

RGS-Silizium

Materialanalyse und Solarzellenprozessierung

Dissertation

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

vorgelegt von

Giso Hahn

Konstanz, Mai 1999

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	5
1 Prozessierung multikristalliner Silizium-Solarzellen	7
1.1 Standard-Hochleistungsprozeß für multikristalline Silizium-Solarzellen . . .	7
1.1.1 Vorbehandlung	8
1.1.2 Emitterdiffusion	8
1.1.3 Thermische Oxidation	10
1.1.4 Al-Getterschritt und Back Surface Field	10
1.1.5 Fotolithografie	12
1.1.6 Zellcharakterisierung	13
1.2 Wasserstoffpassivierung multikristalliner Silizium-Solarzellen	15
1.2.1 MIRHP-Passivierung	16
1.2.2 Selektiver Emitterprozeß	16
1.2.3 Untersuchungen auf verschiedenen Silizium-Materialien	18
1.2.4 Antireflexionsschicht	22
2 Getterstudien an multikristallinem Silizium	26
2.1 Gettermechanismen und -modelle	26
2.2 Al-Gettern	30
2.2.1 Voruntersuchung	31
2.2.2 Al-Getteruntersuchungen an Solarzellen	32
2.3 P-Gettern	36
2.3.1 P-Gettermodelle	36
2.3.2 Voruntersuchung	36
2.3.3 P-Prägetteruntersuchung und Prozeßkontrolle	38
2.3.4 Einfluß der P-Gettertemperatur auf die Al-Gettereffizienz	40
2.4 P-Al-Cogettern	42
2.4.1 Einfluß der Be-/Entladetemperatur auf die Getterwirkung	44
2.5 Einbau der thermischen Oxidation	45
2.6 Kombination von Gettern und H-Passivierung	48
2.7 Zusammenfassung	55
3 Herstellung von RGS-Silizium	57
3.1 Motivation	57
3.2 RGS-Herstellungsprinzip	58
3.3 Sauerstoff in RGS-Silizium	61

4	Charakterisierung von RGS-Silizium	63
4.1	Defekte in RGS-Silizium	63
4.1.1	Transmissionselektronenmikroskopie	63
4.1.2	Bestimmung der Defektdichte an der Oberfläche	66
4.2	Elektrische Eigenschaften	69
4.2.1	p-dotiertes RGS-Silizium	69
4.2.2	Hall-Beweglichkeit	70
4.2.3	Einfluß der H-Passivierung	73
4.2.4	n-dotiertes RGS-Silizium	75
4.2.5	Zusammenfassung der Transportmessungen	77
4.3	Diffusionslängen in RGS-Silizium	78
4.3.1	SPV-Messung von RGS-Silizium	78
4.3.2	P-Gettern und MIRHP an RGS-Silizium	79
4.3.3	Hochtemperaturbehandlung	81
4.4	Bestimmung der Lebensdauer	82
4.4.1	Vorbemerkungen	82
4.4.2	Messungen mit unpassivierter Oberfläche	84
4.4.3	Messungen mit passivierter Oberfläche	86
4.5	Zusammenfassung	90
5	Solarzellen aus RGS-Silizium	92
5.1	Prozessierung von Solarzellen aus RGS-Silizium	92
5.1.1	Vorbemerkungen	92
5.1.2	Untersuchungen zur Homogenität	94
5.1.3	Kennlinien von RGS-Solarzellen	96
5.2	Getteruntersuchungen an RGS-Solarzellen	97
5.2.1	P-Gettern	98
5.2.2	Al-Gettern	98
5.2.3	P-Al-Cogettern	101
5.2.4	Hochtemperaturbehandlung	102
5.3	MIRHP-Passivierung von RGS-Silizium	104
5.3.1	Optimierung der Passivierungsdauer	105
5.3.2	Optimierung der Passivierungstemperatur	106
5.3.3	D-Profilmessungen	108
5.3.4	LBIC-Untersuchungen	110
5.4	Mechanische V-Textur	112
5.4.1	Simulationen	113
5.4.2	RGS-Solarzellen mit mechanischer V-Textur	115
5.5	Optimierter Solarzellenprozeß	119
5.5.1	Ergebnisse	120
5.5.2	Historie	121
5.6	Zusammenfassung	125
	Zusammenfassung	127
	Literaturverzeichnis	130
	Publikationen	141

INHALTSVERZEICHNIS

3

Danksagung

143

Einleitung

Im „Rahmenübereinkommen der Vereinten Nationen über Klimaänderungen“ wurde 1992 beschlossen: „Alle Vertragsparteien werden [...] die Entwicklung, Anwendung und Verbreitung — einschließlich der Weitergabe — von Technologien, Methoden und Verfahren zur Bekämpfung, Verringerung oder Verhinderung anthropogener Emissionen von [...] Treibhausgasen in allen wichtigen Bereichen, namentlich Energie [...] fördern und dabei zusammenarbeiten“ [1]. Dies geschah „besorgt darüber, daß menschliche Tätigkeiten zu einer wesentlichen Erhöhung der Konzentrationen von Treibhausgasen in der Atmosphäre geführt haben, daß diese Erhöhung den natürlichen Treibhauseffekt verstärkt und daß dies im Durchschnitt zu einer zusätzlichen Erwärmung der Erdoberfläche und der Atmosphäre führen wird und sich auf die natürlichen Ökosysteme und die Menschen nachteilig auswirken kann“ [2].

Die unabsehbaren Folgen, die bei der Verwendung fossiler Brennstoffe zur Energiegewinnung für das Erdklima und damit auch für die Menschheit entstehen, machen es demnach notwendig, nach alternativen Energieformen zu suchen. Vom ökologischen Standpunkt aus gesehen, sind regenerative Energien den im Moment in Deutschland fast ausschließlich eingesetzten Arten (fossile Brennstoffe und Kernkraft) überlegen, da sie kurzfristig geschlossene Kreisläufe darstellen und nicht zu einer Erwärmung der Atmosphäre beitragen. Regenerative Energieformen sind hierbei Solarstrahlung, Windenergie, Biomasse, Erdwärme und Wasserkraft. In den meisten Szenarien für eine zukünftige nachhaltige Energieversorgung spielt dabei die Solarstrahlung eine entscheidende Rolle [3].

Im Gegensatz zur Solarthermie ist die Photovoltaik, die direkte Stromerzeugung aus Sonnenlicht, im Moment aber allenfalls bei dezentralen Insellösungen wirtschaftlich attraktiv. Daher muß versucht werden, die Kosten der photovoltaischen Stromerzeugung zu senken. Derzeit basieren etwa 85% der Photovoltaik-Module auf Solarzellen aus kristallinem Silizium [4]. Bevor eventuell kostengünstigere Dünnschicht-Solarzellen aus anderen Materialien zur Verfügung stehen, sollte daher versucht werden, Einsparpotentiale bei Silizium-Solarzellen auszunutzen.

Bei allen monokristallinen und blockgegossenen multikristallinen Silizium-Arten fallen neben den Kosten für die Kristallisation noch zusätzliche kostenintensive Sägeschritte an. Außerdem können nur etwa 50% des Blockmaterials zu Wafern verarbeitet werden. Daher wird seit längerem versucht, die zur Zellherstellung benötigten Silizium-Wafer bereits in der später prozessierten Größe kristallisieren zu lassen. Die größten Möglichkeiten zur Kostenreduktion bieten Verfahren, bei denen die Geschwindigkeitsvektoren der Kristallisations- und Ziehrichtung entkoppeln und somit einen sehr schnellen Herstellungsprozeß ermöglichen. Ein Beispiel für ein solches Verfahren ist RGS (Ribbon Growth on Substrate)-Silizium, das von der Firma Bayer AG entwickelt wird und sich noch im Versuchsstadium befindet. RGS-Silizium weist herstellungsbedingt im Vergleich zu aus Blöcken gesägtem mono- und multikristallinem Silizium eine größere Anzahl an Defekten

auf, die den Wirkungsgrad der Solarzelle beeinträchtigen kann.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, durch die Materialcharakterisierung und die Herstellung von Solarzellen aus RGS-Silizium prinzipielle Aussagen über die Eignung dieses Materials zur Solarzellenproduktion zu machen. Dabei steht das Erzielen eines möglichst hohen Wirkungsgrads im Vordergrund. Die gewonnenen Ergebnisse gelangen direkt an den Hersteller zurück und können so schnell und effektiv in die Materialentwicklung einfließen.

Im ersten Kapitel wird der verwendete Solarzellenprozeß in seiner Grundform detailliert erläutert. Von ihm ausgehend können materialspezifische Änderungen zur Anpassung auf unterschiedlichste Silizium-Arten vorgenommen werden. Er beinhaltet einen Fotolithographieschritt und verzichtet auf die industrienähere Metallisierung mittels Siebdruck, da zunächst Grundsatzfragen zur Potentialabschätzung für RGS-Silizium im Vordergrund stehen.

Mit atomarem Wasserstoff lassen sich Defekte, die gerade in multikristallinem Silizium auftreten, passivieren. Daher wird diese Technik bereits in diesem Kapitel eingeführt und ihre Wirkungsweise anhand verschiedener multikristalliner Materialien untersucht.

Durch Getterschritte können Fremdatome aus dem Kristallvolumen entfernt und damit die Kristalleigenschaften verbessert werden. Dies wäre besonders für das defektreiche RGS-Material von Bedeutung. Daher werden im zweiten Kapitel an unterschiedlichen multikristallinen Silizium-Arten Getterstudien vorgenommen. Es sollen dabei aber nur solche Schritte verwendet werden, die schon Bestandteil des Solarzellenprozesses sind und somit keinen Mehraufwand erfordern. Entscheidend ist außerdem die Untersuchung, inwiefern H-Passivierung und Getterschritt zusammenwirken und ob sich die positiven Effekte addieren lassen.

Nachdem die in den ersten Kapiteln erzielten Ergebnisse für alle multikristallinen Silizium-Materialien von Interesse sind, beginnen im dritten Kapitel die Untersuchungen von RGS-Silizium. Zunächst wird der RGS-Gießprozeß prinzipiell erläutert und auf die entscheidenden Unterschiede im Vergleich zu anderen kristallinen Silizium-Arten eingegangen.

Das vierte Kapitel beschäftigt sich dann mit der Charakterisierung der RGS-Ausgangswafer. Hier werden die für die spätere Solarzellenherstellung wichtigsten Parameter wie die Defektdichte, die elektrischen Eigenschaften sowie die Diffusionslängen und Lebensdauern der Minoritätsladungsträger bestimmt.

Im fünften Kapitel schließlich werden die RGS-Solarzellenergebnisse vorgestellt. Nach grundsätzlichen Untersuchungen zur Homogenität wird versucht, den Solarzellenprozeß aufgrund der in den ersten Kapiteln gewonnenen Erkenntnisse auf RGS-Silizium anzupassen. Dafür werden Getterstudien sowie Untersuchungen zur H-Passivierung und zur mechanischen Oberflächentextur vorgenommen.

Das Resultat ist ein für RGS-Silizium optimierter Solarzellenprozeß, anhand dessen sich Aussagen über das wirtschaftliche Potential für Solarzellen aus RGS-Silizium treffen lassen.

Kapitel 1

Prozessierung multikristalliner Silizium-Solarzellen

Alle in dieser Arbeit hergestellten Solarzellen aus multikristallinem Silizium haben eine p-Grunddotierung. Die Höhe der Bor-Konzentration beträgt $1-4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (spezifischer Widerstand $\rho = 0,4-2 \text{ } \Omega\text{cm}$). Diese Dotierungskonzentration ist ein Kompromiß, der sich aus einem Anstieg des Sättigungsstroms aus der Basis mit sinkender und Rückgang der Ladungsträgerlebensdauer mit steigender Konzentration ergibt [5]. Die Wahl von p-dotiertem Grundmaterial erlaubt außerdem schon während des Prozessierens die Anwendung von Gettertechniken ohne einen Zusatzschritt. Gerade in Material geringerer Qualität (multikristallines im Vergleich zu monokristallinem Silizium) mit einem höheren Grad an Verunreinigungen kann dadurch eine Steigerung der Zellparameter erreicht werden. In Kapitel 2 wird darauf noch genauer eingegangen.

Zunächst soll aber der verwendete Solarzellenprozeß erläutert werden, da er die Grundlage aller Untersuchungen an den hergestellten Solarzellen ist. Es wurde Wert darauf gelegt, einen möglichst zuverlässigen Prozeß für weitergehende Optimierungen an den unterschiedlichsten Materialien zur Verfügung zu haben. Daher kann es nicht Sinn und Zweck dieses Prozesses sein, in seiner Grundform bereits höchste Wirkungsgrade zu erzielen.

In Kapitel 1.2 wird mit ersten Ergebnissen die Wasserstoffpassivierung von multikristallinen Solarzellen eingeführt. Es wird sich im weiteren Verlauf dieser Arbeit herausstellen, daß diese Technik ein wichtiger Schritt zur Verbesserung von Solarzellen aus defektreichem multikristallinem Silizium sein kann.

1.1 Standard-Hochleistungsprozeß für multikristalline Silizium-Solarzellen

Ein Prozeß zur Erzielung hoher Wirkungsgrade von Solarzellen aus multikristallinem Silizium hat mehrere Aufgaben: Zum einen soll damit die Güte eines Materials basierend auf dem erreichbaren absoluten Wirkungsgrad sowie der Homogenität abgeschätzt werden. Andererseits können durch gezielte Veränderungen der Parameter Optimierungen von Prozeßschritten vorgenommen werden und damit Materialeigenschaften studiert werden. Beide Zielsetzungen, Qualitätskontrolle und Materialanalyse, lassen sich nur erfolgreich verwirklichen, wenn ein Prozeß vorliegt, der zuverlässige und reproduzierbare Ergebnisse liefert. Dieser Prozeß kann nicht für alle Materialien identisch sein, da gerade für Solarzellen aus multikristallinem Silizium gilt, daß sich diese in ihren Eigenschaften (Korngröße,

Verunreinigungen, ...) teilweise erheblich voneinander unterscheiden und damit material-spezifische Prozeßparameter und -schritte erfordern können. Dennoch ist die Entwicklung eines allgemeinen Standardprozesses für Hochleistungssolarzellen von großer Wichtigkeit, da er als Grundlage für von ihm ausgehende Optimierungen dient. Er sollte sich auf ein Minimum an Prozeßschritten beschränken, um ein Höchstmaß an Reproduzierbarkeit und Zuverlässigkeit zu gewährleisten. Gleichzeitig sollten die Solarzellenparameter jedoch nicht zu sehr durch eine zu einfache Prozeßführung limitiert werden. Die Umsetzung beider Forderungen ergibt einen Kompromiß, der im folgenden dargestellt wird.

1.1.1 Vorbehandlung

Die prozessierte Wafergröße des in dieser Arbeit angewandten und beschriebenen n- auf p-Typ Standardprozesses beträgt $5 \times 5 \text{ cm}^2$, so daß der Wafer vor dem Prozeß mit Hilfe einer Wafersäge auf dieses Format gebracht werden muß¹. Besitzt der Wafer eine sehr unebene Oberfläche, wird sie durch eine Sägebehandlung eingeebnet, um später eine fotolithografische Definierung des Frontkontakts zu ermöglichen². Bei mit Hilfe von Draht- oder Innenlochsägen aus einem Block geschnittenen Scheiben muß vor Prozeßbeginn eine defektreiche Oberflächenschicht entfernt werden. Dazu wird eine modifizierte CP6 Politurätze [6] verwendet, die aus einer Lösung von HF(50%)-HNO₃(65%)-CH₃COOH(100%) im Volumenverhältnis 3:43:7 besteht und eine isotrope Ätzgeschwindigkeit von $0,65 \mu\text{m}/\text{min}$ liefert. Um den Sägeschaden zu beseitigen, werden damit die obersten $20 \mu\text{m}$ abgeätzt. Bei dieser Vorbehandlung wird bewußt eine isotrope Ätzung gewählt, um Zellen unterschiedlicher Kornstruktur miteinander vergleichen zu können. Dies wäre bei der Wahl einer anisotropen Ätzlösung, wie NaOH oder KOH, nicht möglich, da hierbei die Reflexion einzelner Kristallite stark differieren und es damit zu Schwankungen in der Kurzschlußstromdichte J_{sc} kommen kann.

1.1.2 Emitterdiffusion

Vor der Emitterdiffusion ist es notwendig, die Waferoberfläche von letzten Spuren metallischer und organischer Verunreinigungen zu befreien, da diese sonst während der Diffusion bei den gewählten hohen Temperaturen in das Waferinnere gelangen und die Lebensdauer erniedrigen können. Dies wird durch einen zweistufigen Prozeß erreicht [7].

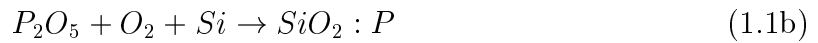
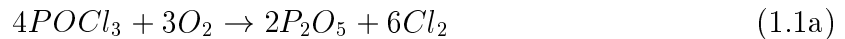
Im ersten Schritt wird die Oberfläche in einer Mischung aus H₂SO₄(98%) und H₂O₂(30%) im Verhältnis 4:1 bei einer Temperatur $>80 \text{ }^\circ\text{C}$ für 10 min aufoxidiert. Anschließend wird das entstandene Oxid in einer wässrigen HF(50%)-Lösung von 2 vol% entfernt, und unter N₂ erfolgt das Beladen der Wafer in den Diffusionsofen.

Nach dem Einbau in den Diffusionsofen werden die Proben auf $820 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Bei der folgenden „Open-tube“-Diffusion dient flüssiges POCl₃ als Phosphorquelle. Das Trägergas N₂ strömt durch das POCl₃-Vorratsgefäß („Bubbler“) und gelangt vermischt mit einem schwachen Sauerstoffstrom in das heiße Quarzrohr. Bei der gewählten Temperatur ($820 \text{ }^\circ\text{C}$) reagiert POCl₃ mit O₂ zu P₂O₅ und Cl₂. An der Waferoberfläche bildet sich aus P₂O₅, O₂ und Si ein Phosphorsilikatglas, das als Diffusionsquelle dient [5]. Das entstandene Chlor reinigt sowohl das Quarzrohr als auch die Waferoberfläche durch die Bildung

¹ Abweichend davon ist auch eine Größe von $5 \times 2,5 \text{ cm}^2$ möglich.

² Dies gilt insbesondere für RGS (Ribbon Growth on Substrate)-Silizium, siehe auch Kapitel 5.1.1.

flüchtiger Metallverbindungen [8].



Nach dem P_2O_5 -Belegungsschritt folgt bei derselben Temperatur ein weiterer Prozeßabschnitt unter O_2 („Drive-in“), der für ein tieferes P-Diffusionsprofil sorgt. Nach der Diffusion wird das Phosphor-Silikatglas in einer wässrigen HF(50%)-Lösung (4 vol%) entfernt und mit einem Vier-Punkt-Meßgerät der Schichtwiderstand R_{sheet} bestimmt, der bei der Standarddiffusion im Bereich zwischen 80–110 Ω/sq liegt.

Diese Art der P-Diffusion hat gegenüber anderen in der Literatur beschriebenen Diffusionen bei höheren Temperaturen (>900 °C) [9] den Vorteil, daß die Bildung einer mehrere hundert nm breiten mit Phosphor hoch dotierten ($>10^{20}$ cm^{-3}) Schicht an der Oberfläche („Dead Layer“) verhindert wird, die durch erhöhte Rekombination die Zellparameter verschlechtert. Andere Autoren [10,11] schlagen eine zweistufige Diffusion vor, bei der nach dem ersten Belegungsschritt mit Phosphor die Quelle (das Phosphorsilikatglas) entfernt und in einem weiteren Ofenschritt bei Temperaturen >1000 °C das endgültige Diffusionsprofil ausgebildet wird. Das dadurch erzeugte Gaußförmige Profil zeichnet sich durch das fast vollständige Fehlen einer Dead Layer aus. Das in dieser Arbeit mit der Standarddiffusion erzielte Phosphor-Profil stellt jedoch einen befriedigenden Kompromiß zwischen betriebenem Aufwand und erreichten Eigenschaften dar. Durch nachfolgende Hochtemperaturschritte (Thermische Oxidation, Al-Getterschritt) kann das Profil gemäß [10,11] noch positiv beeinflusst werden (siehe Kapitel 2.2).

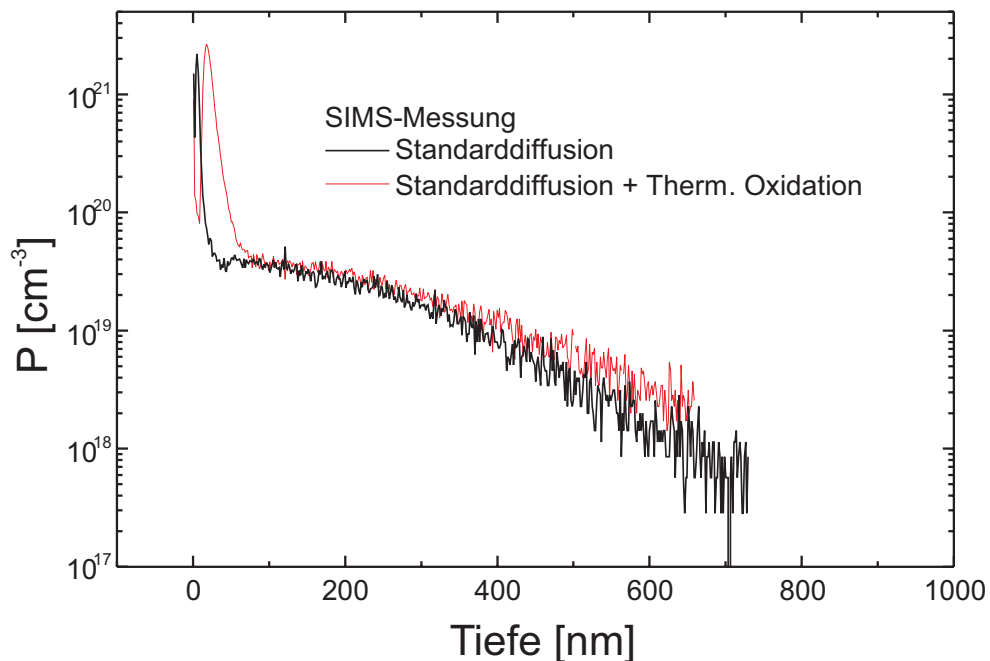


Abbildung 1.1: P-Profil der Standarddiffusion mit und ohne nachfolgende thermische Oxidation, bestimmt durch SIMS.

Abb. 1.1 zeigt das Diffusionsprofil der Standarddiffusion, bestimmt durch Sekundärionen-Massenspektroskopie (SIMS). Hierbei wird die gesamte Zahl der eingebauten P-Atome berücksichtigt; die Konzentration der tatsächlich elektrisch aktiven P-Atome kann davon deutlich nach unten abweichen, wie Messungen nach der Stripping-Hall-Methode an den

gleichen Proben ergeben haben. Durch den nachfolgenden Hochtemperaturschritt wird das P-Profil tiefer in den Wafer hineingetrieben.

1.1.3 Thermische Oxidation

An der Waferoberfläche befinden sich unabgesättigte Bindungen der Si-Atome („Dangling Bonds“), die Zustände in der Bandlücke induzieren und somit als Rekombinationszentren wirken. Um die Rekombinationsgeschwindigkeit an der Oberfläche S_f zu erniedrigen, wird versucht, diese offenen Bindungen abzusättigen. Dies wird durch eine thermische Oxidation der Oberfläche erreicht. Unter Zugabe von Sauerstoff wird die Siliziumoberfläche bei Temperaturen $>800\text{ °C}$ zu SiO_2 oxidiert, das entstehende Oxid wächst in die Si-Schicht hinein und bildet eine neue, ungestörte Grenzschicht SiO_2/Si .

Um eine möglichst homogene Oxidation und eine von Verunreinigungen freie Grenzschicht zu erreichen, ist es wichtig, vor der Oxidation die natürliche Oxidschicht auf dem Wafer zu entfernen [12]. Dies erfolgt durch die in Kapitel 1.1.2 beschriebene Reinigung. Die gewünschte Dicke der SiO_2 -Schicht läßt sich durch die Dauer des O_2 -Flusses bei der gewählten Temperatur einstellen³. Hierbei gilt grundsätzlich, daß eine dickere Oxidschicht zu geringeren Werten von S_f führt. Die Dicke der Oxidschicht wird jedoch nach oben dadurch begrenzt, daß sie die Eigenschaften der Antireflexionsschicht (AR), die später auf der SiO_2 -Schicht aufgebracht wird, nicht negativ beeinflussen soll. Ein merkliches Absinken von J_{sc} ($>1\%$ relativ) tritt bei einer Si_3N_4 -AR erst ab Dicken $>30\text{ nm}$, für eine ZnS/MgF_2 -AR jedoch bereits ab Dicken $>15\text{ nm}$ auf [14]. Für den Standardsolarzellenprozeß wird daher eine Oxiddicke von ca. 10 nm gewählt, die sich in der Grenzflächenstörstellendichte in der Bandmitte kaum von einem sehr viel dickeren Oxid unterscheidet [12]. In Abb. 1.1 erkennt man, daß durch die Bildung des thermischen Oxids die P-Atome weiter in den Wafer hineingetrieben werden, der Punkt der höchsten P-Konzentration ist um ca. 10 nm verschoben.

Die Oxidation findet wie die P-Diffusion in einem Quarzrohr statt. Nach dem Beladen des Rohres und Aufheizen auf 900 °C unter N_2 -Fluß schließt sich die Oxidation in O_2 -Atmosphäre und ein Ausheilschritt unter Ar-Fluß an. Abgekühlt und entladen wird ebenfalls unter N_2 -Fluß.

In Abb. 1.2 sind die internen Quantenausbeuten von zwei bis auf die Oberflächenpassivierung gleich prozessierten Solarzellen aus Eurosil P43⁴ mit identischer Kornstruktur zu sehen. Erkennbar ist eine höhere Quantenausbeute im kurzwelligen Bereich durch verminderte Rekombination an der Oberfläche durch das passivierende thermische Oxid.

