.A.D. White et al., Heat and Mass Transfer in LPE Processes, *Journal of Crystal Growth* **17**, 315 (1972).
- [23] T. B. Massalski, *The Materials Information Society*, ASM International, Ohio 3, 2293 (1990).
- [24] G. H. Glimmer, *J. Cryst. Growth* **8** (1971) 79
- [25] S. M. Sze, *Semiconductor Devices Physics and Technology*, Wiley, New York (1985)
- [26] J. J. Hsieh, *J. Cryst. Growth* **27** (1974) 49
- [27] M. B. Small, J.F. Barnes, *J. Cryst. Growth* **5** (1969) 9
- [28] www.indium.com/products/indiummetal/physicalconstants.php
- [29] Holleman Wiberg *Lehrbuch der anorganischen Chemie von Arnold Fr. Holleman*, Verlag: Gruyter
- [30] M. Mizutani et al.: New Type Multicrystalline Si Substrate for PV Application, 19th EU-PVSEC, Paris, France (2004)
- [31] Final Technical Report (12/2005), TREASURE: THIN FILM CRYSTALLINE SILICON SOLAR CELL ON METALLURGICAL SILICON SUBSTRATE, Contract N° : ENK6-CT2002-00677, Project N° : NNE5-2001-00941, Project funded by the European Community under the 'Energy, Environment, and Sustainable Development' Programme (1998- 2002)

- [32] B. Jayant Baliga: Epitaxial Silicon Technology, Academic Press, Inc., 1986
- [33] Fotografie von Daniel Kunz
- [34] D. Kunz, Optimierung multikristalliner Solarzellen aus metallurgisch aufbereitetem Silizium, Diplomarbeit, Universität Konstanz, 2004
- [35] D. T. Rover; P. A. Basore; et al. 'Solar Cell Modeling On Personal Computers'. Technical report, Microelectronics Research Center, Iowa State University - Ames, IA 50011, 1985.
- [36] D. A. Clugston; P. A. Basore 'PC1D Version 5: 32-bit Solar Cell Modeling On Personal Computers'. Proceedings of 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference 1997, 1997.
- [37] A. Goetzberger, B. Voß, J. Knobloch, Sonnenenergie: Photovoltaik, B. G. Teubner, Stuttgart (1994)
- [38] Ch. T. Sah; R. N. Noyce; W. Shockley 'Carrier Generation and Recombination in P-N Junctions and P-N Junction Characteristics'. Proceedings of the Institute of Radio Engineers, 45:1228-1243, 1957.
- [39] O. Breitenstein, P. Altermatt, K. Ramspeck, and A. Schenk: The Origin of Ideality Factors $n > 2$ of Shunts and Surfaces in the Dark I-V Curves of Si Solar Cells, 21th EU-PVSEC, Dresden, Germany (2006)
- [40] Huster et al.: Shunts in Silicon Solar Cells Below Screen Printed Silver Contacts, 19th EU-PVSEC, Paris, France (2004)
- [41] K. Peter et al., Technical Digest of the International PVSEC-12, Jeju, Korea (2001).
- [42] P. D. Pries, S. Rentzing: Nachschub gefährdet, neue energie, Nr. 8/ August 2006/ Seite 42-45
- [43] Yuepeng Wan et al.: Low-Cost Multicrystalline Silicon Wafers by Purifying Metallurgical Grade Silicon with Tin Solution, 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, 2006 Waikoloa, Hawaii, USA
- [44] M. Powalla et al.: Dünnschichtsolarzellen auf der Basis von Verbindungshalbleitern, ForschungsVerbund Sonnenenergie, Themen 2003, pp. 22-27
- [45] Dr. V. Alberts: How to Set up a Thin Film Solar Industry?, Vortrag auf der Gründungsfeier des International Solar Energy Research Center Konstanz am 10. Februar 2006, www.isc-konstanz.de

- [46] B. Dimmler, M. Powalla, R. Schaeffler, CIS solar modules: pilot production at Wuerth Solar, Photovoltaic Specialists Conference 3-7 Jan. 2005, Conference Record of the Thirty-first IEEE, p. 189-194
- [47] P.A. Basore, CSG-2: Expanding the Production of a New Polycrystalline Silicon PV Technology, 21th EU-PVSEC, Dresden, Germany (2006)
- [48] T. Repmann: Stapelsolarzellen aus amorphem und mikrokristallinem Silizium, Berichte des Forschungszentrums Jülich, JUEL-4082, 2003
- [49] www.unaxis.com/solar/technology_si_what_is.htm
- [50] U. Kroll et al., Overview of Thin Film Silicon Solar Cell and Modul Developments at Oerlikon Solar, 21th EU-PVSEC, Dresden, Germany (2006)
- [51] www.oerlikon.com/ecomaXL/index.php?site=SOLAR_EN_thin_film_si_solar_moduls

Publikationen

M. Mueller, D. Kunz, K. Peter, S. Bastide, R. Tena-Zaera, C. Lévy-Clément, T. H. Bergstrom, E. Enebakk, 'Large Area Silicon LPE On Highly Doped Silicon Substrates And Results Of Related Thin Film Solar Cells', 20th European Solar Energy Conference and Exhibition, Barcelona, Spain (2005)

C. Zahedi, E. Enebakk, M. Mueller, D. Kunz, R. Kopecek K. Peter, C. Lévy-Clément, S. Bastide, M. Mamor, T. H. Bergstrom, 'Large Area Crystalline Silicon LPE Thin Film Solar Cells', 19th European Solar Energy Conference and Exhibition, Paris, France (2004)

M. Müller, R. Kopecek, P. Fath, C. Zahedi , K. Peter, 'Silicon LPE On Substrates From Metallurgical Silicon Feedstock For Large Scale Production', 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Osaka, Japan (2003)

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Besonders bedanken möchte ich mich bei:

- **Prof. em. Dr. Ernst Bucher** für die Ermöglichung dieser Arbeit.
- **Prof. Dr. Ulrich Rüdiger** für die Übernahme des Koreferats.
- **Dr. Kristian Peter** für die schöne Zeit in der Photovoltaik-Gruppe.
- **Pedro Diaz-Perez** für die gute Zusammenarbeit.
- **Sibylle Kern** für das Korrekturlesen dieser Arbeit.
- **Daniel Kunz** für seine Freundschaft.
- **Andreas Kränzl** für die gemeinsame Zeit in unserem Büro.
- **Holger Knauss** für die fruchtbaren Diskussionen.
- **Dr. Radovan Kopecek** für seine früheren Arbeiten im Bereich der Flüssigphasenepitaxie.
- **Axel Herguth** für die LaTeX-Tipps.
- **Silvan Leinss** für die Programmierung der LPE-Anlagen-Software.
- **Hamidreza Riazi-Nejad**, genannt **Said** für seine Hilfe bei Computerfragen.
- **Angela Schellinger** für ihrer nette und freundliche Art.
- **Adrian Müller** für die viele Zeit, welche er mit dreidimensionalen CAD-„Konstruktionszeichnungen“ meiner Probenhalterideen verbracht hat.

Danke