1.1.4 Al-Getterschritt und Back Surface Field

Ebenso wie auf der Vorderseite spielt auch die rückseitige Rekombination von Minoritätsladungsträgern eine Rolle, wenn deren Diffusionslänge L_{diff} in die Größenordnung der Zelldicke kommt oder diese übersteigt. Daher wird auch auf der Rückseite der Zelle versucht, Minoritätsladungsträger an der Rekombination zu hindern und von der Grenzschicht Silizium-Rückkontakt fernzuhalten. Dazu wird eine hochdotierte p^+ -Schicht erzeugt, die auf die Elektronen (Minoritäten) wie ein Spiegel wirkt (Back Surface Field, BSF) [15,16]. Am einfachsten wird diese hochdotierte Schicht durch das Einsintern von Aluminium erreicht, das bei Temperaturen $>577\text{ °C}$ mit Silizium ein Eutektikum bildet.

³Die Wachstumsrate ist für P-Konzentrationen $>10^{19}\text{ cm}^{-3}$ auch noch dotierungsabhängig [13].

⁴Hersteller dieses blockgegossenen multikristallinen Siliziums ist die Firma Eurosolare, Italien.

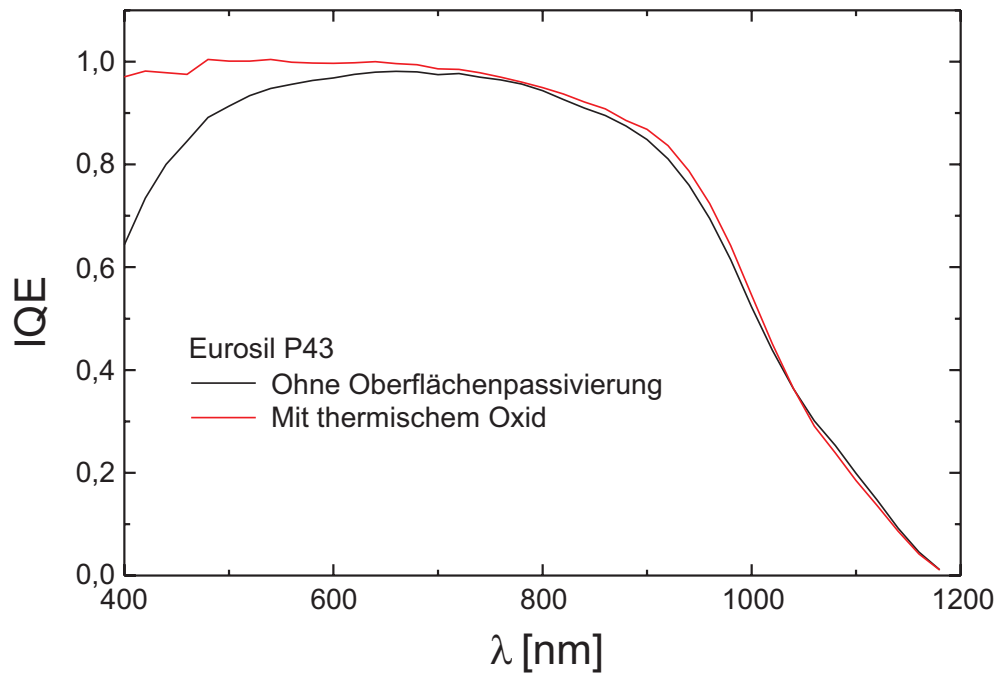


Abbildung 1.2: Verminderung der Oberflächenrekombination durch die passivierenden Eigenschaften des thermischen Oxids führt zu höheren Quantenausbeuten im kurzwelligen Spektralbereich.

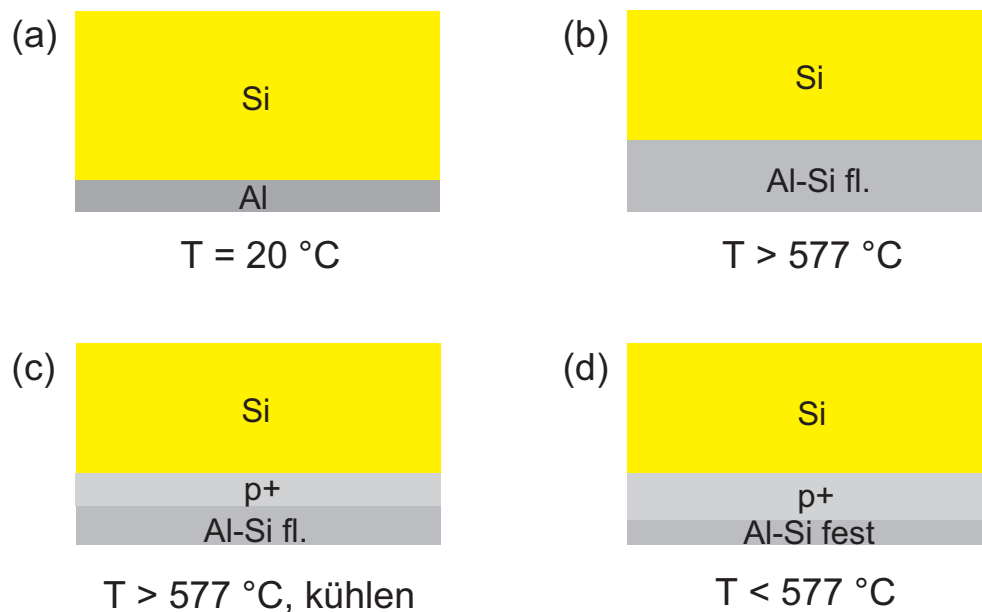


Abbildung 1.3: Bildung des Aluminium Back Surface Fields: Die aufgebraute Al-Schicht (a) bildet oberhalb 577 °C ein Eutektikum (b), dessen Zusammensetzung temperaturabhängig ist [17]. Beim Abkühlen (c) rekristallisiert das Silizium, und Aluminium wird in der Konzentration des Löslichkeitslimits bei der momentanen Temperatur im Silizium eingebaut. Unterhalb 577 °C verfestigt sich die Al/Si-Legierung (d).

In Abb. 1.3 ist dargestellt, wie diese hochdotierte Schicht gebildet wird. Die Höhe von S_b ist sowohl abhängig von der Sintertemperatur, als auch entscheidend von der Dicke der aufgebrauten Al-Schicht. Einen sehr guten BSF-Effekt mit rückseitigen Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeiten $S_b < 1000\text{ cm/s}$ erhält man erst ab Schichtdicken $> 10\text{ }\mu\text{m}$ [17–19].

Die Bildung des Al-BSFs hat zwei weitere entscheidende Vorteile: Einerseits wird der bei der P-Diffusion erzeugte rückseitige Emitter durch den Einbau von Aluminium überkompensiert, zum anderen zeigt Aluminium vor allem bei multikristallinem Silizium einen ausgeprägten Gettereffekt. Dadurch können metallische Verunreinigungen aus dem Silizium entfernt werden womit die Diffusionslänge L_{diff} erhöht wird. In Kapitel 2.2 wird dies noch eingehend behandelt.

Die Al-Schicht wird durch Aufdampfen in einem Elektronenstrahlverdampfer erzeugt. Aus Zeitgründen wurde eine Schichtdicke von $2 \mu\text{m}$ gewählt (Reinheit des Aluminiums: 99,999%). In einem Quarzrohr wird bei einer Temperatur von $800 \text{ }^\circ\text{C}$ unter N_2 -Fluß und mit Temperaturrampen von einigen $^\circ\text{C}/\text{min}$ das BSF gebildet. Die sich in dieser Art von Prozeßführung ergebenden Werte von S_b liegen im Bereich von 10^3 – 10^4 cm/s [12]. Die unterhalb von $577 \text{ }^\circ\text{C}$ erstarrte siliziumhaltige Al-Schicht wird abschließend in $\text{HCl}(37\%)$ bei ca. $60 \text{ }^\circ\text{C}$ abgeätzt, um darin gelöste (gegettete) Verunreinigungen zu entfernen. Weitere detaillierte Untersuchungen zum Thema Getterung werden in Kapitel 2 erörtert.

1.1.5 Fotolithografie

Die fotolithografische Definierung des Frontkontakts bietet die Möglichkeit, sehr kleine Kontaktfingerbreiten von ca. 15 – $20 \mu\text{m}$ im Vergleich zu ca. $100 \mu\text{m}$ breiten Fingern beim Siebdruck herzustellen. Damit kann die Metallbedeckung der Solarzelle reduziert und J_{sc} erhöht werden. Außerdem kann auf Emittlern mit geringerer P-Oberflächenkonzentration gearbeitet werden ($[P] \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$), wenn als Kontaktmetall Titan verwendet wird [5]. Dies erhöht die interne Quantenausbeute im kurzwelligen Spektralbereich aufgrund der verminderten Auger-Rekombination im Emitter.

In Abb. 1.4 ist die Frontmetallisierung mit Hilfe der Lithographie schematisch dargestellt. Um eine trockene Oberfläche zu erhalten, werden die Proben bei $170 \text{ }^\circ\text{C}$ ausgeheizt und anschließend der in Aceton lösliche Fotolack mit einem Spinner $10 \mu\text{m}$ dick aufgetragen. Nach einem Trocknungsschritt bei $100 \text{ }^\circ\text{C}$ wird der Positivlack durch eine Maske belichtet, der auf dem $5 \times 5 \text{ cm}^2$ Wafer vier $2 \times 2 \text{ cm}^2$ Solarzellen definiert. Im Entwickler werden die belichteten Bereiche, die später metallisiert werden sollen, entfernt. Bevor der Frontkontakt mittels Elektronenstrahlverdampfung aufgetragen wird, muß das sich auf der Waferoberfläche befindende Oxid in einer Lösung aus gepufferter HF entfernt werden ($\text{HF}(50\%)-\text{NH}_4\text{F}(40\%)-\text{H}_2\text{O}$ im Verhältnis $1:7:40$). Das mit einer Dicke von 50 nm aufge-

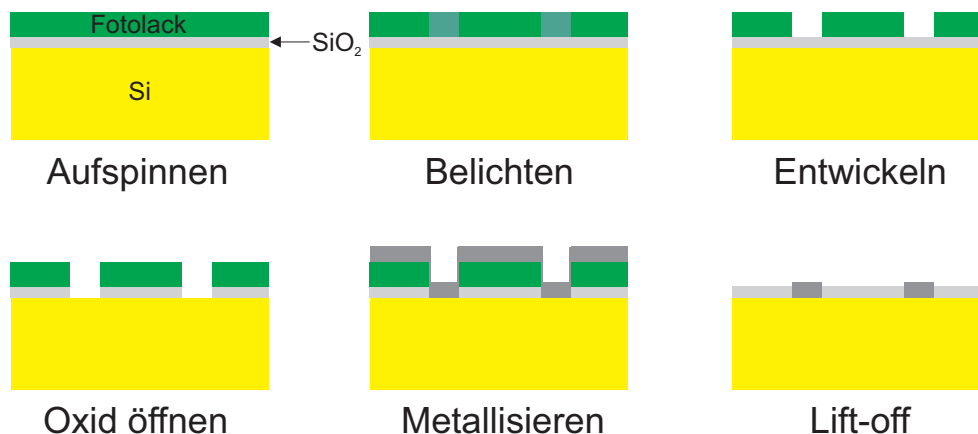


Abbildung 1.4: Schematische Darstellung des Fotolithografieprozesses zur Definierung des Frontkontakts, nähere Erläuterungen im Text.

dampfte Titan sorgt für eine gute Haftung des Kontakts auf dem Silizium. Darauf werden 50 nm Palladium (korrosionsbeständig) und schließlich die gut leitende Silberschicht (3–3,5 μm) aufgebracht. In Aceton wird nun unter Verwendung eines Ultraschallbads der Lack gelöst, und die Metallschichten zwischen den Fingern werden abgehoben („Lift-off“). Dazu ist es notwendig, daß die Lackdicke deutlich größer als die aufgedampfte Metallschicht ist. Außerdem funktioniert der Lift-off-Prozeß nur gut, wenn die Kanten zwischen belichteten und unbelichteten Bereichen scharf sind. Auf der Rückseite wird anschließend ganzflächig der Al-Rückkontakt mit einer Dicke von 2 μm aufgedampft.

Um den Kontaktwiderstand zwischen Silizium und Metall durch die Bildung von Metallsiliziden weiter zu verringern, wird der Wafer in einer Atmosphäre aus 90% Ar_2 und 10% H_2 bei 380 °C 30 min gesintert. Dabei wird auch die eventuell durch Röntgenstrahlung während der Elektronenstrahlverdampfung geschädigte SiO_2/Si Grenzschicht ausgeheilt [20].

Der Standardzellprozeß endet mit dem Trennen der Zellen und des parasitären p/n-Übergangs durch eine Wafersäge. Optional wird nach der Zellcharakterisierung eine Antireflexionsschicht aufgetragen (Kapitel 1.2.4). Abb. 1.5 verdeutlicht noch einmal schematisch die einzelnen Prozeßschritte.

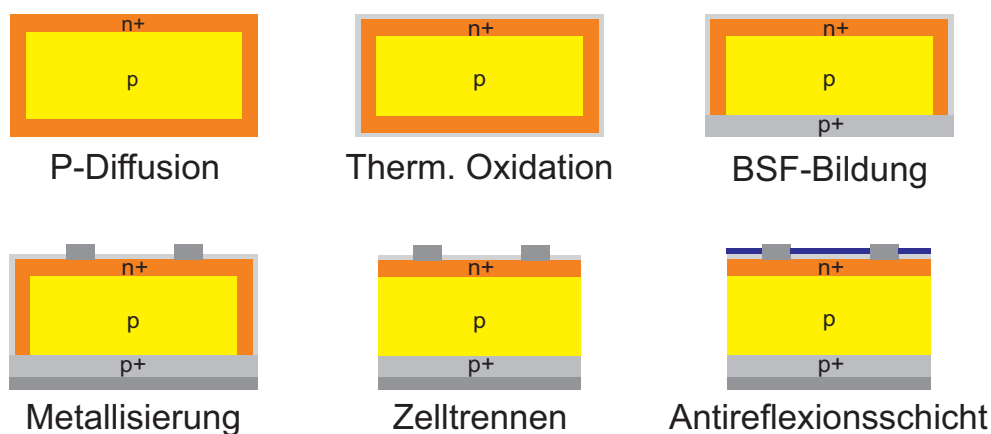


Abbildung 1.5: Schematische Darstellung des in der vorliegenden Arbeit angewandten Standardprozesses.

1.1.6 Zellcharakterisierung

An den prozessierten Solarzellen werden die unbeluchtete und die beleuchtete Strom-Spannungs-Kennlinie (I-V-Messung) aufgenommen. Der dazu verwendete Sonnensimulator ist im Detail in [21] beschrieben. Aus der beleuchteten Kennlinie erhält man die für den Betrieb wichtigen Parameter der offenen Klemmspannung (V_{oc}), der Kurzschlußstromdichte (J_{sc}), des Füllfaktors (FF) sowie des Wirkungsgrads (η) der Solarzelle. Die unbeluchtete Kennlinie liefert Rückschlüsse auf Widerstandsverluste (Serienwiderstand R_s , Parallelwiderstand R_{sh} , Diodensättigungsströme I_{01} , I_{02} und Diodenfaktoren n_1 , n_2). Das diesen Parametern zugrunde liegende 2-Dioden-Modell der Solarzelle wird in [5] hergeleitet.

Als weitere standardmäßig durchgeführte Charakterisierung wird die spektrale Empfindlichkeit (Spectral Response, SR) der Zelle gemessen. Dazu wird die Zelle mit einem monochromatischen Lichtstrahl der Wellenlänge λ beleuchtet und der Kurzschlußstrom I_{sc}

gemessen. Die externe spektrale Empfindlichkeit ergibt sich dann mit der eingestrahnten Lichtleistung $F(\lambda)$ zu

$$SR_{ext}(\lambda) = \frac{I_{sc}(\lambda)}{F(\lambda)} \tag{1.2}$$

Durch den Übergang von I_{sc} zu Ladungsträger- und Photonenzahlen erhält man die externe Quantenausbeute (EQE), welche angibt, wieviele der auf die Solarzelle eingestrahnten Photonen einer Wellenlänge Ladungsträger erzeugen, die nicht rekombinieren und zum gemessenen Strom beitragen.

$$EQE(\lambda) = SR_{ext}(\lambda) \frac{hc}{e\lambda} \tag{1.3}$$

Dabei ist h das Plancksche Wirkungsquantum, c die Lichtgeschwindigkeit und e die Elementarladung. Werden nur die Photonen berücksichtigt, die auch tatsächlich in die Solarzelle eindringen, ergibt sich mit der wellenlängenabhängigen Reflexion $R(\lambda)$ die interne Quantenausbeute (IQE) zu

$$IQE(\lambda) = EQE(\lambda) \frac{1}{(1 - R(\lambda))}. \tag{1.4}$$

Die Messung der spektralen Empfindlichkeit erfolgt an einer Anlage, die in [21] beschrieben ist. Zusätzlich zum monochromatischen Meßlicht wird die Zelle ganzflächig mit einem Weißlicht (Biaslicht) beleuchtet, das in der Bandlücke vorhandene Trapniveaus absättigen kann und für realistischere Arbeitsbedingungen der Solarzelle sorgt. Der Einfluß des Biaslichts auf die IQE ist in Abb. 1.6 zu erkennen. Ab einer Intensität des Biaslichts von 0,1 Sonnen ändert sich das Meßsignal im langwelligen Spektralbereich kaum noch, andererseits verrauscht das Meßsignal bei zu hoher Intensität ($>0,2$ Sonnen) im kurzwelligen Spektralbereich bei einer ganzflächigen Beleuchtung mit Biaslicht. Daher wird für alle Messungen eine Stärke von 0,1 Sonnen gewählt, bei der für die meisten der in dieser Arbeit untersuchten multikristallinen Silizium-Solarzellen eine hinreichende Absättigung der Traps gewährleistet ist. Mit höheren Biaslichtintensitäten kann gemessen werden, wenn nur ein kleiner Bereich um den Messfleck herum beleuchtet wird (Abb. 1.6 rechts). Die Reflexion der Solarzelle wird in einem Spektrometer mit Hilfe einer Ulbrichtkugel wellenlängenabhängig gemessen.

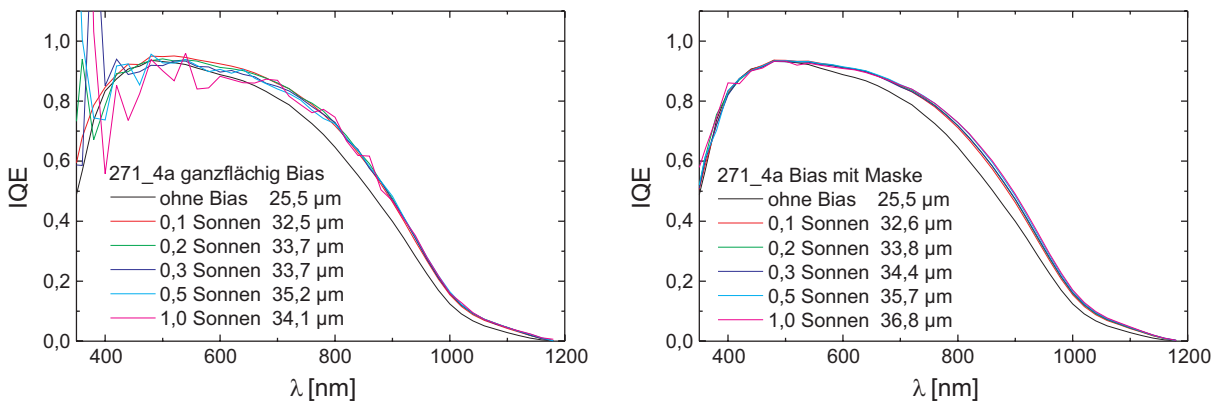


Abbildung 1.6: Einfluß des Biaslichts auf die IQE einer RGS-Solarzelle: Mit zunehmender Lichtintensität werden mehr und mehr Trapniveaus abgesättigt, die IQE im langwelligen Bereich (und damit L_{diff}) nimmt zu. Links eine Messung mit ganzflächigem Biaslicht, rechts wird nur ein kleiner Ausschnitt um den Messfleck herum beleuchtet. Angegeben sind außerdem die aus der IQE bestimmten Diffusionslängen.

Interne Quantenausbeute und Diffusionslänge

Die Absorption von Licht in Silizium ist abhängig von der Wellenlänge λ ; je größer die Wellenlänge desto geringer die Absorption. Daher liefert die interne Quantenausbeute Informationen über die Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger. Je nach Ort der Generation müssen diese eine unterschiedlich lange Strecke in der Solarzelle zurücklegen, bis sie in den Bereich des Emitters gelangen, dort durch das elektrische Feld getrennt werden und zum Strom beitragen. Ein hoher Wert der IQE im langwelligen Bereich gibt einen Hinweis auf eine hohe Diffusionslänge. Basore [22] hat für untexturierte Zellen einen Zusammenhang zwischen der inversen IQE und dem inversen Absorptionskoeffizienten α^{-1} in einem Intervall zwischen 800–1000 nm vorgeschlagen (Basore-Fit)⁵:

$$\frac{1}{IQE(\lambda)} \approx 1 + \frac{1}{\alpha(\lambda)L_{eff}} \quad (1.5)$$

Hierbei geht in

$$L_{eff} = L_{diff} \frac{\frac{S_{eff,b}L_{diff}}{D} \tanh \frac{d}{L_{diff}} + 1}{\frac{S_{eff,b}L_{diff}}{D} + \tanh \frac{d}{L_{diff}}} \quad (1.6)$$

die effektive Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit an der Rückseite $S_{eff,b}$, die Diffusionslänge L_{diff} und die Diffusionskonstante D der Minoritäten sowie die Waferdicke d ein. Sind d und D als bekannt vorausgesetzt, kann L_{diff} abgeschätzt werden, wenn für $S_{eff,b}$ realistische Ober- und Untergrenzen angenommen werden. In [23] wird gezeigt, daß sich für Werte von $L_{diff} < d$ eine gute Übereinstimmung zwischen dem aus dem Basore-Fit erhaltenen L_{eff} und dem durch andere Programme (PC1D [24], IQE1D [25]) errechneten Wert für L_{diff} ergibt. Die Abweichung wächst mit steigendem L_{diff} und beträgt für Werte in der Größe der Zelldicke d ca. 10%. In [26] werden Probleme bei der Verwendung des Basore-Fitintervalls zwischen 800–1000 nm diskutiert; daher wird der Fit im Bereich 900–1000 nm durchgeführt.

1.2 Wasserstoffpassivierung multikristalliner Silizium-Solarzellen

Seit längerem ist bekannt, daß Wasserstoff in atomarer Form die Rekombination im Kristallvolumen multikristalliner Silizium-Solarzellen herabsetzen kann. Obwohl die Wirkungsweise der Passivierung noch nicht endgültig geklärt ist, geht man davon aus, daß Wasserstoffatome unabgesättigte Si-Bindungen („Dangling Bonds“) passivieren können und so deren Rekombinationsaktivität drastisch erniedrigen. Dies läßt bereits den Schluß zu, daß Materialien mit einer hohen Dichte an Kristallfehlern (Versetzungen, Stapelfehlern, Korngrenzen) besonders gut auf eine H-Passivierung ansprechen sollten. Ob dabei Versetzungen und/oder Korngrenzen zu einer Beschleunigung [27] oder Verlangsamung [28] der Passivierung beitragen, ist ebenfalls noch umstritten. Auf alle Fälle beeinflussen anwesende Verunreinigungen (Sauerstoff, Kohlenstoff, Metalle) die Geschwindigkeit und Effektivität der Passivierung [29–31].

In diesem Abschnitt soll am Beispiel unterschiedlicher Materialien untersucht werden, von welchen Parametern es abhängt, wie gut und schnell sich die verschiedenen multikri-

⁵Eine neue Herleitung mit weniger Vereinfachungen befindet sich in [39].

stallinen Silizium-Arten H-passivieren lassen (Kapitel 1.2.3). Vorher soll jedoch noch die gewählte Passivierungsmethode (Kapitel 1.2.1) vorgestellt werden.

1.2.1 MIRHP-Passivierung

Es gibt mehrere Techniken, Wasserstoff in atomarer Form in den Silizium-Wafer einzubauen. Neben den Methoden der Ionenimplantation [32,33], während eines Ausheilschritts unter Formiergas [34] und über wasserstoffhaltige Siliziumnitrid-Schichten [35,36]⁶ haben sich vor allem Plasmaprozesse als sehr effektiv erwiesen. Hierbei wird zwischen direkten [37] und indirekten („remote“) Plasmaprozessen [38] unterschieden. Beim direkten Prozeß wird das Plasma am Probenort erzeugt, was zu einer Oberflächenschädigung der Wafer führen kann. Daher wurden die folgenden Untersuchungen mit einem indirekten Plasmaprozess durchgeführt. Die Technik der „Microwave Induced Remote Hydrogen Plasma“ (abgekürzt MIRHP) Passivierung sowie der verwendeten Anlage (Abb. 1.7) wird eingehend in [39,40] beschrieben. Ein entscheidendes Kriterium beim indirekten Plasmaprozeß ist die räumliche Trennung vom Ort der Plasmaerzeugung in der Kavität durch Mikrowelleneinstrahlung und der Eindiffusion der H-Atome in den Wafer. Bei der benützten Anlage wird durch ein abgewinkeltes Quarzrohr zusätzlich eine Schädigung der Waferoberfläche durch UV-Strahlung, die bei der Plasmaerzeugung entsteht, ausgeschlossen. Optimierungen der Anlage, den Druck, die Temperatur, die eingekoppelte Mikrowellenleistung sowie die Zusammensetzung und Geschwindigkeit des Gasflusses betreffend, wurden für einige multikristalline Silizium-Materialien in [40] durchgeführt. Die dort gefundenen Einstellungen wurden für die Untersuchungen in diesem Kapitel übernommen.

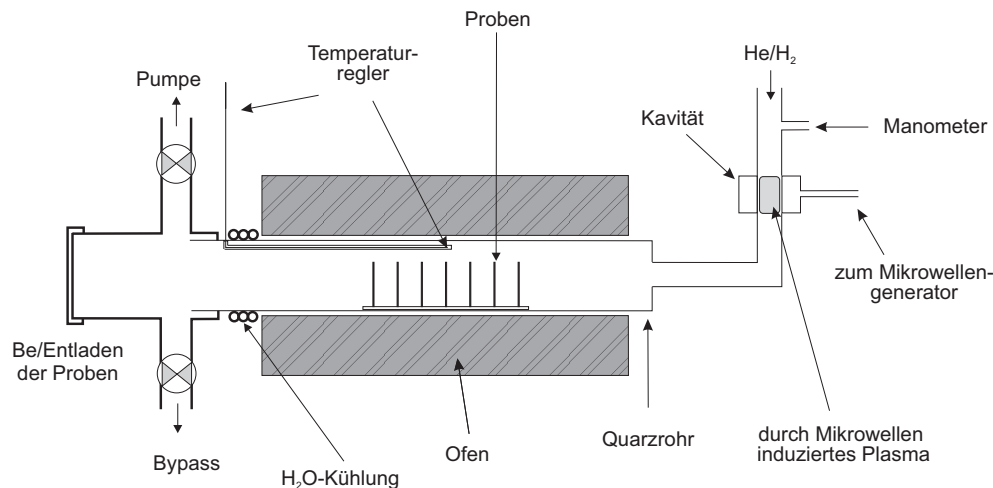


Abbildung 1.7: Schematischer Aufbau der verwendeten MIRHP-Passivierungsanlage [40].

1.2.2 Selektiver Emitterprozeß

Alle in diesem Kapitel folgenden Untersuchungen wurden an fertig prozessierten Solarzellen durchgeführt, die noch keine Antireflexionsschicht besitzen. Somit ist es möglich, über die gemessenen Zellparameter vor und nach der Passivierung Aussagen darüber zu machen, wie erfolgreich der Passivierungsschritt gewesen ist.

⁶Siehe auch Kapitel 1.2.4.

In früheren Untersuchungen [40,41] wurde festgestellt, daß die MIRHP-Passivierung an Zellen, die nach dem in Kapitel 1.1 beschriebenen Standardprozeß hergestellt wurden, eine Verschlechterung des Füllfaktors nach der Passivierung ergibt. Da der verwendete Emitter relativ dünn ist ($R_{sheet} = 80\text{--}110 \text{ } \Omega/\text{sq.}$), wurde dies darauf zurückgeführt, daß Metall aus dem Frontgrid (Titan), aktiviert durch die H-Atome, in die Raumladungszone gelangen kann. Um dies zu vermeiden wurde in [40] ein selektiver Emitterprozeß vorgeschlagen, der ein Absinken des Füllfaktors vermeiden konnte. Abb. 1.8 veranschaulicht den dabei verwendeten Prozeß schematisch. Nach einer starken P-Diffusion ($R_{sheet} = 20 \text{ } \Omega/\text{sq.}$) wird auf die Vorderseite eine SiN_x -Schicht aufgebracht. In einem nachfolgenden Fotolithographieschritt wird das spätere Frontgrid definiert. Nur an diesen Stellen bleibt der Lack unbelichtet. Nach dem Entwickeln wird in gepufferter HF-Lösung die SiN_x -Schicht an den entwickelten Stellen abgeätzt und der noch verbliebene Lack beseitigt. Nun wird der Emitter zwischen den späteren Frontkontaktmetallisierungen durch einen Ätzschritt in NaOH (5%) entfernt, wobei etwa $3 \text{ } \mu\text{m}$ abgetragen werden. Gleichzeitig erhält man durch die Ätzung eine leichte Oberflächentextur, deren Stärke von der Kornorientierung abhängig ist. Danach beginnt der normale Standardprozeß (Kapitel 1.1). Bei der fotolithografischen Definierung des Frontkontakts ist hierbei eine Justierung notwendig, damit der Frontkontakt genau auf dem stark dotierten Emitterbereich zu liegen kommt.

Diese (aufwendigere) Prozeßführung hat den Vorteil, daß sich unter dem Frontkontakt eine dickere Emitterschicht befindet. Diese verhindert während der MIRHP-Passivierung, daß schnelle Austreten von Metall aus dem Frontkontakt in die Raumladungszone. Im folgenden wird der Standardprozeß auch als „homogener Emitterprozeß“ im Vergleich zum eben beschriebenen „selektiven Emitterprozeß“ bezeichnet.

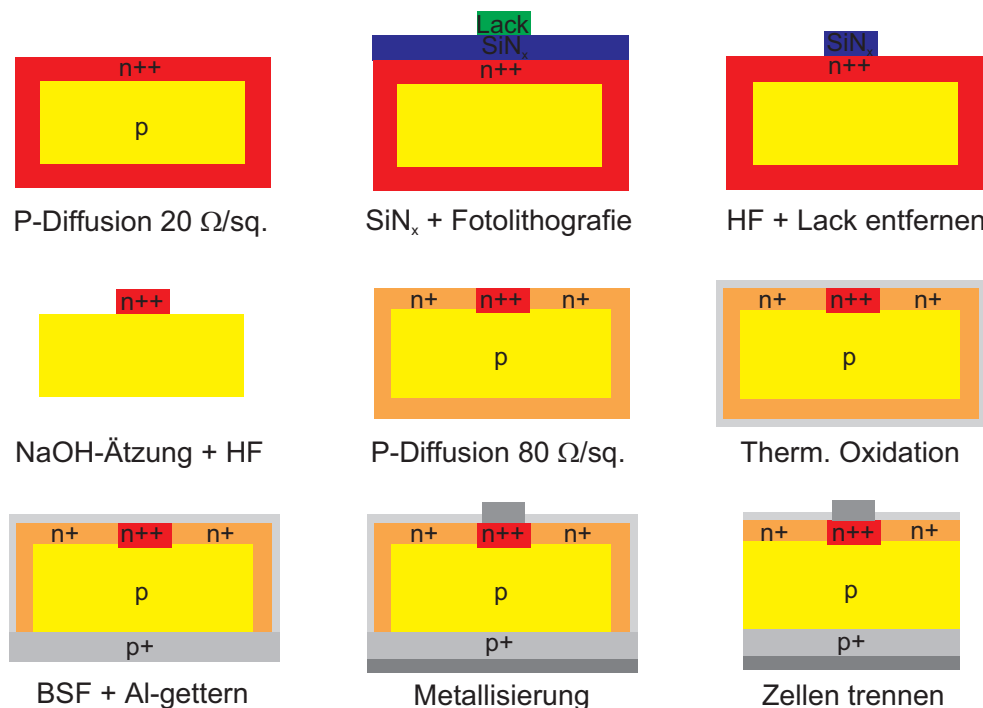


Abbildung 1.8: Schematische Darstellung des Solarzellenprozesses mit selektiver Emitterstruktur. Bevor mit dem Standardsolarzellenprozeß (Abb. 1.5) begonnen wird, muß der hochdotierte Emitterbereich (n^{++}) unter dem Frontgrid mit einem Fotolithographieschritt hergestellt werden.

1.2.3 Untersuchungen auf verschiedenen Silizium-Materialien

Wirkungsweise der MIRHP

Zuerst soll an einem Beispiel der Einfluß der MIRHP-Passivierung auf die interne Quantenausbeute einer multikristallinen Solarzelle verdeutlicht werden. In Abb. 1.9 links ist die IQE einer multikristallinen Solarzelle (Eurosil P43) vor und nach einem MIRHP-Passivierungsschritt gezeigt. Die Prozessierung erfolgte nach dem in Kapitel 1.1 beschriebenen Standardprozeß, das heißt die Zelle hat keine Antireflexionsschicht und eine Restreflexion von ca. 35% bei 800 nm. Im langwelligen Bereich des Spektrums ist eine deutliche Verbesserung der IQE zu erkennen, die auf die Passivierung von Defekten im Kristallvolumen schließen läßt. Ein Fit nach Basore an die IQE im langwelligen Bereich ergibt mit einer rückseitigen Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit von $S_{eff,b} = 4000$ cm/s (BSF, Gleichung 1.6) die angegebenen Werte für L_{diff} . Die beobachtete Steigerung in J_{sc} von $0,77$ mA/cm² läßt sich auf die Erhöhung der Diffusionslänge von 148 auf 200 μ m zurückführen. Neben der Passivierung im Kristallvolumen wurde zudem noch der oberflächennahe Bereich passiviert, wie der Anstieg im Füllfaktor und V_{oc} vermuten läßt [42]. Im rechten Teil von Abb.1.9 sind die Dunkelkennlinien der gleichen Zelle vor und nach der MIRHP-Passivierung dargestellt. Für Spannungen zwischen 250–650 mV ist eine Erniedrigung der Dunkelstromdichte J_D zu erkennen, die mit dem Rückgang der Rekombination im Kristallvolumen zu erklären ist. Ein Fit an die gemessene Dunkelkennlinie nach dem Zweiodenmodell [43] ergibt eine Absenkung der beiden Diodensättigungsströme I_{01} und I_{02} nach der MIRHP-Passivierung.

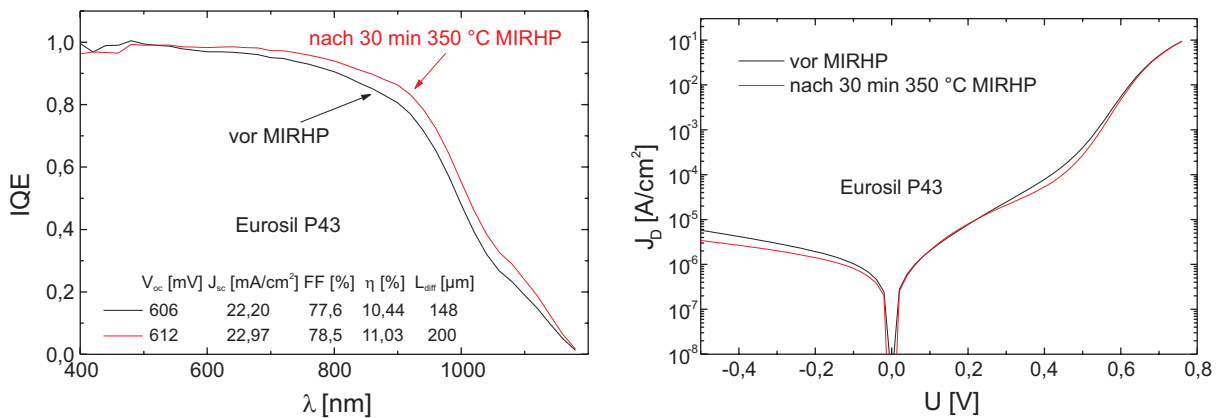


Abbildung 1.9: Verbesserung der Zellparameter einer Eurosil P43 Solarzelle durch MIRHP-Passivierung. Links wird vor allem die Passivierung des Kristallvolumens durch eine erhöhte IQE im langwelligen Bereich sichtbar. Rechts zeigt eine geringere Dunkelstromdichte J_D einen Rückgang der Rekombination im Kristallvolumen an.

Optimierungen an multikristallinen Silizium-Solarzellen

Verschiedene multikristalline Silizium-Arten können sich je nach Herstellung in Bezug auf die Anzahl der Defekte und Verunreinigungen deutlich voneinander unterscheiden. In diesem Abschnitt soll eine Vielzahl unterschiedlicher multikristalliner Silizium-Solarzellen auf ihre Passivierfähigkeit mittels MIRHP untersucht werden. Einige Eigenschaften der untersuchten Materialien sind in Tabelle 1.1 zusammengefaßt. Neben den aus Blöcken gesägten Standardmaterialien Eurosil P43 und P48 (Eurosolare), Baysix SOPLIN (Bayer AG), SOLAREX (Solarex) und EMC (Sumitomo Sitix) wurden mit EFG (ASE) und

Material	ρ [Ωcm]	$[O_i]$ [cm^{-3}]	$[C_s]$ [cm^{-3}]	Vers. Dichte [cm^{-2}]	L_{diff} [μm]	Korngröße [mm]
Eurosil P43	0,45	$0,74 \cdot 10^{17}$	$6,3 \cdot 10^{17}$	10^5	120	<20
Eurosil P48	1	$0,74 \cdot 10^{17}$	$6,3 \cdot 10^{17}$	10^5	160	<20
Baysix SOPLIN	1	$3 \cdot 10^{17}$	$3 \cdot 10^{17}$	10^4 - 10^6	100	<20
SOLAREX	1	$4 \cdot 10^{17}$	$5 \cdot 10^{17}$	10^4 - 10^6	<100	<10
EMC ⁷	1	< 10^{16}	1 - $3 \cdot 10^{16}$	10^6 - 10^8	30-120	<5
EFG ⁸	~ 1	< 10^{16}	10^{18}	10^5 - 10^7	20-80	lang ⁹
RGS ¹⁰	~ 1	10^{18}	$2 \cdot 10^{18}$	10^5 - 10^7	<20	<1

Tabelle 1.1: Einige Eigenschaften der multikristallinen Silizium-Materialien, die zur Untersuchung der Wirksamkeit einer MIRHP-Passivierung ausgewählt wurden [40,44–48].

RGS (Bayer AG) auch zwei Foliensiliziumarten untersucht. Letztere unterscheiden sich zum einen von den Blockgußmaterialien dadurch, daß sie bereits in der endgültigen Waferdicke kristallisieren und nicht aus einem Block herausgesägt werden müssen. Durch hohe Temperaturgradienten bei der Herstellung und schneller Kristallisation entstehen hierbei mehr Kristalldefekte. Auch untereinander unterscheiden sich die Folienmaterialien deutlich in ihrer Zusammensetzung. EFG enthält sehr wenig interstitiellen Sauerstoff O_i und viel substitutionellen Kohlenstoff C_s , RGS sowohl viel O_i als auch viel C_s .

Aus allen Materialien wurden Solarzellen mit der oben beschriebenen selektiven Emittierstruktur prozessiert. Nach der Metallisierung wurden die Zellparameter gemessen und anschließend die MIRHP-Passivierungen durchgeführt. Als Passivierungstemperatur wurde für alle Materialien $350\text{ }^\circ\text{C}$ gewählt, die Mikrowellenleistung betrug 50 Watt. Die anderen Passivierungsparameter wurden in [40] optimiert und hier übernommen. Nach jeweils 30 min Passivierungsdauer wurden die Zellen erneut vermessen. Abb. 1.10 präsentiert die erhaltenen Zelldaten. Sichtbar sind Verbesserungen in allen Parametern für alle Materialien. Um die erzielten Verbesserungen deutlicher darzustellen, sind in Abb. 1.11 nur die Veränderungen nach der MIRHP-Passivierung aufgetragen. Materialien, die schon vor der Passivierung eine hohe Diffusionslänge hatten, profitieren am wenigsten von der MIRHP-Behandlung, da in ihnen nur eine geringere Anzahl Kristalldefekte (Versetzungen, Korngrenzen, andere nichtmetallische Defekte) passivierbar ist (Eurosil P48). Grundsätzlich lassen also Materialien mit geringeren Diffusionslängen ein höheres Passivierungspotential erwarten. Die Frage, ob und wie schnell ein Material passivierbar ist, hängt jedoch sehr stark vom Gehalt und Bindungszustand der Verunreinigungen im Kristall ab.

Interstitieller Sauerstoff scheint dabei die Diffusionsgeschwindigkeit der H-Atome im Kristallvolumen drastisch herabzusetzen, wie die Verläufe von J_{sc} in Abhängigkeit der Passivierungsdauer sichtbar machen. Die Zellen haben alle in etwa die gleiche Dicke, so daß davon ausgegangen werden kann, daß der Wasserstoff das vorliegende Eurosil-Material mit einer Konzentration an interstitiellem Sauerstoff von $[O_i] = 0,7 \cdot 10^{17}\text{ cm}^{-3}$ bereits nach 60 min vollständig durchquert hat, während das Solarex-Material ($[O_i] = 4 \cdot 10^{17}\text{ cm}^{-3}$) auch nach 120 min noch deutliche Anstiege in J_{sc} zeigt. Noch auffälliger ist der schnelle Anstieg in EFG-Material ($[O_i] < 10^{16}\text{ cm}^{-3}$). Daß die Diffusionskonstante von Wasser-

⁷Electromagnetic Cast der Firma Sumitomo Sitix.

⁸Edge-defined Film-fed Grown der Firma ASE.

⁹Langgestreckte Körner in Wachstumsrichtung.

¹⁰Ribbon Growth on Substrate der Firma Bayer AG; verwendet wurde langsam abgekühltes Material.

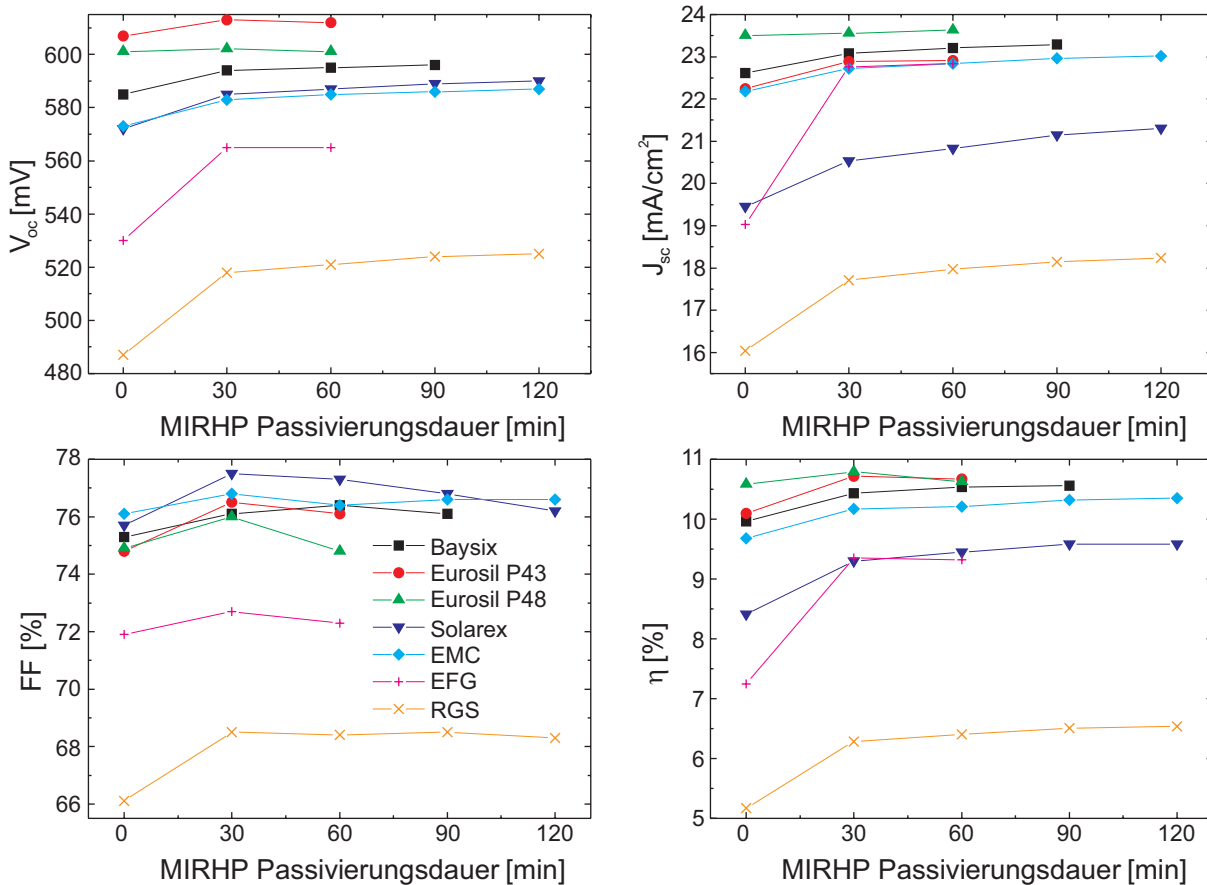


Abbildung 1.10: Solarzellenergebnisse der MIRHP-Passivierungsuntersuchung (350 °C) auf verschiedenen multikristallinen Silizium-Materialien. Die Zellen haben eine selektive Emittterstruktur und keine Antireflexionsschicht.

stoff D_H in Silizium von $[O_i]$ abhängig ist, wird neben der Zeitabhängigkeit auch in der Temperaturabhängigkeit einer vollständigen Passivierung sichtbar. Dies wurde bei einer Untersuchung von Zellen der gleichen Materialien¹¹ bei einer Variation der Passivierungstemperatur festgestellt [39,49]. Hier konnte nachgewiesen werden, daß Materialien mit wenig O_i (EMC, EFG) schon bei geringeren Temperaturen (EFG: 275 °C) vollständig passiviert werden können. Materialien mit höherem Gehalt an O_i (SOLAREX, RGS) ließen sich erst bei Temperaturen (≥ 400 °C) vollständig passivieren. Auch Versuche zur Ausdiffusion von Wasserstoff aus bereits komplett passivierten Zellen mit unterschiedlichem O_i -Gehalt deuten auf eine starke Temperaturabhängigkeit hin [39,49]¹².

Die Ergebnisse dieses Abschnitts lassen erkennen, daß für jedes multikristalline Silizium-Material neue Optimierungen der MIRHP-Passivierung durchgeführt werden müssen, um eine möglichst vollständige H-Passivierung und jeweils beste Zellparameter zu erzielen. Die wesentlichen Parameter sind dabei die Passivierungstemperatur und -dauer. Diese sind neben dem O_i -Gehalt abhängig von der Art und Weise, in der die Verunreinigungen vorliegen. Auf die MIRHP-Passivierung an RGS-Solarzellen wird noch ausführlicher in Kapitel 5.3 eingegangen.

¹¹Die Zellen stammen von den gleichen Wafern wie in dieser Untersuchung.

¹²Siehe auch Kapitel 5.3.

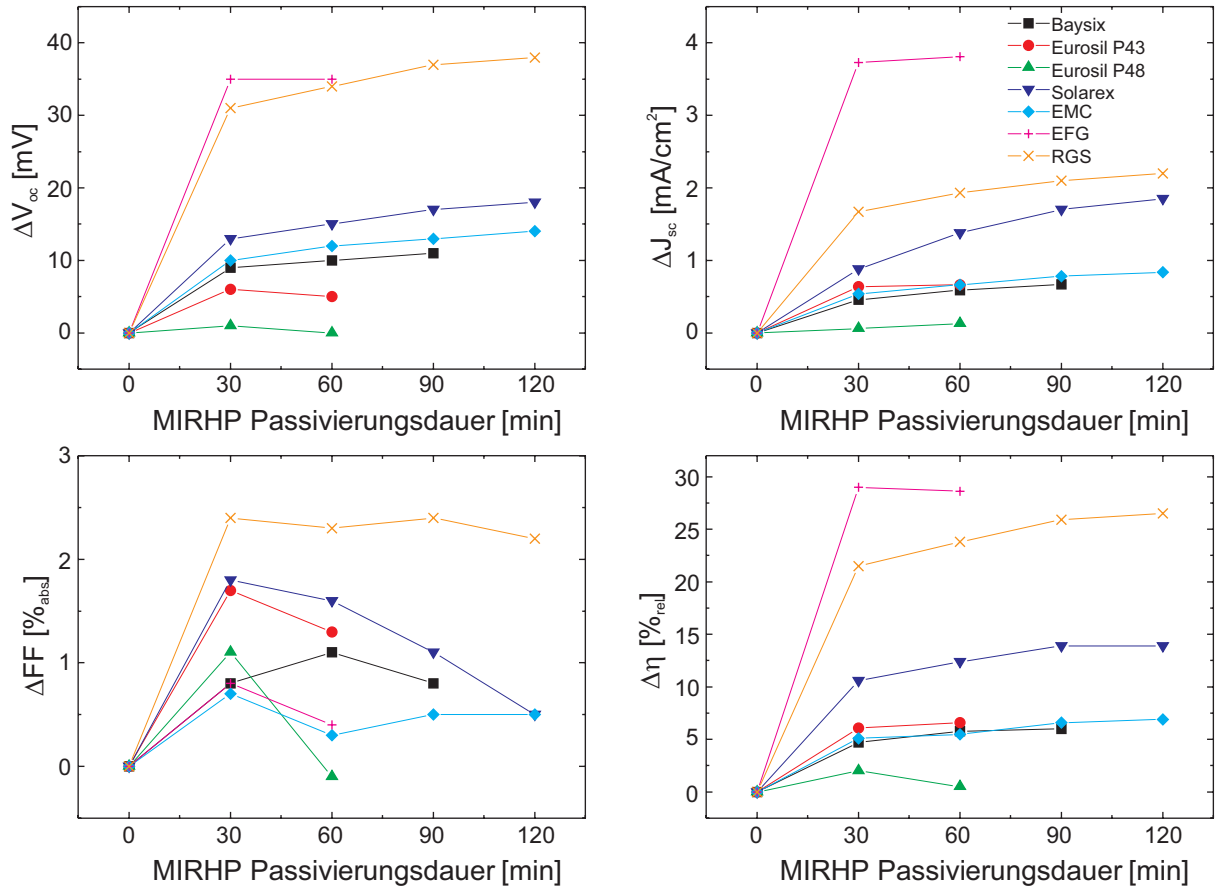


Abbildung 1.11: Steigerungen durch die MIRHP-Passivierung nach Abb. 1.10.

Vergleich homogener und selektiver Emitterprozeß

In Kapitel 1.2.2 wurde der selektive Emitterprozeß zum Test der H-Passivierungswirkung an prozessierten Solarzellen vorgeschlagen, da in früheren Arbeiten [40,50] deutliche Degradationen im Füllfaktor und V_{oc} beobachtet wurden. Um dieses Verhalten zu bestätigen, wurden parallel zu den im letzten Abschnitt präsentierten Zellen mit selektivem Emitter auch Solarzellen mit homogener Emitterstruktur prozessiert. Im Falle der blockgegossenen Materialien wurden dabei wieder benachbarte Wafer verwendet, die die gleiche Kornstruktur besitzen. Im Falle der Folienmaterialien EFG und RGS wurden alle Zellen jeweils aus dem gleichen Wafer hergestellt.

Die erzielten Werte für J_{sc} und besonders für V_{oc} waren denen des selektiven Prozesses sehr ähnlich, und es konnte keine signifikante Änderung festgestellt werden. Die erhaltenen Werte von J_{sc} sind beim homogenen Prozeß etwas niedriger, da die Zellen eine höhere Restreflexion als die leicht texturierten Zellen des selektiven Prozesses haben. Die deutlichsten Unterschiede sind im Verhalten des Füllfaktors zu beobachten. Abb. 1.12 zeigt den Vergleich der Füllfaktoren von selektivem und homogenem Prozeß in Abhängigkeit der Passivierungsdauer. Während nach 30 min Passivierungsdauer noch keine Unterschiede zu beobachten sind, wird für längere Passivierungsdauern ein rascheres Absinken des Füllfaktors beim homogenen Prozeß sichtbar. Dies kann durch die bereits in [50] geführte Argumentation mit einer schnelleren Diffusion von Metall (Ti) aus dem Frontkontakt durch den dünneren Emitter in die Raumladungszone erklärt werden. Dennoch fällt auf, daß für kurze Passivierungsdauern fast kein Unterschied zwischen beiden Prozeßführun-

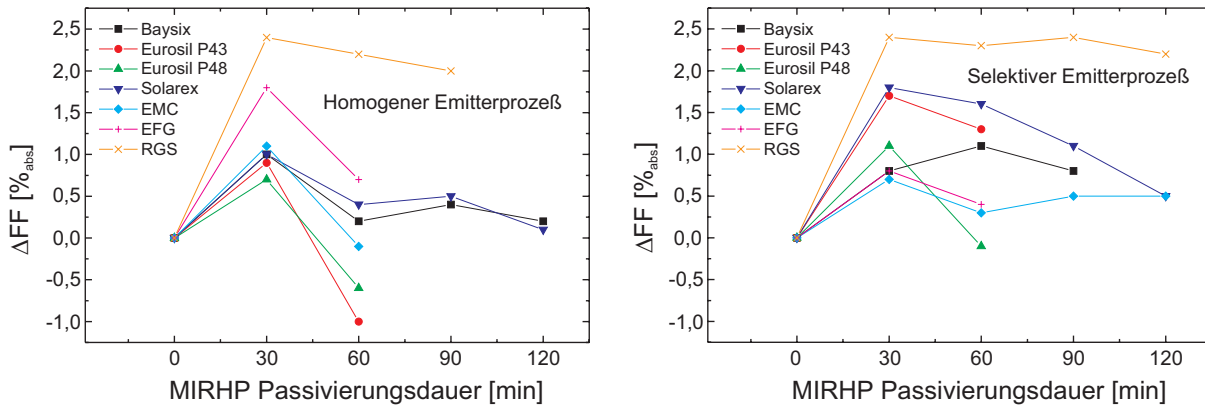


Abbildung 1.12: Vergleich des Verhaltens von Füllfaktoren während der MIRHP-Passivierung (350 °C) für homogene (links) und selektive Emittierstruktur (rechts). Bei homogener Emittierstruktur ist ein schnelleres Absinken des Füllfaktors zu beobachten.

gen zu erkennen ist. Dies steht im Gegensatz zu älteren Untersuchungen, in denen jeweils bei kurzen Passivierungsdauern schon Degradationen im Füllfaktor beobachtet wurden [40,50]. Der Grund dieser unterschiedlichen Beobachtungen ist noch unklar. Es wird sich jedoch in den folgenden Kapiteln bestätigen, daß auch längere Passivierungsdauern bei Temperaturen ≤ 350 °C nicht unbedingt zu deutlichen Verschlechterungen im Füllfaktor führen. Dies gilt insbesondere für RGS [51] (Kapitel 5.3).

1.2.4 Antireflexionsschicht

SiN_x/SiO₂-Antireflexionsschicht

In Kapitel 1.2.1 wurde schon auf die Möglichkeit der H-Passivierung mit Hilfe einer wasserstoffhaltigen Siliziumnitridschicht (SiN_x) hingewiesen. Dabei soll der Index x andeuten, daß es sich nicht um die stöchiometrische Zusammensetzung Si₃N₄ handelt. In der Literatur wird eine PECVD-SiN_x-Schicht (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) als optimale Antireflexionsschicht für multikristalline Silizium-Solarzellen in der industriellen Produktion erachtet, da sie nicht nur als Reflexionsschicht und zur Oberflächenpassivierung, sondern auch zur H-Passivierung von Defekten im Kristallvolumen verwendet werden kann [52,53]. Der Brechungsindex und der Wasserstoffgehalt der Schicht kann dabei über das SiH₄/NH₃-Verhältnis eingestellt werden [54].

Im folgenden soll auf der Basis von Laborzellen untersucht werden, ob eine PECVD-SiN_x-Schicht zusätzlich zur MIRHP-Passivierung weitere Verbesserungen im Kristallvolumen durch Defektpassivierung erreichen kann, wie in der Literatur vorgeschlagen [42]. Als Testmaterial wurde RGS (Bayer AG) verwendet, da der Effekt der Passivierung aufgrund der hohen Defektdichte und kleinen Korngröße (<1 nm) hier deutlich ausgeprägt ist [51,55]. Abb. 1.13 zeigt die internen Quantenausbeuten von zwei RGS-Solarzellen, die unterschiedlich passiviert wurden. Beide Zellen stammen vom gleichen RGS-Wafer, der sehr homogen ist [56]. Die Zelle in Abb. 1.13 links erhielt nach der Metallisierung eine SiN_x/SiO₂-Doppelantireflexionsschicht (DAR). An der erhöhten internen Quantenausbeute für $\lambda > 500$ nm ist der erzielte H-Passivierungseffekt zu erkennen. Gleichzeitig sinkt die IQE im Bereich < 500 nm geringfügig, was auf Absorption der SiN_x-Schicht [57] und eine Schädigung der Oberfläche durch die Verwendung eines direkten Plasmaprozesses zurückzuführen ist [39]. Bei der Zelle in Abb. 1.13 rechts wurde vor der Abscheidung der

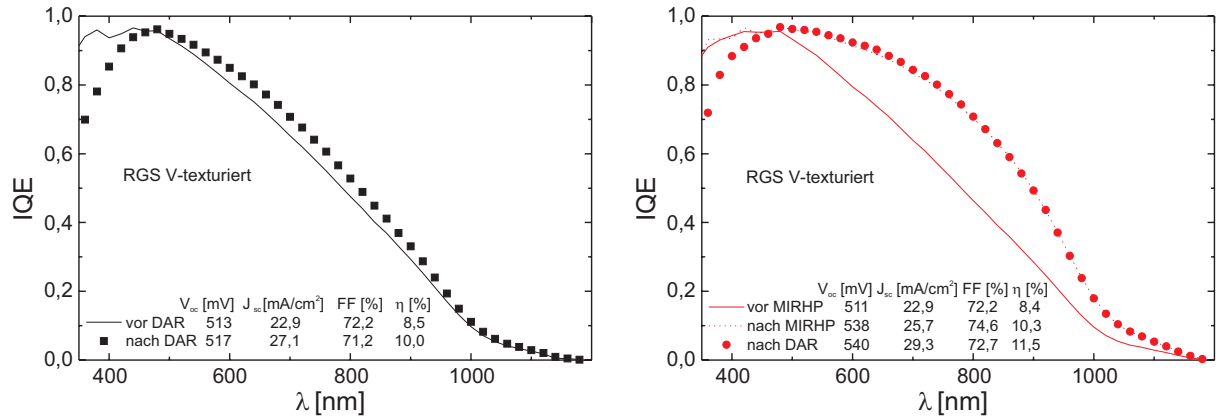


Abbildung 1.13: H-Passivierung durch eine PECVD $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$ -Antireflexionsschicht. Während an einer Zelle, die vorher keinen MIRHP-Passivierungsschritt erhalten hat, eine Steigerung der IQE zu erkennen ist (links), führt die zusätzliche Passivierung bei einer bereits MIRHP-passivierten Zelle zu keiner Steigerung der IQE im langwelligen Bereich (rechts).

gleichen Antireflexionsschicht eine MIRHP-Passivierung (350 °C, 3 h) durchgeführt. Am stärkeren Anstieg der IQE im langwelligen Bereich wird die effektivere H-Passivierung im Kristallvolumen im Vergleich zur Passivierung durch die SiN_x -Schicht (Abb. 1.13 links) deutlich. Bemerkenswert ist auch, daß keine Oberflächenschädigung durch den MIRHP-Schritt auftritt, die sich in einer Reduzierung der IQE im kurzwelligen Spektralbereich äußern würde. Die nachfolgende Abscheidung der $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$ -Antireflexionsschicht führt nicht zu einer weiteren Steigerung der IQE für $\lambda > 800$ nm, woraus ersichtlich wird, daß keine Steigerung der Diffusionslänge erreicht wird. Im kurzwelligen Bereich ist wiederum die Schädigung der Oberfläche bzw. die Absorption durch die SiN_x -Schicht erkennbar.

Die Tatsache, daß die IQE im Bereich 500–800 nm nach der Abscheidung der Antireflexionsschicht leicht erhöht wird, läßt sich wie folgt erklären: Unmittelbar nach der MIRHP-Passivierung bei $T = 350$ °C kann Wasserstoff sobald das Plasma abgeschaltet wird aus der oberflächennahen Schicht diffundieren, da das Entladen des MIRHP-Reaktors einige Minuten dauert und die Proben erst danach auf Raumtemperatur abkühlen. Durch die nachfolgende H-Passivierung während der SiN_x -Abscheidung kann gerade der Bereich nahe der Oberfläche erneut passiviert werden. Nachdem die Antireflexionsschicht abgeschieden ist, existiert eine Diffusionsbarriere, die den Wasserstoff an der wiederholten Ausdiffusion hindert und zur beobachteten Steigerung der IQE führt.

Die Tatsache, daß der Füllfaktor nach der Abscheidung der Antireflexionsschicht sinkt, ist mit einer Schädigung des ungeschützten p/n-Übergangs am Zellrand erklärbar, da der Füllfaktor nach einem erneuten Aussägen der Zelle wieder ansteigt.

ZnS/MgF₂-Antireflexionsschicht

Die im vorangehenden Abschnitt beschriebene Technik der Abscheidung von SiN_x -Schichten mittels PECVD bildet ein großes Potential für die industrielle Fertigung von multikristallinen Solarzellen. Im Labormaßstab können jedoch auch Materialien zur Abscheidung benutzt werden, die noch bessere optische Eigenschaften haben. Dies soll am Beispiel einer ZnS/MgF₂-Antireflexionsschicht demonstriert werden. In Abb. 1.14 sind die Reflexionen von zwei RGS-Solarzellen vor und nach dem Aufbringen der Antireflexionsschicht dargestellt. Obwohl die ZnS/MgF₂-Zelle vor der Abscheidung eine höhere Restreflexion hatte, ist diese nach der Abscheidung mittels Elektronenstrahlverdampfung geringer als

die der $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$ -Zelle. Dies liegt daran, daß die Brechungsindizes n von ZnS und MgF_2 für eine Doppelantireflexionsschicht auf Si besser geeignet sind als SiN_x und SiO_2 . In [5] wird hergeleitet, daß die Reflexion gleich Null wird, wenn

$$n_1^2 = n_0 n_2 \quad (1.7)$$

gilt. Hierbei ist n_0 der Brechungsindex der oberen Schicht, n_1 der der mittleren und n_2 der der unteren Schicht. Im Strahlungsmaximum der Sonne bei ca. 630 nm gilt $n_{\text{Si}} \approx 3,88$ [5]. Mit $n_{\text{ZnS}} = 2,3$ und $n_{\text{MgF}_2} = 1,39$ [58] ist die Bedingung 1.7 damit sehr gut erfüllt im Vergleich zu den Werten 2,1 für SiN_x und 1,5 für SiO_2 .

Ein weiterer Vorteil der ZnS/MgF_2 -Antireflexionsschicht ist, daß Absorption in der MgF_2 -Schicht fast gar nicht und in der ZnS -Schicht erst bei Wellenlängen < 420 nm auftritt [57]. Ein Abfall des Füllfaktors nach der ZnS/MgF_2 -Antireflexionsbeschichtung konnte nicht festgestellt werden, obwohl im Elektronenstrahlverdampfer gearbeitet wurde und die Gefahr einer Oberflächenschädigung durch Röntgenstrahlung bestand. Möglicherweise wurde dies durch die Verwendung sehr geringer Aufdampfpraten verhindert. Da die aufgedampfte Schicht wasserlöslich ist und beim Sägeschnitt Kühlwasser verwendet werden muß, konnte das Verhalten des Füllfaktors nach Abtrennen des Randes analog zum vorherigen Abschnitt bei der $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$ -Antireflexionsschicht nicht überprüft werden. Auch waren thermische Ausheilschritte nach dem Aufdampfen nur begrenzt möglich, da die ZnS -Schicht bei den gewählten Temperaturen (380 °C) teilweise nicht stabil blieb und somit die Reflexion wieder erhöht wurde. Dennoch wurden leichte Anstiege in V_{oc} und im Füllfaktor beobachtet.

Ein weiterer Nachteil der Elektronenstrahlverdampfung ist die Inhomogenität in der Dicke der Schichten in der gewählten Anlage. Daher konnten nur kleine Flächen (einige cm^2) homogen aufgedampft werden.

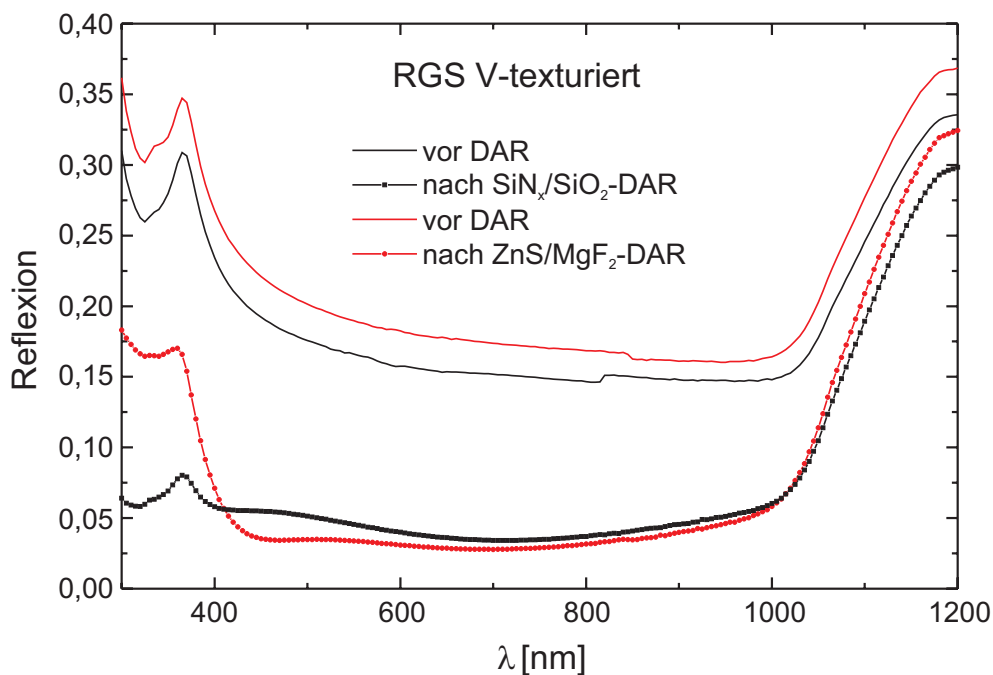


Abbildung 1.14: Reflexion zweier mechanisch V-texturierter RGS-Solarzellen vor und nach Aufbringen einer Doppelantireflexionsschicht (DAR). Die ZnS/MgF_2 -DAR führt zu geringeren Reflexionen und damit zu höheren Werten in J_{sc} .

Dennoch belegt das Ergebnis in Abb. 1.14, daß mit einer ZnS/MgF₂-Antireflexionsschicht sehr gute Resultate möglich sind. In der dort gezeigten Reflexion ist das Metallgrid auf der Vorderseite mit einer Bedeckung von ca. 2% noch enthalten. Diese Reflexion muß abgezogen werden, um die Werte auf reinem Silizium zu erhalten. Rechnet man die Gridbedeckung heraus, so ist die Restreflexion zwischen 450–850 nm <1,5%. Weitere Steigerungen sind also kaum noch möglich.

Kapitel 2

Getterstudien an multikristallinem Silizium

Multikristallines Silizium weist im Vergleich zu Silizium-Einkristallen eine höhere Anzahl von Defekten (Fremdatome, Korngrenzen, Versetzungen und andere Kristalldefekte) auf. Daher sollten im Prozeß Schritte eingeführt werden, die die Materialeigenschaften während der Zellherstellung positiv beeinflussen. Eine Möglichkeit besteht darin, die passivierenden Eigenschaften von atomarem Wasserstoff auszunutzen. Darauf wurde bereits in Kapitel 1.2 eingegangen. Im vorliegenden Kapitel wird nun die Methode der Getterung von Fremdatomen in Silizium detailliert vorgestellt, die dazu beitragen soll, die Lebensdauer der Minoritätsladungsträger zu erhöhen. Dazu werden Al-Getterstudien (Kapitel 2.2), Untersuchungen zu P-Gettern (Kapitel 2.3) sowie einer Kombination aus P- und Al-Getterschritt (P-Al-Cogettern, Kapitel 2.4) präsentiert. Des weiteren wird in Kapitel 2.5 der Einfluß der thermischen Oxidation auf die Getterwirkung diskutiert. Abschließend soll an besonders defektreichem Material demonstriert werden, daß eine Kombination von optimiertem Getterschritt und H-Passivierung zu einer weiteren Verbesserung der Zellparameter führt.

2.1 Gettermechanismen und -modelle

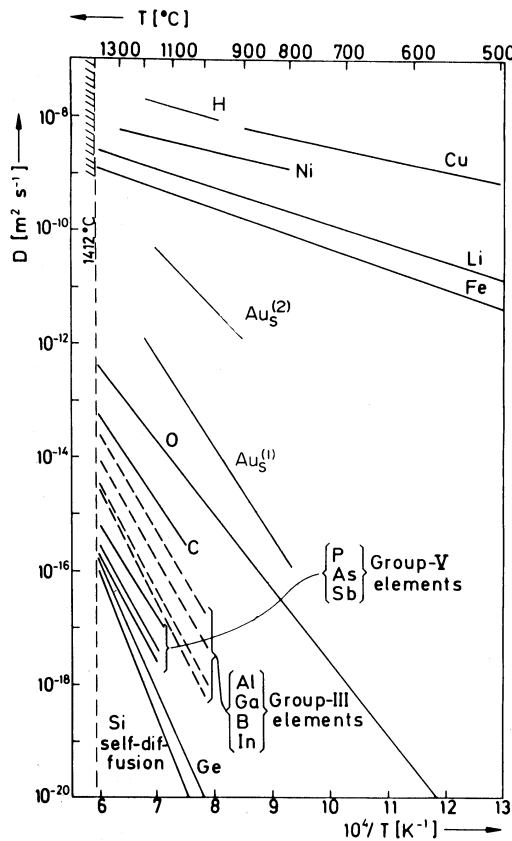
Fremdatome (meist metallische Verunreinigungen) können zu tiefen Störstellen in der Bandlücke führen und über Shockley-Read-Hall Rekombination die Lebensdauer der Minoritätsladungsträger herabsetzen. Daher versucht man, Methoden zu finden, die die Kinetik dieser Fremdatome beeinflussen. Unter „Gettern“¹ versteht man in der Halbleiterphysik das Entfernen von (meist metallischen) Verunreinigungen aus dem aktiven Bereich eines Bauelements. Bei vielen elektronischen Bauelementen ist dies die oberflächennahe Schicht, bei normalen Silizium-Solarzellen ist es der gesamte Kristallbereich. Grundsätzlich unterscheidet man zwei Arten von Getterungen:

- **Intrinsisches Gettern:** Hier befindet sich der Ort, an dem die Verunreinigungen eingefangen werden, im Kristallvolumen. Ein Beispiel ist die Getterung von Metallen an Sauerstoffpräzipitaten [59].
- **Extrinsisches Gettern:** Bei dieser Art des Getterns werden die Fremdatome an der Oberfläche gesammelt, wo sie entweder weniger schädlich sind oder entfernt

¹Im Deutschen am besten mit „Einfangen“ gleichzusetzen.

werden können.

Da bei Solarzellen im Regelfall das gesamte Kristallvolumen zur Stromerzeugung beiträgt, führt normalerweise nur extrinsisches Gettern zu einer Materialverbesserung. Hierbei müssen die Atome, die entfernt werden sollen, durch Diffusion im Wafer transportiert werden. Abb. 2.1 zeigt die temperaturabhängigen Diffusionskonstanten einiger Metalle in Silizium. Die häufig in Silizium auftretenden metallischen Verunreinigungen Fe, Cu, Ni und Cr zeichnen sich durch eine hohe Diffusivität aus. Dies führt dazu, daß sie bei üblichen Prozeßtemperaturen zwischen 800–1000 °C in kurzer Zeit Weglängen von der Größe der Waferdicke zurücklegen können.



T [°C]	Fe	Cr	Ni	Cu
850	13,8	49,1	1,0	0,3
1050	4,8	10,3	0,5	0,2

Abbildung 2.1: Links: Temperaturabhängige Diffusionskonstanten verschiedener Verunreinigungen in Silizium [92]. Rechts: Charakteristische Diffusionszeiten einiger Metalle durch einen Silizium-Wafer (Dicke 310 μm) in Minuten [60].

Der eigentliche Getterschritt läßt sich in drei Stufen unterteilen [61] (Abb. 2.2): Um die Verunreinigung aus ihrem momentanen Bindungszustand freizusetzen, ist eine Aktivierungsenergie nötig (1). Der zweite Schritt ist die Diffusion im Wafer (2) bis hin zum Getterort, an dem die Verunreinigung eingefangen wird (3).

Bislang gibt es in der Literatur noch kein einheitliches Modell, das alle Arten von Getterungen auf physikalischer Basis erklären kann. Dennoch lassen sich bestimmte Getterarten mit unterschiedlichen Mechanismen erklären, die im folgenden erläutert werden [59]:

Von *relaxationsinduziertem Gettern* spricht man, wenn eine Übersättigung der metallischen Verunreinigungen und eine höhere Dichte der Nukleationskeime für Metallpräzipitate am Getterort im Vergleich zur aktiven Region vorliegt. Ist die Dichte der Verunreinigungen unterhalb der Löslichkeitsgrenze, findet kein Gettern statt. Wird beim Abkühlen

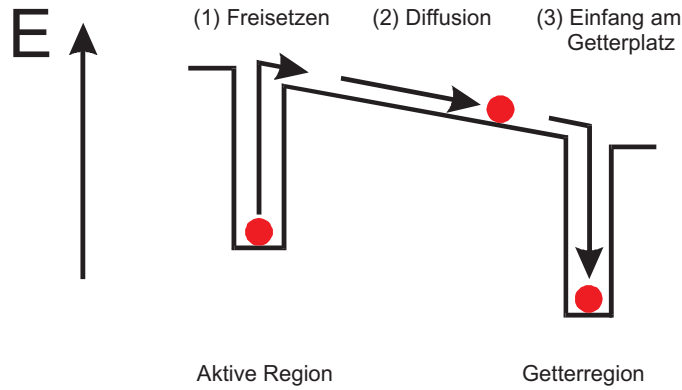


Abbildung 2.2: Der dreistufige Getterprozeß. Die unterschiedlichen Gettertechniken unterscheiden sich durch Ort und Art der Getterplätze.

die Übersättigung erreicht, wachsen die entstehenden Metallpräzipitate vorwiegend in der Getterregion (höhere Dichte der Nukleationskeime), und die übersättigte Lösung kann relaxieren. Es entsteht ein Konzentrationsgradient, der die Getterwirkung weiter verstärkt. Zu *segregationsinduziertem Gettern* kommt es schon unterhalb der Löslichkeitsgrenze, wenn die metallischen Verunreinigungen eine höhere Löslichkeit in der Getterregion haben. Beim *injektionsinduzierten Gettern* nimmt man an, daß interstitielle Siliziumatome metallische Verunreinigungen, die sich auf substitutionellen Gitterplätzen befinden, durch eine "Kick-out"-Reaktion auf interstitielle Gitterplätze befördern können [61].



Auf interstitiellen Gitterplätzen haben metallische Verunreinigungen eine niedrigere Löslichkeit und eine größere Diffusionskonstante, so daß sie schneller in die Getterregion diffundieren und dort eingefangen werden können. Außerdem kann Silizium auf interstitiellen Gitterplätzen bei der Auflösung von Metallpräzipitaten eine Rolle spielen [92]. Die drei beschriebenen Modelle schließen sich nicht gegenseitig aus, vielmehr können viele Beobachtungen nur durch eine Kombination der verschiedenen Mechanismen richtig gedeutet werden.

Beispiele für die extrinsische Getterung von metallische Verunreinigungen sind:

- Aufbringen einer Aluminium-Schicht [62–65]
- Phosphor-Diffusion [61,66–68]
- Mechanische Schädigung der Oberfläche [69–71]
- Ionenimplantation [72,73]

Bei Getteruntersuchungen in Silizium-Solarzellen bietet es sich an, zum Gettern Prozessschritte zu verwenden, die ohnehin schon Bestandteil des Herstellungsprozesses (Kapitel 1.1) sind. Daher wird in den folgenden Kapiteln auf die Getterwirkung von Aluminium (verwendet zur Überkompensation und BSF-Bildung, Kapitel 1.1.4) und Eindiffusion von Phosphor (Emitterdiffusion, Kapitel 1.1.2) eingegangen.

Quantifiziert werden die erzielten Ergebnisse mit unterschiedlichen Meßmethoden. An prozessierten Solarzellen kann die Steigerung der Diffusionslänge von Minoritätsladungsträgern L_{diff} durch eine erhöhte IQE im langwelligen Bereich des Spektrums nachgewiesen

werden. Quantitativ erfolgt dies durch den in Kapitel 1.1.6 diskutierten Basore-Fit. An unprozessierten Wafern wird die verminderte Rekombination entweder über die Veränderungen von L_{diff} oder der Lebensdauern der Minoritätsladungsträger τ bestimmt.

SPV-Messung

Die Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger kann durch die Messung der Oberflächenphotospannung (Surface Photovoltage, SPV), die durch Einstrahlung von Licht auf einen Halbleiter entsteht, bestimmt werden [74,75]. Die dazu benutzte Anlage ist detailliert in [76] beschrieben. Der Vorteil dieser Methode ist die einfache Probenpräparation, da weder ein p/n-Übergang noch Metallkontakte benötigt werden. Die SPV ist eine monotone Funktion der Dichte der Überschlußladungsträger. Die Dichte wiederum ist unter anderem abhängig vom einfallenden Photonenfluß ϕ_{ph} , dem Absorptionskoeffizienten in Silizium $\alpha(\lambda)$ und der Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger L_{diff} . Wird nun die Wellenlänge des einfallenden Lichts λ verändert und ϕ_{ph} so nachgeregelt, daß die SPV konstant bleibt, kann folgende Proportionalität abgeleitet werden [77]:

$$\phi_{ph} \propto \alpha^{-1}(\lambda) + L_{diff} \quad (2.2)$$

Bei Auftragung von ϕ_{ph} gegen die Eindringtiefe der Photonen $\alpha^{-1}(\lambda)$ ergibt sich eine Gerade, die die negative α^{-1} -Achse bei $-L_{diff}$ schneidet. Somit ist zur Bestimmung von L_{diff} lediglich die Kenntnis von $\alpha(\lambda)$ erforderlich. Für die Gültigkeit von Gleichung 2.2 muß für die Waferdicke d gelten:

$$d \ll \alpha^{-1} \text{ und } d \ll L_{diff}. \quad (2.3)$$

Das bedeutet zum einen, daß nur relativ dicke Wafer genau gemessen werden können, da bei der größten verwendeten Wellenlänge von 1010 nm für die Eindringtiefe $\alpha^{-1} = 196 \mu\text{m}$ gilt [138]. Die zweite Näherung wird durch die Verwendung eines ringförmigen Al-Kontakts abgeschwächt [76], so daß auch Proben mit Werten von L_{diff} in der Größe der Waferdicke noch gemessen werden können². Diese Randbedingungen müssen bei der Bestimmung von L_{diff} in Material sehr guter Qualität bei einer Waferdicke von ca. 300 μm bedacht werden. Außerdem wird die Messung durch die Art der Oberflächenpassivierung beeinflusst. Gute Ergebnisse ließen sich erzielen, wenn nach einer Defektätzung (Kap 1.1.1) eine Wartezeit von mehreren Stunden bis zur Messung eingehalten wurde. Dies läßt sich durch den zeitlichen Zerfall der HF-Oberflächenpassivierung erklären, die während der Messung konstant sein sollte [78].

MW-PCD Lebensdauerermessung

Eine weitere Meßmethode ist die Bestimmung der Lebensdauer τ der Minoritätsladungsträger mit Hilfe der Reflexion von Mikrowellen (Microwave-detected Photoconductance Decay, MW-PCD). Bei der verwendeten Methode werden mit einem Pulslaser bei einer Wellenlänge $\lambda = 905 \text{ nm}$ (Eindringtiefe in Silizium ca. 30–35 μm) Überschlußladungsträger erzeugt, die die Leitfähigkeit der Probe erhöhen. Die erzeugten Ladungsträger rekombinieren, und der damit verbundene Abfall der Leitfähigkeit wird durch die veränderte Mikrowellenreflexion detektiert. Da Ladungsträger im Kristallvolumen und an der Oberfläche

²Außerdem gilt noch die Bedingung, daß die sich ausbildende Raumladungszone groß gegenüber L_{diff} sein sollte.

rekombinieren können, wird nicht die Lebensdauer im Kristall τ_b , sondern ein effektiver Wert τ_{eff} gemessen, in den die Rekombinationsgeschwindigkeit an der Oberfläche S , die Diffusionskonstante D und die Waferdicke d eingehen [79]:

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_b} + \pi^2 \frac{D}{d^2} \quad \text{für } S \gg D/d \quad (2.4a)$$

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_b} + 2 \frac{S}{d} \quad \text{für } S \ll D/d \quad (2.4b)$$

Um die interessierende Meßgröße τ_b möglichst genau zu bestimmen, ist eine gute Oberflächenpassivierung und damit ein geringer Wert von S notwendig. Neben der Passivierung durch Siliziumnitrid [80] oder ein thermisches Oxid [12] kann die Oberfläche auch durch den Kontakt mit HF [81] oder einer Jod-Ethanol-Lösung [82] passiviert werden. Bei den in diesem Kapitel aufgeführten Ergebnissen wurde die Oberfläche durch die Abscheidung von Siliziumnitrid nach dem PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)-Verfahren passiviert, was zu gemessenen Werten von $S \approx 500$ cm/s führt [12]. Diese τ -Messungen wurden von der Bayer AG an einem Gerät der Firma Leo Giken durchgeführt.

2.2 Al-Gettern

In diesem Abschnitt wird die Getterwirkung von Aluminium in verschiedenen multikristallinen Silizium-Materialien untersucht. Ziel ist es dabei, Solarzellen mit besseren Wirkungsgraden herstellen zu können. Dies soll im wesentlichen durch eine Steigerung von L_{diff} erreicht werden. Die folgende Untersuchung ist daher zweigeteilt: Zunächst wird untersucht, ob ein Al-Getterschritt alleine eine Verbesserung von L_{diff} erzielen kann. Später wird dann versucht, diesen Getterschritt in den Solarzellenprozeß einzubauen. Anhand der Solarzellenparameter wird dann entschieden, ob eine erfolgreiche Getterwirkung eingetreten ist. Der Al-Getterschritt ist im Prinzip bereits durch die Bildung des BSF's Bestandteil des Solarzellenprozesses (siehe Kapitel 1.1.4), es muß also lediglich eine Optimierung dieses Schritts vorgenommen werden.

In der Literatur wird im Zusammenhang mit der Getterwirkung von Aluminium meistens auf das Segregationsmodell hingewiesen, das einige Beobachtungen gut erklären kann. In [64] wird beschrieben, wie eine Anreicherung von Metallen im Aluminium nach dem Gettern durch die viel höhere Löslichkeit in der flüssigen Al/Si-Phase ($AlSi(l)$) oberhalb der Eutektikumtemperatur von $577^\circ C$ erklärt werden kann. Es ergeben sich Segregationskoeffizienten $K = [Metall]_{AlSi(l)} / [Metall]_{Si(s)} > 10^4$ [83]. Ebenfalls eine Rolle spielen kann die durch den Legierungsprozeß beschädigte Grenzfläche zwischen der p^+ -Schicht und dem Eutektikum, die als zusätzliche Senke für Verunreinigungen dient [84].

In der Regel wird eine optimale Gettertemperatur beobachtet, die durch die bisher diskutierten Modelle alleine nicht erklärt werden kann. In [61] wird die Temperaturabhängigkeit des Getterns dadurch erklärt, daß zwei Effekte existieren, die die Getterwirkung limitieren. Einerseits muß die Verunreinigung freigesetzt werden und durch den Wafer diffundieren³, wofür eine hohe Temperatur günstig ist. Andererseits nimmt der Segregationskoeffizient K mit zunehmender Temperatur ab, so daß sich durch die Verknüpfung dieser beiden Temperaturabhängigkeiten das Auftreten einer optimalen Gettertemperatur erklären läßt.

³In multikristallinem Silizium kann die Diffusion entlang von Korngrenzen oder Versetzungen eine entscheidende Rolle spielen [84,85].

2.2.1 Voruntersuchung

Bevor die Getterwirkung im Solarzellenprozeß im Zusammenspiel mit weiteren Hochtemperaturschritten untersucht wird, soll zunächst geklärt werden, ob sich durch den Getterschritt alleine eine Verbesserung der Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger L_{diff} erzielen läßt. Dazu durchliefen die Wafer (Eurosil P43, p-leitend, $\rho = 0,45 \Omega\text{cm}$, gleiche Kornstruktur) folgenden Prozeß:

- Defektätzen (20 $\mu\text{m}/\text{Seite}$)
- Aufdampfen von 2 μm Aluminium auf einer Seite
- 30 min Al-Gettern unter Stickstoff
- Ätzen des Eutektikums in HCl
- Ätzen (10 $\mu\text{m}/\text{Seite}$)
- Bestimmung von L_{diff} durch SPV

Der Ätzschritt wurde mit der in Kapitel 1.1.1 vorgestellten Lösung durchgeführt. In [62] wird darauf hingewiesen, daß die Getterwirkung für Al-Schichtdicken $< 0,5 \mu\text{m}$ drastisch reduziert wird. Daher wurden 2 μm Aluminium aufgedampft. Der Getterschritt wurde wie in Kapitel 1.1.4 beschrieben durchgeführt, und die gewählten Temperaturen lagen zwischen 700–1000 °C. Da das entstandene BSF die SPV-Messung beeinflussen kann, falls die Waferdicke nicht deutlich größer als L_{diff} ist [62], wurden das Eutektikum sowie anschließend das entstandene BSF durch einen weiteren Ätzschritt entfernt. Die darauf folgende SPV-Messung wurde an jeweils gleichen Stellen auf den Wafern vorgenommen. Abb. 2.3 präsentiert die Ergebnisse dieser Untersuchung. Den niedrigsten Wert von $L_{diff} = 96 \mu\text{m}$ liefert die ungegettete Referenzprobe, die nur einen Ätzschritt erhielt. L_{diff} nimmt bei den getteten Proben mit steigender Temperatur monoton zu und weist bei $T = 1000 \text{ °C}$

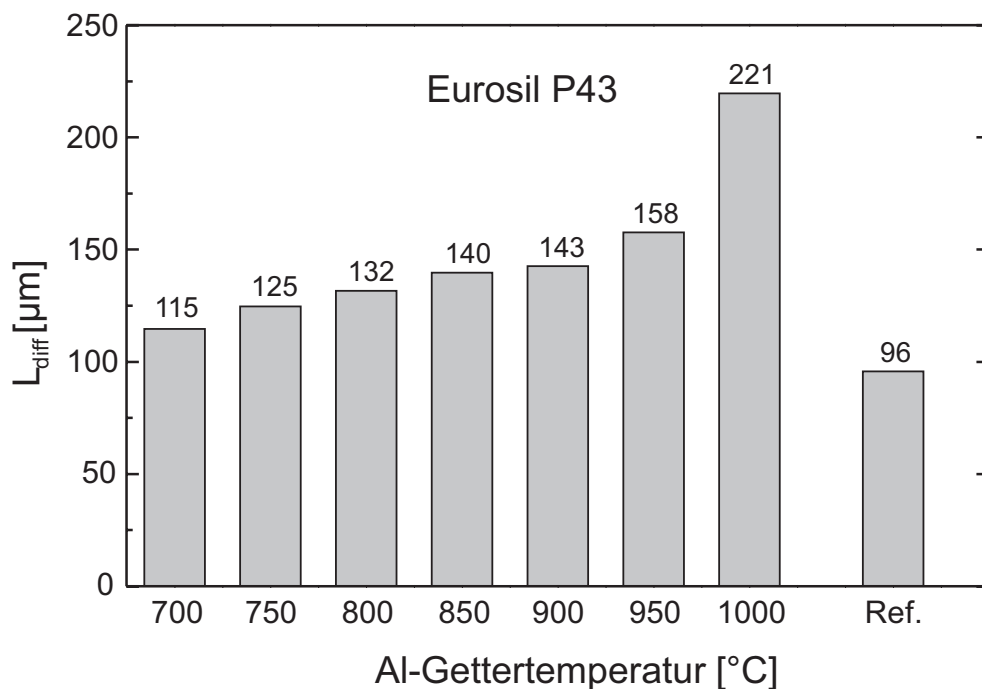


Abbildung 2.3: SPV-Messung der Diffusionslänge L_{diff} in Abhängigkeit der Al-Getterttemperature im Vergleich zur ungegetteten Referenz.

mit $221 \mu\text{m}$ einen mehr als doppelt so hohen Wert wie die Referenzprobe auf. Bei diesem Material scheint demnach die Abnahme des Segregationskoeffizienten mit zunehmender Temperatur die Getterwirkung im untersuchten Temperaturintervall nicht zu beeinflussen.

2.2.2 Al-Getteruntersuchungen an Solarzellen

Hier soll nun untersucht werden, ob sich die auf den Wafern erzielten Verbesserungen in L_{diff} und eine positive Getterwirkung auch am Ende des Solarzellenprozesses nachweisen lassen. Dazu wurden zunächst Zellen nach dem in Abb. 2.4 erläuterten Prozeß hergestellt. Der in Kapitel 1.1 beschriebene Prozeß wurde dabei in einigen Punkten abgeändert. Die Emitterdiffusionstemperatur betrug $900 \text{ }^\circ\text{C}$, da der Standardemitter aus technischen Gründen nicht verwendet werden konnte. Im Anschluß an die Emitterdiffusion, die einen Schichtwiderstand von $20 \Omega/\text{sq}$. lieferte, wurde der Emitter mit einer Lösung aus $\text{HF}(50\%)\text{-H}_2\text{O-HNO}_3(65\%)$ im Verhältnis 1:60:600 auf einen Wert von $80 \Omega/\text{sq}$. zurückgeätzt (Emitter Etch Back). Auf eine Oberflächenpassivierung durch ein thermisches Oxid wurde ebenfalls verzichtet, um die Ergebnisse nicht durch einen weiteren Hochtemperaturschritt zu beeinflussen. Variiert wurde die Temperatur während des Getterschritts. Als ungegettete Referenz diente eine Probe, die während der Emitterdiffusion durch eine 50 nm dicke PECVD-Siliziumnitridschicht auf der Rückseite vor der Eindiffusion von Phosphor geschützt wurde.

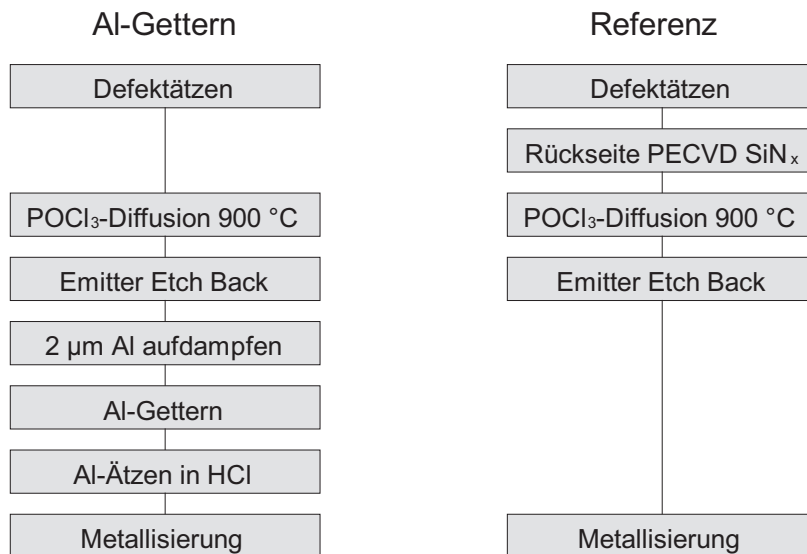


Abbildung 2.4: Prozeßflußdiagramm zur Untersuchung der Al-Getterwirkung an Solarzellen.

Diese Untersuchung wurde an mehreren multikristallinen Silizium-Materialien durchgeführt, die sich in ihren Eigenschaften (Tabelle 2.1) unterscheiden. Es wurden jeweils benachbarte Scheiben mit fast identischer Kornstruktur prozessiert.

Neben dem reinen Al-Gettereffekt tritt bei der Untersuchung an Solarzellen durch die Phosphordiffusion auch immer ein P-Gettereffekt auf, der detailliert in Kapitel 2.3 behandelt wird.

Die erhaltenen Ergebnisse sollen im folgenden anhand des Materials Eurosil P48 erörtert werden. In Abb. 2.5 sind die gemessenen Zellparameter der jeweils vier $2 \times 2 \text{ cm}^2$ großen

Material	ρ [Ωcm]	$[O_i]$ [cm^{-3}]	$[C_s]$ [cm^{-3}]	Vers. [cm^{-2}]	L_{diff} [μm]
Eurosil P43	0,45	$0,74 \cdot 10^{17}$	$6,3 \cdot 10^{17}$	10^5	120
Eurosil P48	1	$0,74 \cdot 10^{17}$	$6,3 \cdot 10^{17}$	10^5	160
Baysix Soplin	1	$3 \cdot 10^{17}$	$3 \cdot 10^{17}$	$10^4 - 10^6$	100
SOLAREX	1	$4 \cdot 10^{17}$	$5 \cdot 10^{17}$	$10^4 - 10^6$	<100
EMC	1	$< 10^{16}$	$1 - 3 \cdot 10^{16}$	$10^6 - 10^8$	30-120

Tabelle 2.1: Einige physikalische Eigenschaften der untersuchten multikristallinen Silizium-Materialien [40,44–47].

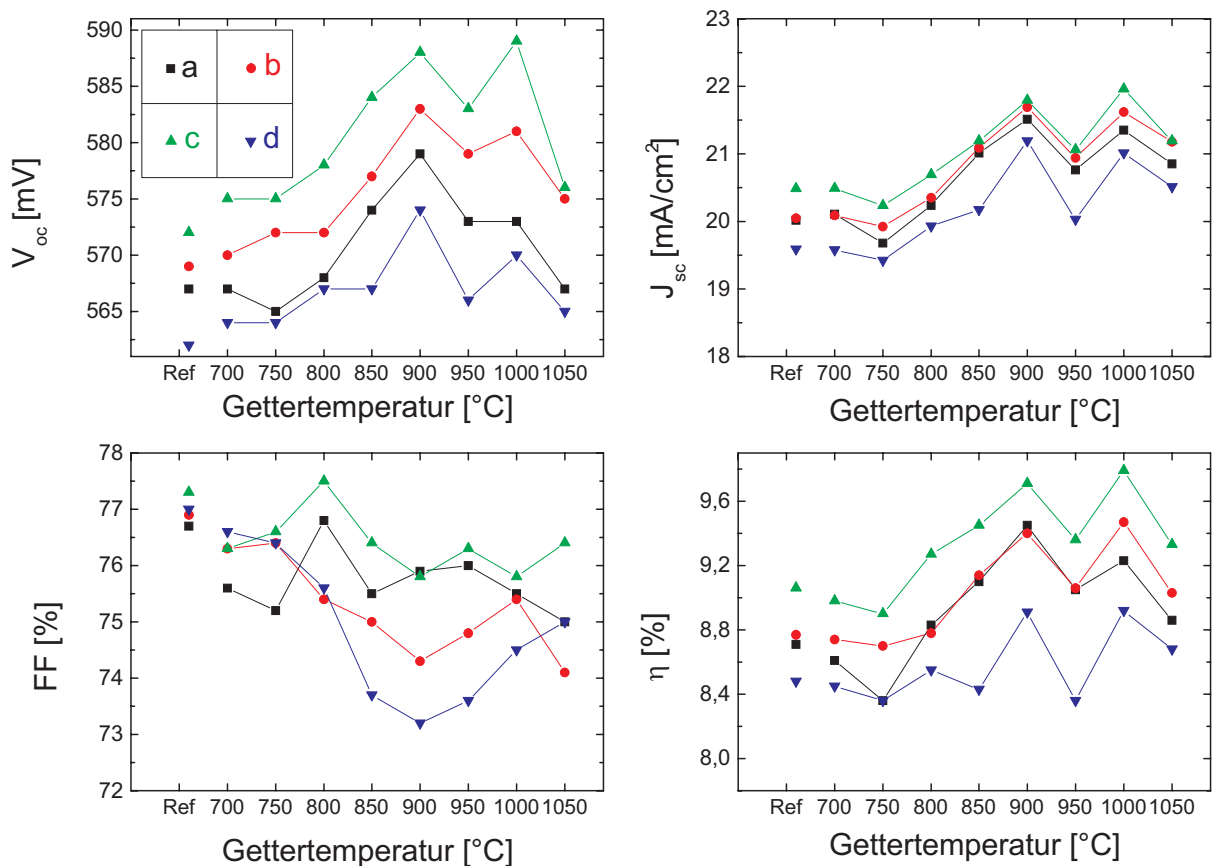


Abbildung 2.5: Zellparameter der Al-Getteruntersuchung auf Eurosil P48, wobei gleiche Symbole eine identische Kornstruktur der Zellen andeuten. Wie deutlich ersichtlich wird, dürfen aufgrund der Inhomogenität des Materials nur Zellen gleicher Kornstruktur miteinander verglichen werden.

Zellen dargestellt, die aus dem $5 \times 5 \text{ cm}^2$ großen Wafer prozessiert wurden. Gleiche Symbole bedeuten hier, daß die Zellen die gleiche Kornstruktur besitzen. Der Wafer mit einer Gettertemperatur von $950 \text{ }^\circ\text{C}$ mußte wegen Haftungsproblemen des Frontgrids den Fotolithografieschritt zweimal durchlaufen. Dabei wurde die Oberfläche etwas beschädigt, was die niedrigeren Strom- und Spannungswerte erklärt. Vergleicht man die Zellen gleicher Kornstruktur, so stellt man fest, daß es bei allen Kornstrukturen qualitativ den gleichen Verlauf für J_{sc} und V_{oc} gibt. Zwischen 900 – $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ergibt sich in beiden Parametern ein Optimum, was sich auch im Wirkungsgrad niederschlägt. Für den Füllfaktor ist keine systematische Temperaturabhängigkeit zu erkennen, tendenziell läßt sich jedoch eine Erniedrigung mit steigender Gettertemperatur feststellen.

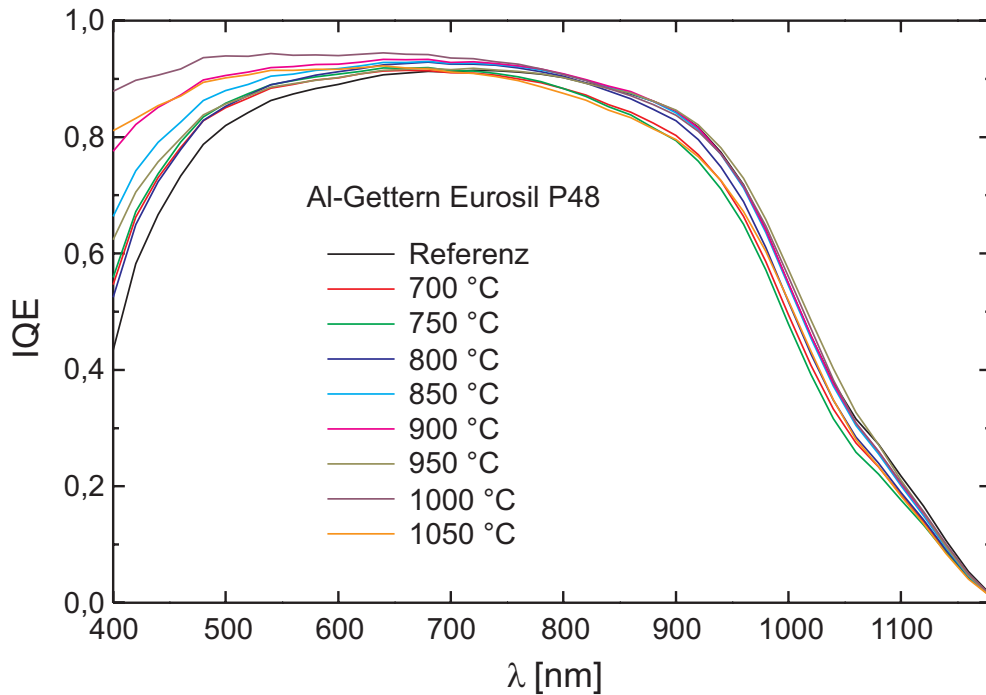


Abbildung 2.6: Interne Quantenausbeuten von Eurosil P48 Solarzellen der Al-Getteruntersuchung. Ein Einfluß der Getterttemperatur ist sowohl im kurzwelligen als auch im langwelligen Spektralbereich sichtbar.

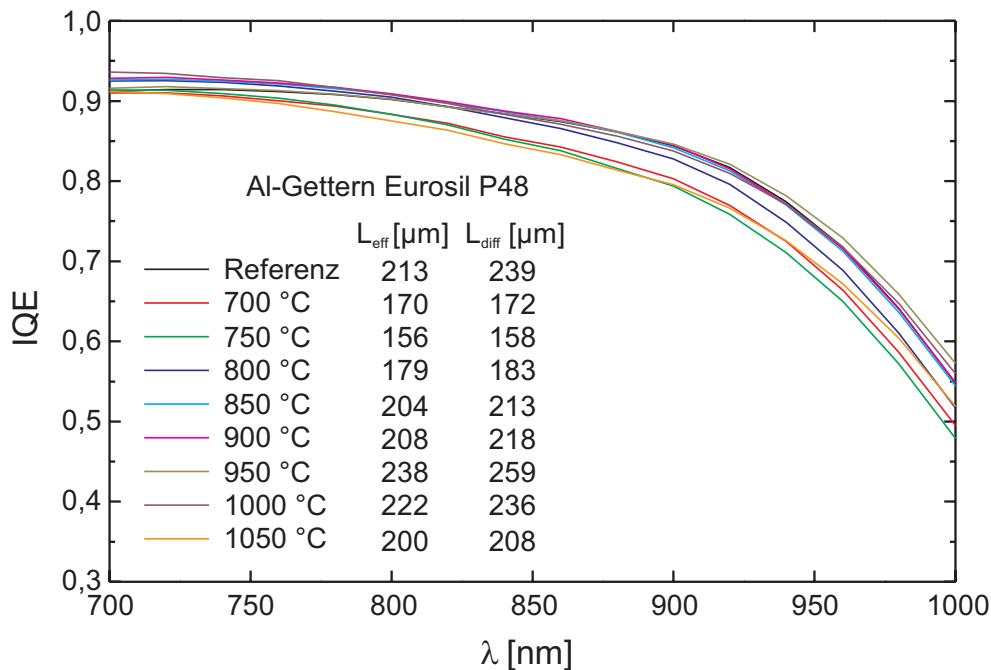


Abbildung 2.7: Interne Quantenausbeuten im langwelligen Teil des Spektrums. Der Basore-Fit liefert L_{eff} und mit $S_{eff,b} = 4000 \text{ cm/s}$ (Zellen mit BSF) oder $S_{eff,b} = 10^7 \text{ cm/s}$ (Referenz ohne BSF) ergibt sich L_{diff} .

An den Zellen mit Kornstruktur „a“ wurde die interne Quantenausbeute bestimmt, um entscheiden zu können, ob die Steigerung in J_{sc} allein auf eine Erhöhung der Diffusionslänge zurückzuführen ist. In Abb. 2.6 erkennt man, daß für den Anstieg von J_{sc} zwei Effekte verantwortlich sind: Im langwelligen Bereich des Spektrums läßt sich tatsächlich

Material	L_{diff} vorher [μm]	L_{eff} Ref [μm]	T_{opt} [$^{\circ}\text{C}$]	L_{eff} Al $_{opt}$ [μm]
Eurosil P43	120	170	1050	167
Eurosil P48	160	213	950	238
Baysix SOPLIN	100	133	850	121
SOLAREX	<100	103	800	75
EMC	30–120	118	850–900	160

Tabelle 2.2: Ergebnisse der Al-Getteruntersuchung im Solarzellenprozeß. Angegeben sind die SPV-Werte von L_{diff} vor dem Prozeß, sowie die nach Basore bestimmten Werte von L_{eff} der ungegetteten Referenz und bei der optimalen Al-Gettertemperatur.

eine Veränderung der IQE mit Variation der Al-Gettertemperatur beobachten. Der in Kapitel 1.1.6 beschriebene Basore-Fit liefert hierfür die in Abb. 2.7 aufgeführten Werte von L_{eff} (hier ist nur der langwellige Teil des Spektrums vergrößert dargestellt). Für einen angenommenen realistischen Wert von $S_{eff,b} = 4000 \text{ cm/s}$ [12] ergeben sich nach Gleichung 1.6 die ebenfalls angeführten Werte für L_{diff} . Hierbei erkennt man einen deutlichen Einfluß der Al-Gettertemperatur auf L_{diff} . Neben dem Einfluß des Phosphorgetterns, das L_{diff} von anfänglich $160 \mu\text{m}$ auf dem Ausgangsmaterial auf $239 \mu\text{m}$ der nicht Al-gegetteten Referenz steigerte, ist für eine optimale Al-Gettertemperatur von $950 \text{ }^{\circ}\text{C}$ eine weitere Steigerung auf $259 \mu\text{m}$ sichtbar (Abb. 2.7). Für einen nicht optimalen Getterschritt bei anderen Temperaturen erhält man einen niedrigeren Wert für L_{diff} . Daher ist eine Optimierung des Al-Getterschritts erforderlich, um am Ende des Prozesses eine hohe Diffusionslänge zu erhalten.

Betrachtet man den kurzwelligen Teil des Spektrums in Abb. 2.6, so erkennt man eine Verbesserung der IQE mit steigender Temperatur. Dieser Effekt kann mit einer Veränderung des Emitterprofils durch Diffusion von Phosphor während des Al-Getterschritts erklärt werden. Der Phosphor an der Oberfläche kann entweder aus oder tiefer in den Wafer hinein diffundieren. In beiden Fällen nimmt die Konzentration von Phosphor an der Oberfläche ab, was zu einer Erniedrigung der Auger-Rekombination führt [5]. Die beschriebenen Verbesserungen im kurzwelligen Teil des Spektrums lassen sich bei allen Materialien in dieser Untersuchung beobachten. Außerdem kann es bei hohen Temperaturen durch die Bildung von interstitiellem Silizium zu einem wiederholten P-Gettern kommen [67] (siehe auch Kapitel 2.3).

Tabelle 2.2 faßt die Ergebnisse zusammen. Alle Referenzen, die nur während der Emitterdiffusion P-gegettert wurden, weisen höhere Werte als vor der Diffusion auf. Der Grad der Steigerung ist abhängig von der Konzentration des interstitiellen Sauerstoffs [O_i] (vgl. Tabelle 2.1). Die Steigerungen sind umso höher, je geringer die Sauerstoffkonzentration ist. Für die optimale Al-Gettertemperatur gilt, daß sie mit steigendem Sauerstoffgehalt der Wafer sinkt. Eine Ausnahme bildet hier EMC, was eventuell durch die hohe Versetzungsdichte erklärt werden kann [86,87]. Die zusätzlichen Steigerungen, die bei der optimalen Gettertemperatur erzielt werden können, sind ebenfalls an den Sauerstoffgehalt gekoppelt. Auch hier gilt wieder, daß die besten Steigerungen bei niedrigem Sauerstoffgehalt erzielt werden (höchste Steigerung bei EMC). Bei Proben mit höherem Sauerstoffgehalt sind keine weiteren Steigerungen möglich, oder L_{eff} sinkt sogar deutlich (SOLAREX), was im Einklang mit den Ergebnissen von [88] steht. Dies kann zum einen durch die Bildung von Neuen Donatoren [89] im Temperaturintervall zwischen $600\text{--}900 \text{ }^{\circ}\text{C}$ erklärt werden, die als elektrisch aktive Rekombinationszentren wirken und die Diffusionslänge herabsetzen

können. Zum anderen können metallische Verunreinigungen zunehmend an Versetzungen oder in den an Korngrenzen entstehenden Sauerstoffclustern intern gegettert werden. Allgemein kann man folgern, daß sich eine Verbesserung der Diffusionslänge durch einen Al-Getterschritt im Solarzellenprozeß bei den untersuchten Materialien nur erreichen läßt, wenn die optimale Al-Gettertemperatur nicht unterhalb der P-Diffusionstemperatur liegt. Dieses Verhalten wird verständlich, wenn im nächsten Abschnitt die Wirkungsweise des P-Getters erläutert wird.

2.3 P-Gettern

Neben der in Kapitel 2.2 behandelten Getterwirkung einer Al-Schicht spielt die Getterung während einer P-Diffusion für kristallines Silizium eine wichtige Rolle, da die Diffusion mit einer Phosphorquelle Bestandteil des Solarzellenprozesses ist. Das P-Gettern kann entweder automatisch mit der Emitterbildung im Solarzellenprozeß stattfinden oder zuvor als ein eigenständiger Prozeßschritt durchgeführt werden. Im letzteren Fall spricht man auch von P-Prägettern.

2.3.1 P-Gettermodelle

Auch die Wirkungsweise des P-Gettern ist noch nicht endgültig geklärt. Einerseits wird in der Literatur auf segregationsinduziertes Gettern verwiesen, da P-Atome Ionenpaare wie AuP oder Metallkomplexe wie Au_2P_3 oder Cu_2P_3 bilden können [61]. Auf der anderen Seite gibt es auch Beobachtungen, die für injektionsinduziertes Gettern sprechen [67]. Da einige Ergebnisse gut mit diesem Modell erklärt werden können, wird hier kurz die Wirkungsweise erläutert.

Während der P-Diffusion kommt es an der Grenzschicht Phosphorglas/Si zur Bildung von SiP-Partikeln, die aufgrund ihrer geringeren Dichte im Vergleich zu Silizium interstitielle Si_i -Atome produzieren [66]. Dieser Strom von Si_i , der während der P-Diffusion von der Grenzfläche ausgeht, kann über den „Kick-out“-Mechanismus (Gleichung 2.1) Metallatome auf interstitielle Gitterplätze transportieren. An Senken in der Umgebung dieses Si_i -Stroms, wie z. B. Versetzungen, Stapelfehlern oder an SiP-Partikeln, können die Metallatome dann eingefangen werden [67].

2.3.2 Voruntersuchung

Zunächst soll wie bei der Al-Getteruntersuchung die Wirkung des P-Getters alleine auf die Diffusionslänge untersucht werden. Dazu wurden wiederum an Eurosil P43 verschiedene P-Diffusionen getestet, die in Tabelle 2.3 aufgelistet sind. Die Kontrolle der Getterwirkung fand bei dieser Untersuchung durch die Bestimmung der Lebensdauern der Minoritätsladungsträger mit Hilfe der Mikrowellenreflexion (Kapitel 2.1) statt⁴. Die Einzelschritte waren:

⁴Die Messungen wurden von der Bayer AG durchgeführt.

P-Gettertemperatur [°C]	Dauer [min]	R_{sheet}	τ_{eff} [μ s]	τ_b [μ s]	L_{diff} [μ m]
820	60	42–46	9,6	13,9	197
820	240	30–32	9,2	13,1	192
900	30	20	9,6	13,9	197
900	60	15	9,4	13,5	194
900	240	7	7,6	10,1	141
950	60	7	8,9	12,5	187
Referenz			2,7	3,0	91

Tabelle 2.3: P-Getteruntersuchung auf Eurosil P43: Angegeben sind die Temperatur und Dauer der P-Diffusionen sowie der erhaltene Schichtwiderstand R_{sheet} . Die gemessene Lebensdauer τ_{eff} wurde mit den im Text genannten Annahmen in Werte von L_{diff} umgerechnet.

Defektätzen (20 μ m/Seite)
 IMEC-Reinigung
 POCl₃-Diffusion
 Abätzen der n-Schicht (20 μ m/Seite)
 Passivierung der Oberfläche mit PECVD-SiN_x
 Messung von τ_{eff}

Über Gleichung 2.4b kann mit $S_{eff} = 500$ cm/s [12] und $d = 310$ μ m τ_b abgeschätzt werden. Dieser Wert wiederum kann mit der Beziehung

$$L_{diff} = \sqrt{D_n \tau_b} \quad (2.5)$$

in Diffusionslängen umgerechnet werden. Für die Diffusionskonstante der Elektronen D_n wurde hier ein Wert von 28 cm²/s [90] angenommen. Bei dieser Umrechnung ergibt sich für die ungegettete Referenzprobe mit 91 μ m eine gute Übereinstimmung mit der ungegetteten Referenzprobe des gleichen Materials in Abbildung 2.3, für die bei der SPV-Messung $L_{diff} = 96$ μ m erzielt wurden.

Anhand dieser Ergebnisse läßt sich folgendes erkennen: Bei allen getesteten Diffusionen wird ein deutlicher P-Gettereffekt erzielt, die Gettereffizienz nimmt jedoch mit zunehmender Getterdauer und -temperatur ab. Die Abnahme des Gettereffekts mit zunehmender Temperatur >900 °C kann mit dem in Kapitel 2.2 vorgestellten Modell erklärt werden. Eine verminderte P-Getterwirkung bei längerer Diffusionsdauer läßt darauf schließen, daß Verunreinigungen nicht nur in der Getterregion nahe der Oberfläche, sondern auch im Kristallvolumen eingefangen werden, und dort durch den Ätzschritt nicht entfernt werden können. Hier spielen wahrscheinlich Versetzungen und/oder Korngrenzen eine entscheidende Rolle [86].

Die durch P-Gettern erzielten Verbesserungen liegen in der gleichen Größenordnung wie die durch Al-Gettern erreichten. Dies läßt darauf schließen, daß beide Arten durch die gleichen Mechanismen limitiert werden. Einiges spricht dafür, daß es sich dabei um den Gehalt an interstitiellem Sauerstoff handelt⁵.

⁵Eventuell in Verbindung mit der Versetzungsdichte.

2.3.3 P-Prägetteruntersuchung und Prozeßkontrolle

Im letzten Abschnitt wurde gezeigt, daß sich L_{diff} durch einen P-Getterschritt erhöhen läßt. Es liegt nun nahe, diesen Schritt vor dem eigentlichen Solarzellenprozeß durchzuführen (Prägetterung), um dann mit einem reineren Material die Solarzellenherstellung zu beginnen. In diesem Abschnitt sollen nun Solarzellen mit und ohne Prägetterschritt miteinander verglichen werden, die bis auf diese Vorbehandlung identisch prozessiert wurden. Gleichzeitig wird der Einfluß der einzelnen Hochtemperaturschritte auf die Zellparameter untersucht, indem Zellen nach verschiedenen Prozeßsequenzen hergestellt wurden. Diese sind in Abb. 2.8 dargestellt. Für die Untersuchung wurde Eurosil P43 Material gewählt, da auf diesem in den vorangegangenen Abschnitten bereits gute Getterergebnisse erzielt werden konnten. Der Al-Getterschritt wird bei 900 °C durchgeführt, alle anderen Hochtemperaturschritte entsprechen dem in Kapitel 1.1 vorgestellten Standardprozeß. An den P-prägetterten Wafern (900 °C, 4 h) wurde vor Prozeßbeginn die n-Schicht entfernt (Abtrag 3–4 μm /Seite), danach durchlaufen sie parallel die gleichen Prozeßschritte.

In Abb. 2.9 sind die erhaltenen Zellergebnisse angegeben. Angegeben sind jeweils die über vier Zellen gemittelte Werte⁶. Die internen Quantenausbeuten der jeweils besten Zelle sind in Abb. 2.10 zu sehen. Zellen, die nach Sequenz Al hergestellt wurden, haben im Vergleich mit Sequenz P eine erhöhte IQE im kurzwelligen Bereich. Dies wurde schon in Kapitel 2.2.2 beobachtet und mit einer Verbesserung des Emitterprofils begründet. Die Oxidation (Sequenz Ox) verbessert durch die Oberflächenpassivierung ebenfalls die IQE im kurzwelligen Bereich und führt zu den besten Werten in V_{oc} und J_{sc} . Gleichzeitig wird durch den Hochtemperaturschritt das Emitterprofil verbessert. Die nach Sequenz Ox+Al

⁶Die Zellen haben keine Antireflexionsschicht.

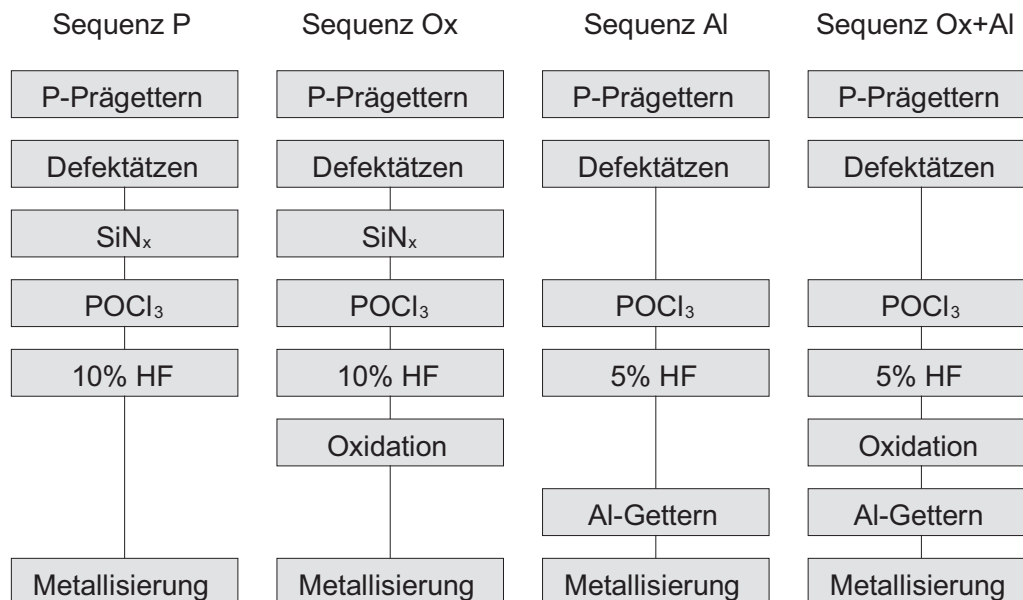


Abbildung 2.8: Angewandte Prozeßsequenzen zur Prägetteruntersuchung. In Prozeß P erhalten die Zellen nur eine P-Diffusion, in Prozeß Al bzw. Ox zusätzlich einen Al-Getter- bzw. einen Oxidationschritt, in Prozeß Ox+Al beide Schritte. Parallel dazu werden P-prägetterte Zellen mit den gleichen Prozeßsequenzen hergestellt.

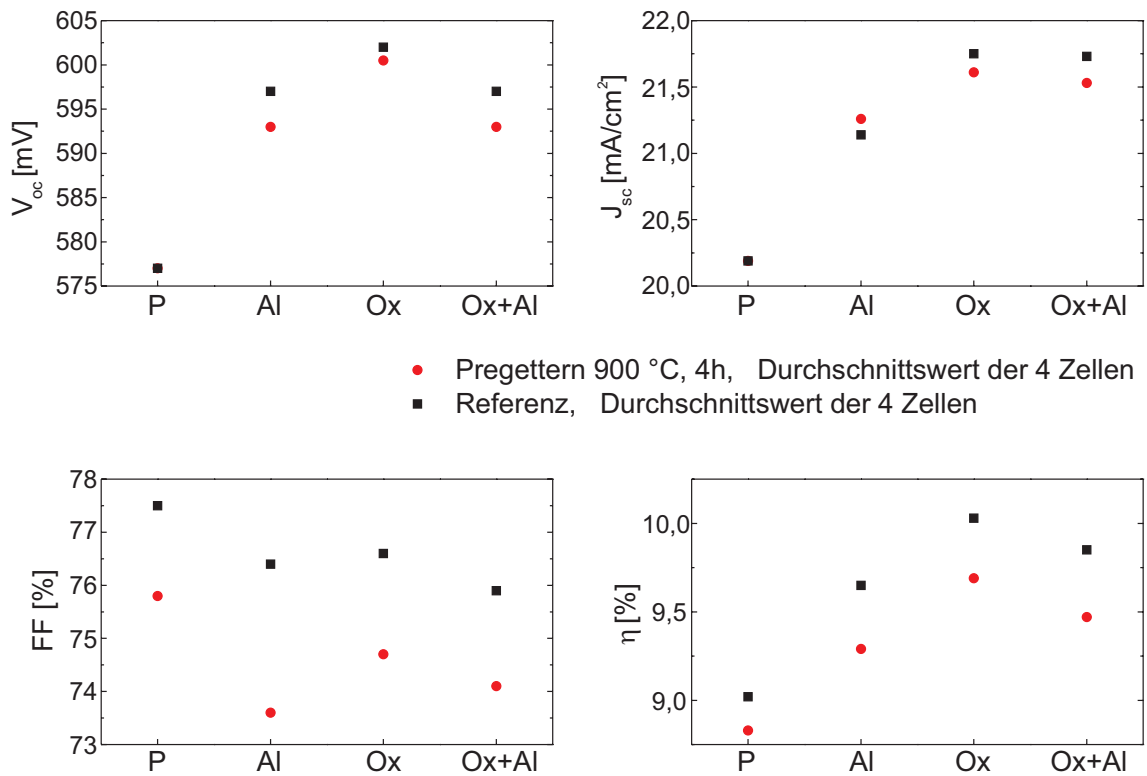


Abbildung 2.9: Zellparameter der Solarzellen, die nach den in Abb. 2.8 beschriebenen Sequenzen prozessiert wurden.

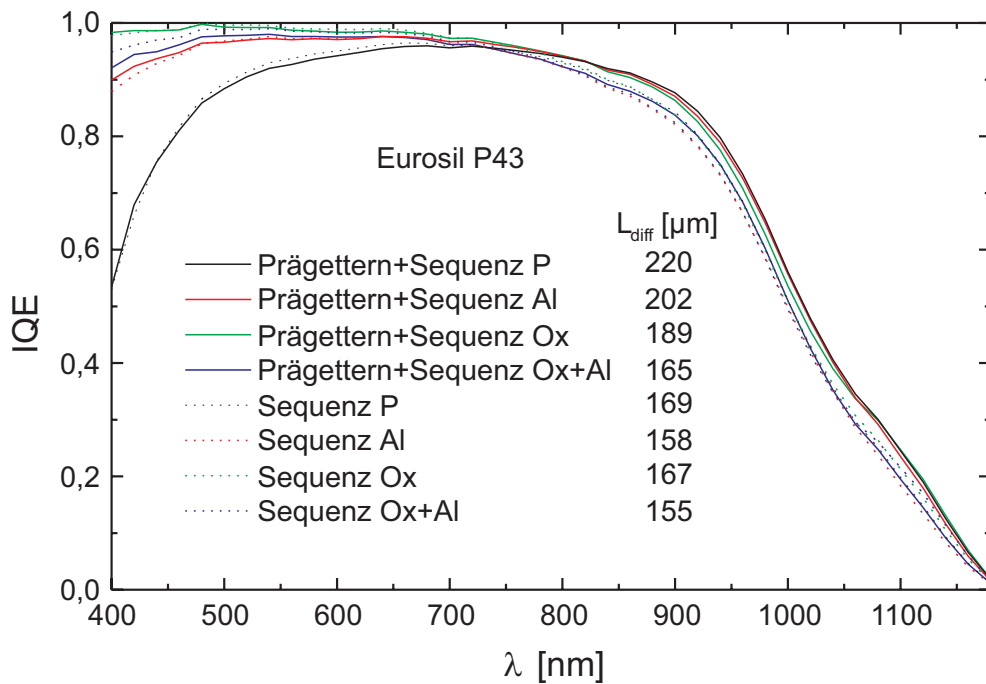


Abbildung 2.10: Interne Quantenausbeuten der Solarzellen, die nach den in Abb. 2.8 beschriebenen Sequenzen prozessiert wurden. Außerdem sind die mit $S_{eff,b}=4000 \text{ cm/s}$ (BSF) und $S_{eff,b}=10^7 \text{ cm/s}$ (ohne BSF) aus dem Basore-Fit berechneten Werte für L_{diff} angegeben.

hergestellten Zellen haben etwas geringere Werte in V_{oc} und J_{sc} , was in einer niedrigeren IQE sowohl im kurz- als auch im langwelligen Spektrum begründet ist.

Vergleicht man die P-prägegetterten Zellen mit den nicht-prägegetterten, so fällt auf, daß die prägegetterten zwischen 500–700 nm eine geringere IQE aufweisen. In diesem Spektralbereich liefern die oberflächennahen Bereiche (Emitter + Raumladungszone) einen wesentlichen Anteil zur IQE. Möglicherweise wurde die Oberfläche durch die P-Prägetterung tiefer als 3–4 μm geschädigt, was der Schichtdicke, die nach der Prägetterung entfernt wurde, entspricht [91]. Dieser geschädigte Bereich kann für eine niedrigere Diffusionslänge nahe der Oberfläche und damit für eine geringere IQE verantwortlich sein.

Betrachtet man die ermittelten Diffusionslängen, so zeigen Zellen der Sequenz P den größten Wert für L_{diff} . Sowohl die Oxidation (Sequenz Ox) als auch der Al-Getterschritt (Sequenz Al) führen zu einer Verringerung von L_{diff} . Diese Verschlechterung wurde auch schon in Kapitel 2.2.2 festgestellt. Da sie bei beiden Hochtemperaturschritten von 900 °C auftritt, ist es also unerheblich, ob an der Rückseite noch die Möglichkeit der Al-Getterung gegeben wird (Sequenz Al) oder nicht (Sequenz Ox). Werden beide Schritte durchgeführt (Sequenz Ox+Al), so verringert sich L_{diff} auf den niedrigsten Wert, wobei der absolute Rückgang in etwa der Summe der einzelnen Verschlechterungen durch die Hochtemperaturschritte entspricht.

Die P-prägegetterten Zellen besitzen eine höhere Diffusionslänge als die nicht prägegetterten. Das beweist, daß man durch einen P-Prägetterschritt am Prozeßende eine höhere Diffusionslänge erhalten kann. Diese Steigerung der Diffusionslänge schlägt sich aber noch nicht in besseren Zellparametern nieder, was eventuell daran liegt, daß die defektreiche Schicht an der Oberfläche nicht vollständig entfernt wurde. Signifikant ist ebenfalls, daß der Füllfaktor der prägegetterten Zellen um 2% niedriger liegt. Neben der Schädigung der Oberfläche kann dies auch durch das Anlagern von Verunreinigungen an Versetzungen und/oder Korngrenzen während des langen P-Getterschritts (4 h) erklärt werden⁷.

2.3.4 Einfluß der P-Gettertemperatur auf die Al-Gettereffizienz

In Kapitel 2.3.3 wurde deutlich, daß sich die Getterwirkungen von Phosphor und Aluminium nicht einfach addieren lassen. Vielmehr kommt es zu einem komplizierten Zusammenspiel, welches stark von den gewählten Temperaturen abhängig ist. Nachdem in Kapitel 2.2.2 die Al-Getterwirkung für eine feste P-Diffusion untersucht wurde, soll nun das Zusammenspiel dieser beiden Getterarten besser verstanden werden. Dazu wurden drei Al-Gettertemperaturen (800, 900 und 1000 °C) in Abhängigkeit von zwei P-Emitterdiffusionen bei 820 °C (Standarddiffusion, Emitter 1) und 900 °C (Emitter 2) auf dem Material Eurosil P48 getestet. Der Zellprozeß entspricht der Sequenz Al in Abb. 2.8 (ohne Prägetterschritt).

In Tabelle 2.4 sind die erhaltenen Schichtwiderstände dargestellt. Obwohl das Phosphorglas nach der Diffusion entfernt wurde, sinkt der Schichtwiderstand R_{sheet} bei Emitter 2 während der nachfolgenden Getterschritte. Während des Al-Getterschritts können P-Atome, die bei der höheren P-Diffusionstemperatur auch in Form von Präzipitaten vorliegen, auf substitutionelle (und damit elektrisch aktive) Gitterplätze gelangen, und somit R_{sheet} erniedrigen [92]. Nach dem Al-Getterschritt wurden die Wafer mit Emitter 2 auf einen Wert von $R_{sheet} = 80 \Omega/\text{sq}$. zurückgeätzt. Die Auswirkungen der beiden Getterschritte auf die Diffusionslänge sind in Abb. 2.11 dargestellt. Zu erkennen sind die internen

⁷Siehe hierzu auch den folgenden Abschnitt.

Emitter	R_{sheet} [$\Omega/sq.$]			
	nach $POCl_3$	800 °	900 °C	1000 °C
Emitter 1 (820 °C)	70–80	65–75	65–75	65–75
Emitter 2 (900 °C)	32–35	32–35	24–26	17–19

Tabelle 2.4: Gemessene Schichtwiderstände R_{sheet} direkt nach der P-Diffusion und nach anschließendem Al-Getterschritt. Das P-Glas wurde nach der Diffusion entfernt.

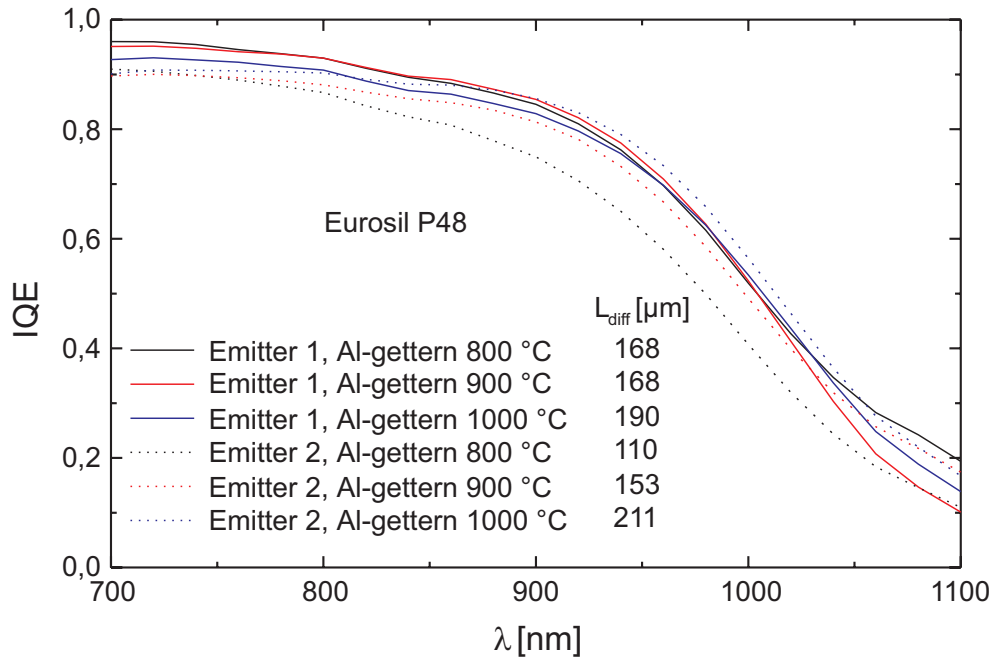


Abbildung 2.11: Interne Quantenausbeuten im langwelligen Spektralbereich für unterschiedliche Emitter bei Variation der Al-Gettertemperatur. Angegeben sind die nach Basore bestimmten Werte von L_{diff} .

Quantenausbeuten im langwelligen Bereich des Spektrums sowie die Werte von L_{diff} nach Basore. Für beide Emitter steigt L_{diff} mit zunehmender Al-Gettertemperatur in Einklang mit den Ergebnissen in Kapitel 2.2. Allerdings hängt der erreichbare Wert von L_{diff} von der Wahl des Emitters ab. Für Al-Gettertemperaturen von 800 und 900 °C liefert Emitter 1, bei 1000 °C Emitter 2 die größte Diffusionslänge. Eine niedrige Al-Gettertemperatur von 800 °C ist also nur dann sinnvoll, wenn vorher kein Prozessschritt bei wesentlich höherer Temperatur erfolgte. Dies läßt sich dadurch erklären, daß P-gegettete Verunreinigungen während des Al-Getterschritts von ihren Getterplätzen in den Wafer diffundieren können, ohne daß sie durch eine zusätzliche P-Getterwirkung wieder eingefangen werden. Findet der Al-Getterschritt bei einer höheren Temperatur als die P-Diffusion statt, so können Verunreinigungen während des Al-Getterns zusätzlich auch noch durch die Bildung von interstitiellem Silizium nahe des Emitters gegettert werden [67]. Dies gilt besonders für Emitter 2, da hier während des Al-Getterns eine höhere P-Konzentration vorliegt. Daher wird in dieser Untersuchung die höchste Diffusionslänge mit Emitter 2 und einer Al-Gettertemperatur von 1000 °C erreicht.

Die Beobachtung, daß die Zellen mit Emitter 2 im Bereich von 700 nm eine geringere IQE aufweisen, ist wahrscheinlich durch Verunreinigungen in oberflächennahen Schichten oder eine Kristallschädigung durch die höhere P-Konzentration bedingt. Es ist bekannt, daß hohe Diffusionstemperaturen zu einer erhöhten Bildung von SiP-Präzipitaten führen;

durch Gitterfehlpassung zwischen SiP und Si kann dadurch ein Versetzungsnetzwerk entstehen, das die Diffusionslänge nahe der Oberfläche herabsetzt [93].

2.4 P-Al-Cogettern

In Kapitel 2.3 konnte nachgewiesen werden, daß es nach einer P-Diffusion zu einer Steigerung von L_{diff} während des Al-Getterschritts kommen kann, falls eine hohe P-Konzentration an der Oberfläche vorliegt. Dies wurde mit der Bildung von Si_i und einer zusätzlichen Getterwirkung während des Al-Getterns erklärt. In diesem Abschnitt soll nun dieses Verhalten weiter untersucht werden, indem für eine noch höhere P-Konzentration an der Oberfläche gesorgt wird.

In Abb. 2.12 sind die angewandten Solarzellenprozesse aufgeführt. Für diese Untersuchung wurde wie schon im letzten Abschnitt Eurosil P48 gewählt. Sequenz A entspricht dem normalen Standardprozeß mit dem Entfernen des P-Glases direkt nach der P-Diffusion. Auf einen thermischen Oxidationsschritt wird in dieser Untersuchung allerdings verzichtet. In Sequenz B wird nach der Standarddiffusion das P-Glas nicht entfernt. Nachdem auf der Rückseite die Al-Schicht aufgebracht wurde, findet während des Al-Getterschritts gleichzeitig eine P-Getterung an der Vorderseite statt, da das P-Glas als Phosphorquelle wirkt und für die P-Diffusion sorgt. Verlaufen diese beiden Getterschritte wie hier simultan, spricht man auch von Cogettern [94]. Der Al-Getterschritt wurde bei den schon in Kapitel 2.3.4 verwendeten Temperaturen von 800, 900 und 1000 °C durchgeführt. Die erhaltenen Schichtwiderstände vor und nach dem Al-Getterschritt sind in Tab. 2.5 aufgeführt. Die cogegetternen Wafer der Sequenz B wurden nach dem Cogetterschritt auf Schichtwiderstände von 70–80 Ω /sq. zurückgeätzt (Emitter Etch Back), um Auger-Rekombination im Emitter zu vermeiden. Dadurch wurde das gebildete Back Surface Field auf der Rück-

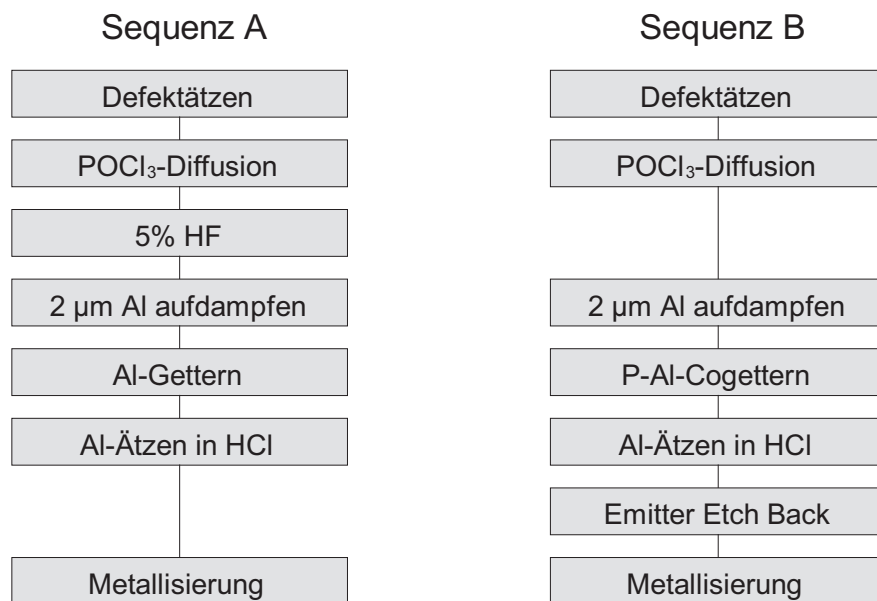


Abbildung 2.12: Prozeßsequenzen zur Untersuchung von P-Al-Cogettern auf Eurosil P48 (Sequenz B) im Vergleich zum Standardprozeß (Sequenz A).

Emitter	R_{sheet} [$\Omega/sq.$]			
	nach $POCl_3$	800 °	900 °C	1000 °C
Sequenz A (820 °C)	70–80	65–75	65–75	65–75
Sequenz B (820 °C)	70–80	60–65	30–32	16–18

Tabelle 2.5: Gemessene Schichtwiderstände R_{sheet} direkt nach der P-Diffusion und nach anschließendem Al-Getterschritt. Bei Sequenz B wurde das P-Glas nach der Diffusion nicht entfernt.

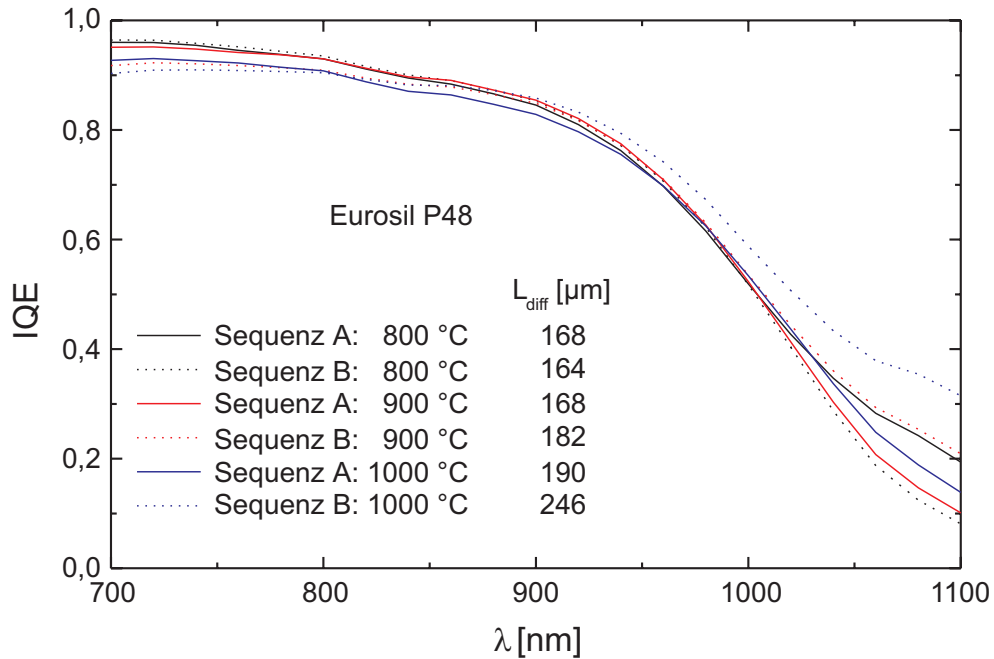


Abbildung 2.13: Interne Quantenausbeuten der Solarzellen, die nach den in Abb. 2.12 beschriebenen Sequenzen prozessiert wurden. Außerdem sind die mit $S_{eff} = 4000$ cm/s aus dem Basore-Fit berechneten Werte für L_{diff} angegeben.

seite kaum beeinflusst.

In Abb. 2.13 ist die interne Quantenausbeute im langwelligen Spektralbereich zu erkennen. Wiederum wurde mit $S_{eff,b} = 4000$ cm/s aus dem Basore-Fit L_{diff} bestimmt. Bei einer Al-Getterschritttemperatur von 800 °C ist kaum ein Unterschied zwischen Sequenz A und B zu erkennen. Mit steigender Temperatur wird jedoch eine zunehmende Verbesserung der cogegetternen Zellen gegenüber den Zellen von Sequenz A ersichtlich. Die hier prozessierten Zellen haben die gleiche Kornstruktur wie die Zellen im letzten Abschnitt, so daß es sinnvoll ist, die erhaltenen Diffusionslängen miteinander zu vergleichen. Die beste Zelle in der letzten Untersuchung (Emitterdiffusion bei 900 °C, Al-Getterschritt bei 1000 °C) hatte mit $L_{diff} = 211$ μm einen deutlich geringeren Wert als die in dieser Untersuchung bei 1000 °C P-Al-cogegettete Zelle ($L_{diff} = 246$ μm). Der Effekt des Cogetterns ist also wirkungsvoller als eine Erhöhung der P-Getterschritttemperatur bei den getrennten Getterschritten. Diese Ergebnisse sind noch einmal in Abb. 2.14 dargestellt.

Die Erklärung dafür, warum der Cogetterschritt wirkungsvoller als die Einzelschritte ist, wurde schon in Kapitel 2.3.3 diskutiert. Während des Al-Getterschritts kann wegen der hohen P-Konzentration an der Oberfläche viel Si_i gebildet werden, das für einen segregationsinduzierten P-Gettereffekt sorgt. Steht mit dem P-Glas beim Cogetterschritt eine reichhaltige P-Quelle zur Verfügung, so ist der P-Gettereffekt während des Al-Getters

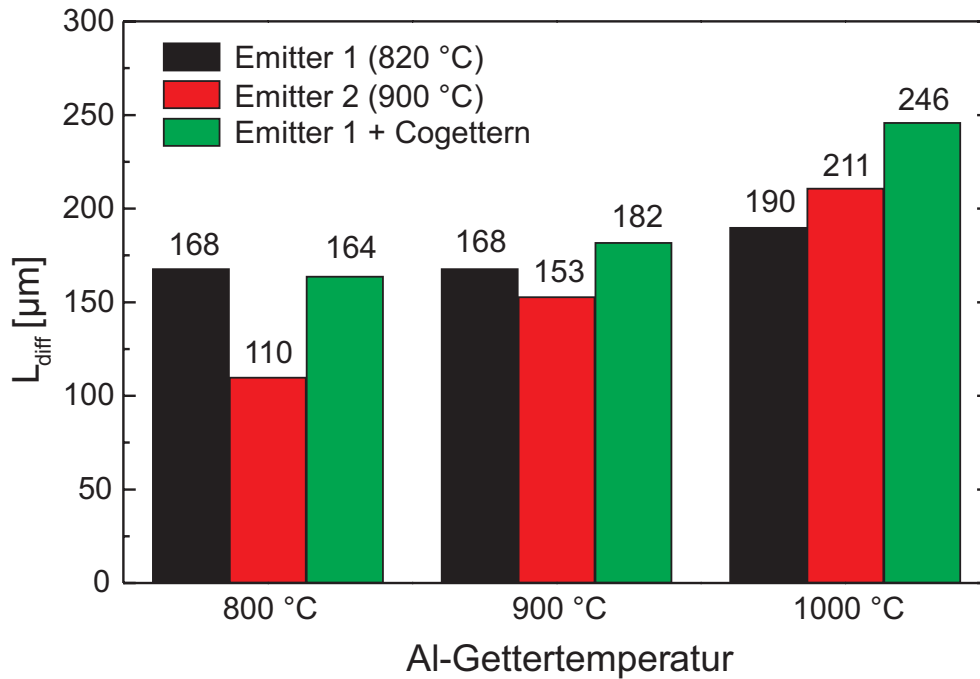


Abbildung 2.14: Diffusionslängen in Abhängigkeit der Al-Gettertemperatur bei unterschiedlichen Emitterdiffusionen (aus Abb. 2.11) und mit Cogetterschritt. Bei diesem wurde das P-Glas nach der Diffusion von Emitter 1 nicht entfernt.

sehr viel effektiver, als wenn nur der bereits eindiffundierte Phosphor zur Verfügung steht, wie im Falle von Emitter 2 (900 °C, P-Glas abgeätzt).

Die Tatsache, daß bei hohen Al-Gettertemperaturen (>900 °C) die interne Quantenausbeute im Bereich von 700 nm etwas sinkt, wurde auch bereits im vorherigen Kapitel angesprochen. Wahrscheinlich hängt dieser Effekt mit der Bildung von Versetzungen bei P-Gettertemperaturen >900 °C zusammen [95]. Ein Überblick der Wirkungsweisen von Al-, P- und P-Al-Cogettern ist in [96] gegeben.

2.4.1 Einfluß der Be-/Entladetemperatur auf die Getterwirkung

In den ersten Abschnitten dieses Kapitels wurde versucht, die optimalen Gettertemperaturen beim Al-Gettern wie auch beim P-Al-Cogettern zu ermitteln, um dadurch L_{diff} zu erhöhen. In diesem Abschnitt soll der Einfluß der Be-/Entladetemperatur T_B auf die Getterwirkung von Solarzellen untersucht werden, die nach Sequenz A und B (Abb. 2.12) hergestellt wurden. Dabei wurden zusätzlich zu $T_B = 500$ °C auch noch $T_B = 700$ °C und 800 °C gewählt. Als Untersuchungsmaterial diente Eurosil P48 und als Al-Gettertemperatur wurde das in Kapitel 2.2 bestimmte Optimum von 950 °C (30 min) verwendet. In Abb. 2.15 sind die erhaltenen internen Quantenausbeuten im langwelligen Teil des Spektrums dargestellt. Während für Sequenz A L_{diff} bei geringerem T_B (500 °C) abnimmt und der Optimalwert bei $T_B = 700$ °C liegt, erkennt man für die Cogettersequenz B eine Erhöhung von L_{diff} bei abnehmender T_B .

Die Beobachtung, daß die Diffusionslänge bei Sequenz B mit zunehmender T_B abnimmt, wird in [97] wie folgt erklärt: Beim P-Gettern kommt es während des Abkühlens zu einer Übersättigung der metallischen Verunreinigungen. Schnell diffundierende Verunreinigungen wie Co, Cu und Ni können bei hohem T_B (schnelles Abkühlen auf Raumtemperatur) inaktive Komplexe bilden. Langsam diffundierende Metalle (Mo, Ti, Cr, Fe) können dies

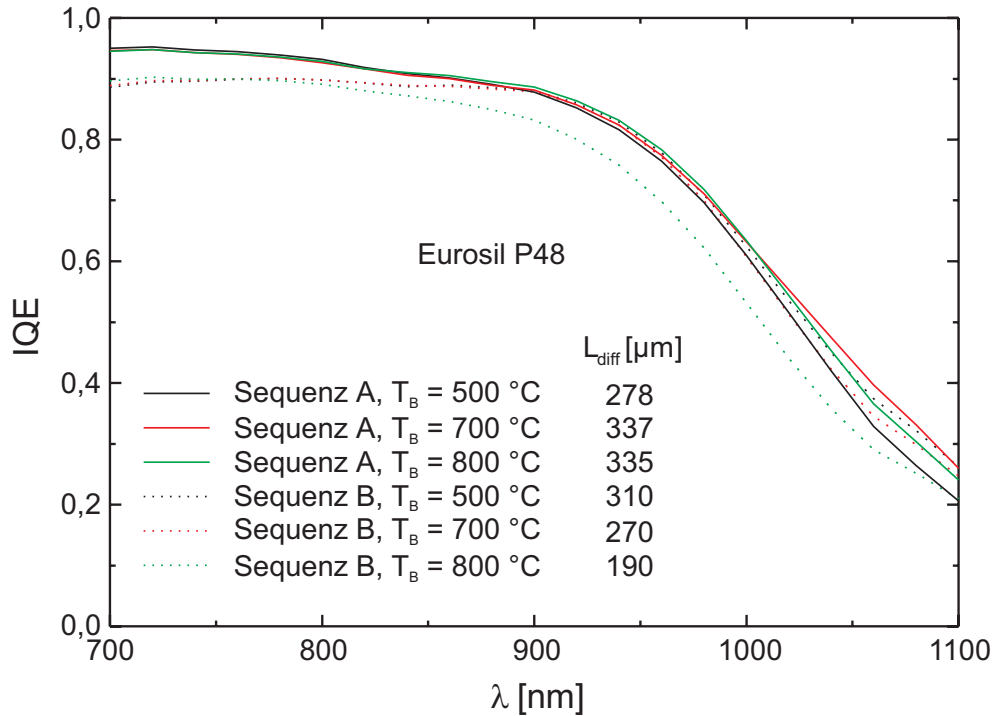


Abbildung 2.15: Interne Quantenausbeuten im langwelligen Spektralbereich bei Variation der Be-/Entladetemperatur T_B für Al-gegetterte (Sequenz A) und P-Al-cogetterte Zellen (Sequenz B, Abb. 2.12). Außerdem sind die mit $S_{eff,b} = 4000$ cm/s aus dem Basore-Fit berechneten Werte für L_{diff} angegeben.

nicht, bleiben auf elektrisch aktiven Gitterplätzen und erniedrigen dort L_{diff} . Die Wirkungsweise des segregationsinduzierten Al-Getters ist anders. Hier entsteht kein interstitielles Silizium, das Verunreinigungen aus Präzipitaten freisetzen kann. Demzufolge muß freigesetzten Metallen beim Abkühlen keine Zeit gelassen werden, sich auf inaktive Getterplätze zu begeben, da sie schon bei der Getterttemperatur in der Getterregion (der Al-Schicht) eingefangen werden. Wird nun langsam bis zu geringer $T_B = 500$ °C abgekühlt, können Verunreinigungen zwar noch freigesetzt werden, wegen der zu geringen Diffusivität aber nicht mehr in der Al-Schicht eingefangen werden. Daher nimmt L_{diff} beim Al-Gettern mit sinkender T_B ab.

2.5 Einbau der thermischen Oxidation

Bisher wurden in diesem Kapitel Experimente präsentiert, die das Ziel hatten, am Ende des Solarzellenprozesses eine möglichst hohe Diffusionslänge L_{diff} zu erreichen. Nun soll außerdem mit Hilfe eines thermischen Oxids eine gute Oberflächenpassivierung in den Prozeß eingebaut werden. In Kapitel 2.3 wurde bereits für Eurosil P43 nachgewiesen, daß eine thermische Oxidation vor dem Al-Getterschritt eine Verringerung von L_{diff} bewirkt. In der folgenden Untersuchung wird unter Verwendung von Eurosil P48 die thermische Oxidation (Kapitel 1.1.3) an verschiedenen Stellen im Solarzellenprozeß eingefügt. Abb. 2.16 veranschaulicht die unterschiedlichen Prozeßsequenzen. Der Al-Getterschritt wird bei der in Kapitel 2.2 ermittelten optimalen Al-Getterttemperatur von 950 °C durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. 2.6 aufgelistet. Alle Zellen dieser Untersuchung haben die gleiche Kornstruktur, sind also direkt untereinander vergleichbar. T_B gibt wie im vorherigen Abschnitt die Be- und Entladetemperatur während des Getterschritts an. L_{diff}

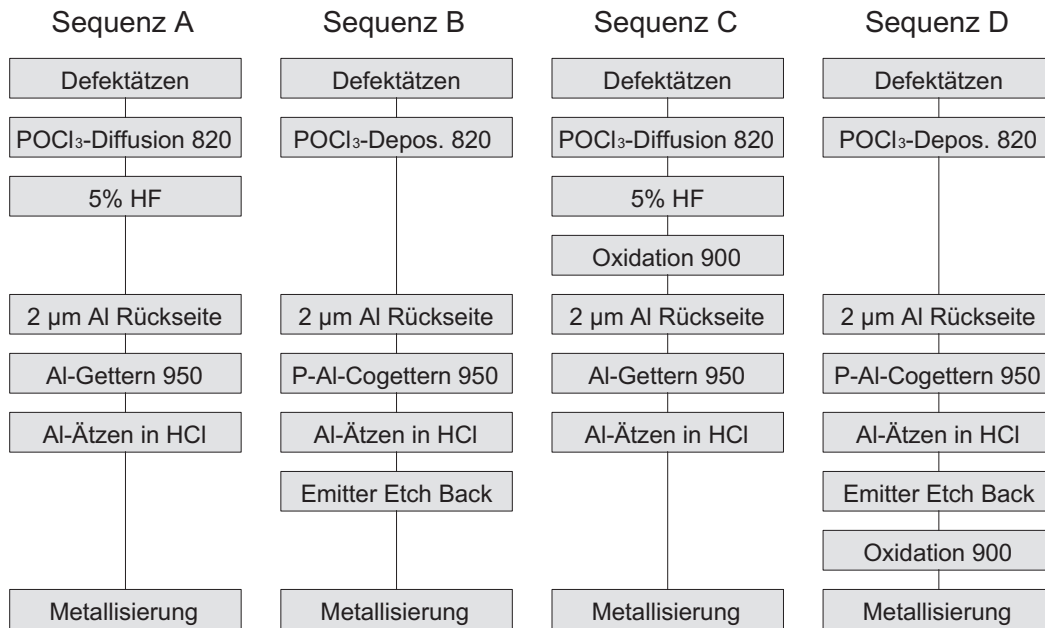


Abbildung 2.16: Prozeßsequenzen zur Untersuchung des Einflusses der thermischen Oxidation auf die Al-Getterwirkung (Prozeß A und C) und auf die P-Al-Cogetterwirkung (Prozeß B und D). Die Prozeßtemperaturen sind in °C angegeben.

T_B [°C]	L_{diff} [μm]			
	Sequenz A Al-Gettern	Sequenz C Al-Gettern mit Ox.	Sequenz B Cogettern	Sequenz D Cogettern mit Ox.
500	278	234	310	400
700	337	248	270	298
800	335	251	186	227

Tabelle 2.6: Diffusionslängen der nach Abb. 2.16 hergestellten Solarzellen in Abhängigkeit der Be-/Entladetemperatur T_B . L_{diff} wurde mit $S_{eff,b} = 4000$ cm/s aus dem durch den Basore-Fit erhaltenen L_{eff} errechnet.

wurde mit $S_{eff,b} = 4000$ cm/s aus dem durch den Basore-Fit erhaltenen L_{eff} -Werten errechnet. Bei den Al-Getteruntersuchungen (Sequenz A und C) führt der Oxidations-schritt vor dem Al-Getterschritt zu einer Abnahme von L_{diff} . Dieses Phänomen tritt der Literatur zufolge sowohl in multikristallinem Silizium [98] als auch in monokristallinem CZ-Silizium [99] auf. Eine mögliche Ursache ist, daß beim Hochtemperaturschritt der Oxidation Verunreinigungen, die vorher im Emitterbereich während der P-Diffusion gegettert wurden, wieder freigesetzt werden. Dies kann die Beobachtung erklären, daß L_{diff} für alle Be-/Entladetemperaturen sinkt.

Bei den P-Al-cogetterten Zellen ist ein völlig anderes Verhalten zu erkennen. Hier führt die thermische Oxidation nach dem P-Al-Cogetterschritt zu einem Anstieg von L_{diff} . Dieses Verhalten läßt sich wie folgt erklären: Zum einen wird der Emitter nach der starken Diffusion im Cogetterschritt auf Werte von $R_{sheet} = 70-80$ Ω/sq . zurückgeätzt, wodurch im Emitter gegetterte Verunreinigungen teilweise entfernt werden. Diese können während

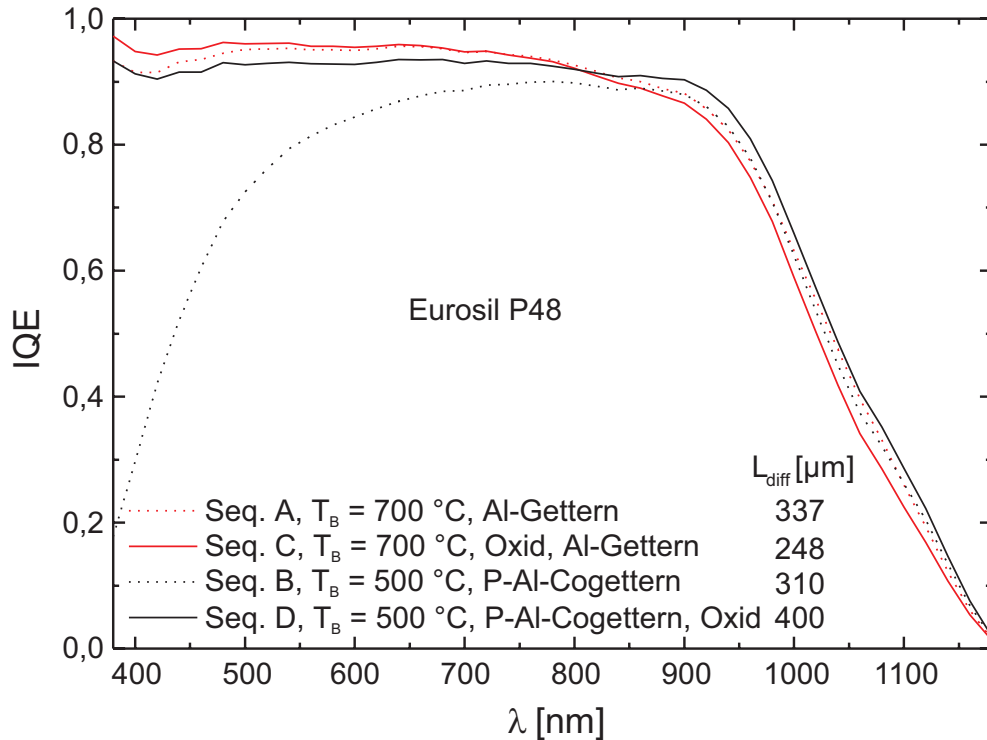


Abbildung 2.17: Interne Quantenausbeuten der jeweils besten Zellen der vier Prozesssequenzen A, B, C und D (Abb. 2.16). Die Gettertemperatur betrug bei allen Zellen 950 °C.

der thermischen Oxidation nicht mehr in den Wafer zurückdiffundieren. Ein ähnliches Verhalten wurde nach einem P-Prägetterschritt in [98] beobachtet.

Der wohl wichtigere Punkt ist allerdings die Tatsache, daß bei der Oxidation mit der Al-Schicht ein Getterort gegeben ist, der die bei diesen Temperaturen freigesetzten Verunreinigungen wieder effektiv einfangen kann. Auch wenn das Al/Si-Eutektikum vor der thermischen Oxidation entfernt wurde (Abb. 2.16), kann es mit der entstandenen defektreichen Schicht als Senke für Verunreinigungen zu einem positiven Gettereffekt kommen [84]. In [99] wurde gezeigt, daß es bei einer Oxidation in Verbindung mit einer Al-Schicht auf der Waferrückseite nicht zu einer Degradation von L_{diff} kommt.

In Abb. 2.17 sind die charakteristischen Effekte der vier Prozesssequenzen noch einmal deutlicher sichtbar. Aufgetragen sind die internen Quantenausbeuten für die jeweils beste Be-/Entladetemperatur (700 °C beim Al-Gettern, 500 °C beim P-Al-Cogettern). Die Zellen ohne Oxidation haben im langwelligen Spektralbereich einen sehr ähnlichen Verlauf und vergleichbare Diffusionslängen (Sequenz A und B). Während es bei der Al-gegetterten Zelle mit Oxidation (Sequenz C) zu einer Verringerung der IQE im langwelligen Bereich kommt, nimmt diese für die cogegetterten Zellen nach der Oxidation zu (Sequenz D).

Im kurzwelligen Teil des Spektrums ist durch die Oxidation in beiden Fällen (Sequenz C und D) die IQE erhöht worden. Diese Verbesserung ist beim Vergleich von Sequenz A und C (Al-Getteruntersuchung) nicht so ausgeprägt, da schon während des Al-Getterschritts bei Temperaturen, die deutlich über der P-Diffusionstemperatur von 820 °C liegen, eine Verbesserung des P-Profiles erreicht wurde. Auf diese Beobachtung wurde bereits in Kapitel 2.2 eingegangen.

Vergleicht man die IQE der beiden Sequenzen mit Oxidation (C und D), so stellt man fest, daß Sequenz D für Wellenlängen <800 nm eine deutlich reduzierte IQE aufweist. Diese Erniedrigung liegt wahrscheinlich im nicht optimierten P-Emitterprofil begründet,

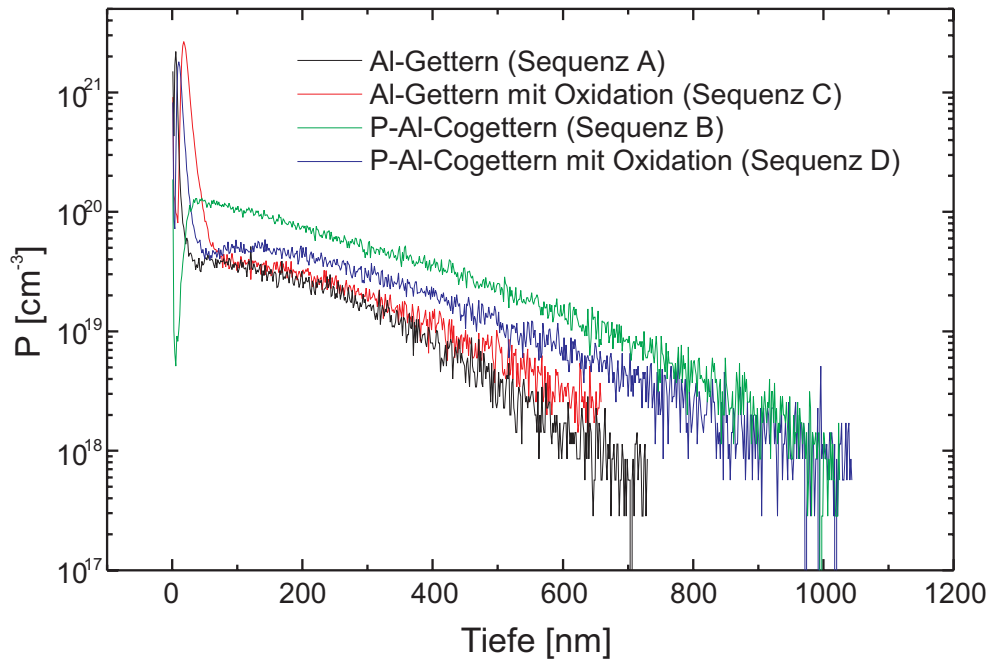


Abbildung 2.18: SIMS-Messungen der P-Konzentrationen für die nach Sequenz A–D (Abb. 2.16) hergestellten Solarzellen. Die cogegeterten Zellen nach Sequenz B und D zeigen eine deutlich höhere P-Konzentration.

das durch die angewandten Prozessschritte (P-Glas bei 820 °C deponieren, weitere P-Diffusion im P-Al-Cogetterschritt bei 950 °C) erhalten wurde. In Abb. 2.18 sind die mit der SIMS-Methode gemessenen P-Profile der Sequenzen A–D angegeben. Zu erkennen ist die höhere P-Konzentration der P-Al-Cogettersequenzen B und D im Vergleich zu den Al-gegeterten Zellen nach Sequenz A und C⁸. Diese hohen P-Konzentrationen nahe der Waferoberfläche und der tiefer liegende p/n-Übergang können für die beobachtete Erniedrigung der IQE im kurzwelligen Spektralbereich verantwortlich sein.

Der in Sequenz D erhaltene Wert von $L_{diff} = 400 \mu\text{m}$ am Ende des Prozesses stellt für multikristallines Silizium ein hervorragendes Ergebnis dar. Hier ist die Diffusionslänge bereits größer als die Waferdicke (ca. $310 \mu\text{m}$), so daß weitere Steigerungen in J_{sc} durch eine Verbesserung des Emitterprofils, eine Texturierung der Oberfläche und vor allem durch eine bessere Passivierung der Rückseite möglich sind. Dies kann durch ein dickeres BSF und damit eine ganzflächige Absenkung von S_{eff} auf der Rückseite erzielt werden. Mit einer $15 \mu\text{m}$ dicken Al-Schicht lassen sich Werte von $S_{eff,b} = 1000 \text{ cm/s}$ erreichen [100]. Eine weitere Möglichkeit, $S_{eff,b}$ weiter zu reduzieren, besteht darin, das BSF nur lokal herzustellen und die restliche rückseitige Waferfläche ebenfalls mit einem thermischen Oxid zu passivieren.

2.6 Kombination von Gettern und H-Passivierung

In den vorangegangenen Abschnitten konnte durch optimierte Getter- und Hochtemperaturschritte die Diffusionslänge in defektfreiem Eurosil P43 und P48 Material deutlich ge-

⁸Dieses Ergebnis ist insofern überraschend, da der Emitter Etch Back ja eigentlich auf Werte von 70–80 Ω/sq . durchgeführt wurde. Mögliche Erklärungen sind Probleme bei der Schichtwiderstandsmessung oder eine deutlich geringere Konzentration an elektrisch aktivem Phosphor im Vergleich zum Standardemitter.

steigert werden. Dies wurde durch eine Verringerung von Verunreinigungen im Kristallvolumen erreicht. Bereits in Kapitel 1.2 wurde nachgewiesen, daß sich vor allem ausgedehnte Kristalldefekte (Versetzungen, Stapelfehler, Korngrenzen) aber auch Punktdefekte durch ein Absättigen der dort auftretenden verspannten Bindungen mit atomarem Wasserstoff passivieren lassen, was neben den beobachteten Verbesserungen in den Zellparametern ebenfalls eine Steigerung der Diffusionslänge zur Folge hatte. Im vorliegenden Abschnitt soll nun demonstriert werden, daß die beiden Verbesserungsmöglichkeiten (Gettern für die metallischen Verunreinigungen, H-Behandlung zum Passivieren der Kristalldefekte) additiv sein können und bei gemeinsamer Anwendung zu besseren Resultaten führen.

Als Testmaterial wurde spezielles blockgegossenes multikristallines Silizium gewählt, das aus dem untersten Bodenbereich des Ingots stammt [45]. Es ist bekannt, daß dieses spezielle Material neben einem höheren Gehalt an metallischen Verunreinigungen auch eine höhere Konzentration von Sauerstoff in interstitieller und eine geringere Konzentration von Kohlenstoff in substitutioneller Form aufweist [101]. Daher betrug die Diffusionslänge in diesem Material nur ca. $35 \mu\text{m}$ (bestimmt durch SPV-Messung), verglichen mit Werten von teilweise $>100 \mu\text{m}$ im Standardmaterial. Zur Untersuchung wurden benachbarte Wafer gewählt, die identische Kornstrukturen haben. Der Prozeßablauf ist in Abb. 2.19 ersichtlich. Getestet wurden unterschiedliche Prozeßsequenzen, entsprechend den in den letzten Kapiteln erhaltenen Ergebnissen. Neben den dort beschriebenen Prozeßsequenzen 1 (Standardprozeß), 4 (Kapitel 2.2.1), 6 (Kapitel 2.5) und 7 (Kapitel 2.4) wurde auch eine Reihe neuer Prozesse getestet. In Sequenz 5 wird nach der P-Diffusion der Al-Getterschritt und die thermische Oxidation gleichzeitig durchgeführt. Dadurch wird ein Hochtemperaturschritt gespart und die thermische Belastung des Wafers verringert [84]. Bei den Sequenzen 8–11 wurde ein „echter“ P-Al-Cogetterschritt durchgeführt, das heißt die Wafer wurden in einem Schritt während der P-Diffusion bei $820 \text{ }^\circ\text{C}$ (8 und 9), bzw. $900 \text{ }^\circ\text{C}$ (10 und 11)⁹ cogegettert, nachdem auf der Rückseite die Al-Schicht aufgebracht wurde. Die neuen Prozeßsequenzen 3, 5 und 8-11 wurden möglich, da bei dieser Untersuchung erstmals ein neues Quarzrohr benutzt werden konnte, das P-Diffusionen und thermische Oxidationen an bereits mit Aluminium metallisierten Wafern zuläßt.

Vor und nach der MIRHP-Passivierung ($350 \text{ }^\circ\text{C}$, 3 h) wurden die Zellen vermessen. Hierzu wurden die I-V-Kennlinie und die interne Quantenausbeute aufgenommen, wobei aus der IQE mit Hilfe des Basore-Fits die effektive Diffusionslänge L_{eff} bestimmt wurde. In Abb. 2.20 sind die gemessenen Solarzellenparameter vor und nach dem MIRHP-Passivierungsschritt dargestellt. Im unteren Teil des Bildes sind die effektiven Diffusionslängen aufgetragen, die sich aus dem Basore-Fit an die gemessenen internen Quantenausbeuten ergeben.

Ergebnisse vor der MIRHP-Passivierung

Zunächst sollen die Ergebnisse vor der MIRHP-Passivierung erörtert werden (blaue Säulen in Abb. 2.20). Die schlechtesten Zellparameter und die niedrigste Diffusionslänge erhält man für Sequenz 2 ohne jeglichen Al-Getterschritt. Dies deutet bereits darauf hin, daß die Wafer Verunreinigungen enthalten. Diese können zwar durch den P-Getterschritt während der Diffusion eingefangen werden, der nachfolgende Oxidationsschritt bei höherer Temperatur kann gegetterte Verunreinigungen jedoch wieder freisetzen (Kapitel 2.5).

Generell scheint eine Oxidation in Bezug auf die Diffusionslänge für die vorliegenden Wafer schädlich zu sein. Vergleicht man die Diffusionslängen der Paare von Sequenz 3 und

⁹Mit Emitter Etch Back, EEB.

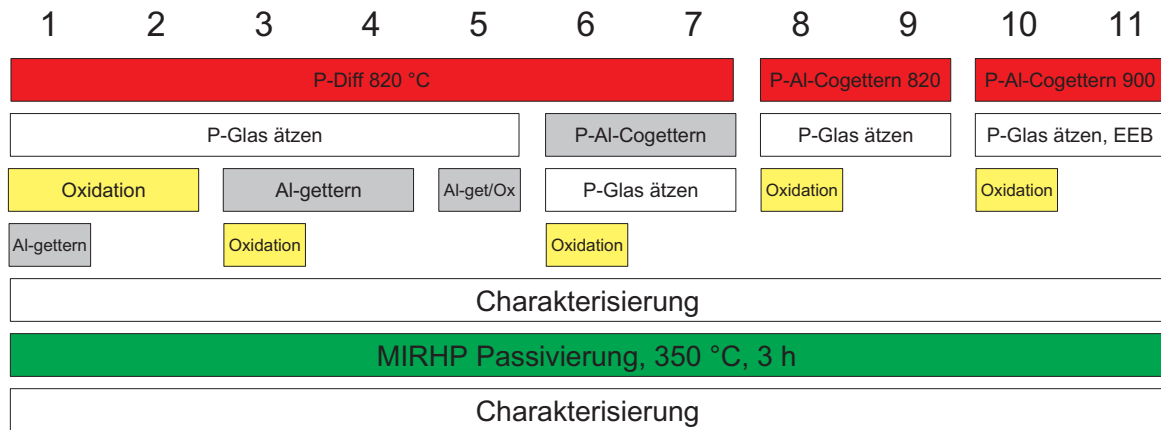


Abbildung 2.19: Schematische Darstellung der elf verschiedenen Prozeßsequenzen für speziell angefertigtes defektreiches Material aus dem Bodenbereich des Ingots. Die Hochtemperaturschritte sind rot (P-Diffusion), grau (Al-Gettern, 900 °C, bis auf Sequenz 8 und 9 mit 820 °C) und gelb (Oxidation, 900 °C) gekennzeichnet. In Sequenz 2 wurde vor der P-Diffusion auf der Rückseite eine Siliziumnitridschicht als Diffusionsbarriere abgeschieden. Bei den Sequenzen 8-11 wurde die Al-Schicht vor der P-Diffusion auf die Rückseite aufgebracht.

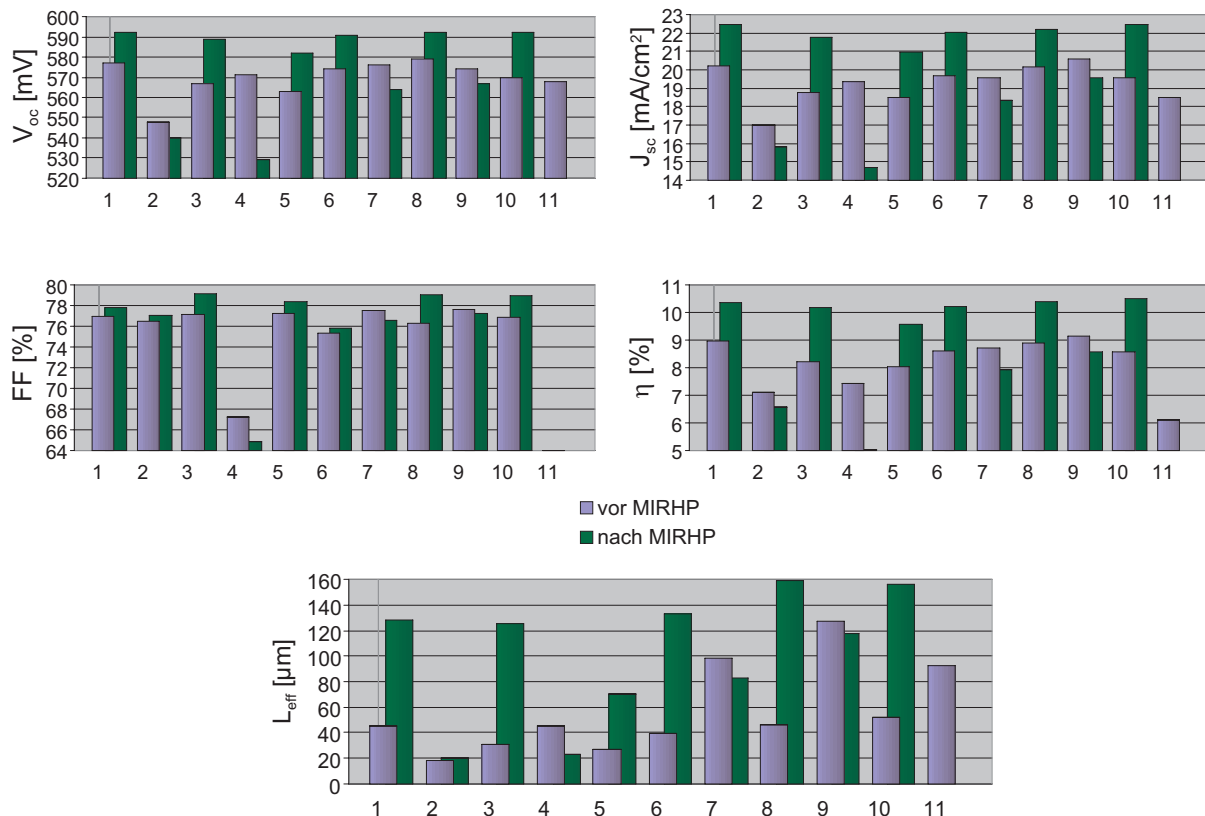


Abbildung 2.20: Ergebnisse von Solarzellen, die nach den in Abb. 2.19 dargestellten Prozeßsequenzen auf speziellem defektreichem Material erzielt wurden. Dargestellt sind die Zellparameter sowie die nach dem Basore-Fit erhaltenen effektiven Diffusionslängen L_{eff} . Bei der nach Sequenz 11 prozessierten Zelle trat eine starke Schädigung des Frontgrids auf. Alle Zellen haben keine Antireflexionsschicht und eine Restreflexion von $>32\%$.

4, 6 und 7, 8 und 9, sowie 10 und 11, so wird deutlich, daß die Diffusionslänge während des Oxidationsschritts verringert wird. Das ist auch der Fall, wenn Al-Getterschritt und Oxidation zeitgleich stattfinden, wie der Vergleich zwischen Sequenz 4 und 5 belegt. Dies läßt zwei Schlußfolgerungen zu: Entweder werden Verunreinigungen während der Oxidation aus ihren Getterplätzen freigesetzt und können auch durch die auf der Rückseite anwesende Al-Schicht nicht mehr eingefangen werden (Sequenz 5). Für diese Vermutung spricht auch die Tatsache, daß ein nachfolgender Al-Getterschritt die Diffusionslänge wieder erhöhen kann (Sequenz 1 im Vergleich zu Sequenz 2). Eine andere Erklärung ist die Bildung neuer Defekte während der Oxidation. Der vorhandene Sauerstoff kann sich während des Hochtemperaturschritts umlagern und in Verbindung mit anderen Verunreinigungen und/oder Kristalldefekten Rekombinationszentren bilden.

Die Möglichkeit, daß eine thermische Oxidation die Diffusionslänge herabsetzen kann, wurde schon in den vorherigen Abschnitten diskutiert. Dort wurde jedoch ebenso nachgewiesen, daß bei einer P-Al-Cogetterung mit anschließender Oxidation die Diffusionslänge auch ansteigen kann, was jedoch in der vorliegenden Untersuchung mit diesem speziellen Material nicht beobachtet wird¹⁰.

Die höchsten Werte von L_{eff} liefern mit Abstand die P-Al-Cogetterprozesse ohne nachfolgende Oxidation (Sequenz 7, 9 und 11). Der Höchstwert von 127 μm (Sequenz 9) liegt hierbei im Bereich der Ergebnisse für ungegettete Zellen, die aus Baysix Standardmaterial prozessiert wurden (Tabelle 2.2). Dies demonstriert noch einmal nachdrücklich die Überlegenheit des P-Al-Cogetterschritts gegenüber den Einzelschritten.

Ergebnisse nach MIRHP-Passivierung

Die Ergebnisse der anschließenden MIRHP-Passivierung (350 °C, 3h) lassen sich in drei Punkten zusammenfassen:

- Während L_{eff} bei der nicht Al-gegetteten Zelle nach Sequenz 2 fast unverändert bleibt, sinkt die IQE im kurzwelligen Bereich.
- Zellen ohne Oxidation zeigen eine Erniedrigung der IQE im mittleren Spektralbereich verbunden mit einer Abnahme von L_{eff} (Sequenz 4, 7 und 9).
- Bei Zellen, deren Prozeßsequenz eine thermische Oxidation einschließt, lassen sich deutliche Verbesserungen der Zellparameter und von L_{eff} nachweisen.

In Abb. 2.21 links sind die internen Quantenausbeuten der Sequenzen ohne Al-Getterschritt (Sequenz 2) und ohne Oxidationsschritt (Sequenz 4, 7 und 8) vor und nach der H-Passivierung dargestellt. Für die Zelle ohne Al-Getterschritt nach Sequenz 2 ist eine deutliche Verschlechterung der IQE im kurzwelligen Spektralbereich zu erkennen. Wenn Verunreinigungen in dieser Prozeßsequenz P-gegettert wurden, so befinden sich diese alle in der emittierenden Schicht an der Zelloberfläche. Während des recht langen H-Passivierungsschritts von 3 h können gegettete Verunreinigungen wieder aus ihren Getterplätzen losgelöst werden. Der Mechanismus könnte hier der gleiche sein, der auch bei längeren MIRHP-Passivierungsdauern zu einem Absinken des Füllfaktors führt (Kapitel 1.2.3). Dort wurde angesprochen, daß atomarer Wasserstoff Titan aus dem Frontkontakt in den Bereich der Raumladungszone bringen und den Füllfaktor sowie V_{oc} erniedrigen kann. Die Aktivierung wäre unter anderem durch die Reaktion von atomarem zu

¹⁰Vergleiche Sequenz 6 und 7 mit den Ergebnissen in Kapitel 2.5.

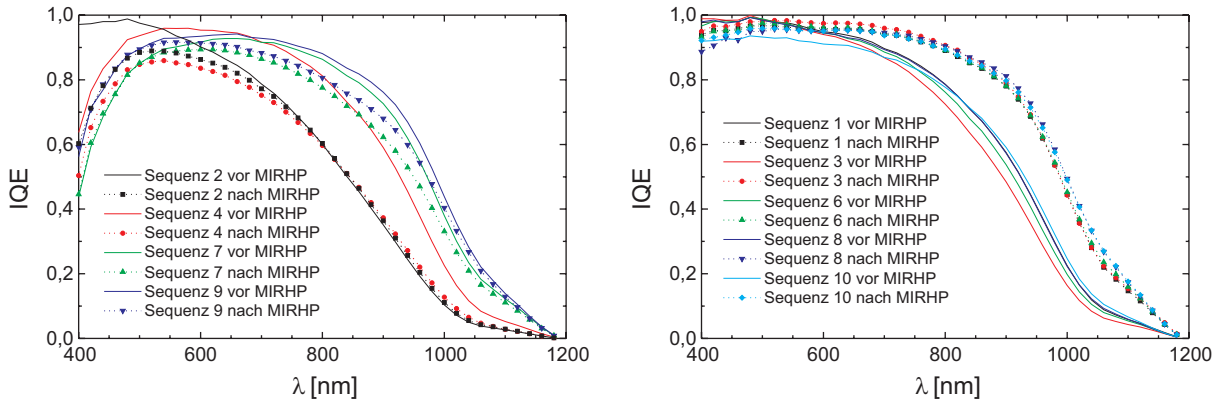


Abbildung 2.21: Interne Quantenausbeuten von einigen nach Abb. 2.19 prozessierten Zellen vor und nach H-Passivierung. Für Zellen ohne Al-Getterschritt (Sequenz 2) oder ohne Oxidation (Sequenzen 4, 7 und 9) ist eine Reduktion der IQE im kurzwelligen (2) oder gesamten Spektrum (4, 7 und 9) sichtbar, links im Bild. Zellen mit Oxidationsschritt zeigen eine deutliche Verbesserung der IQE im langwelligeren Spektralbereich (Sequenzen 1, 3, 6, 8, 10), rechts im Bild.

molekularem Wasserstoff im Silizium oder an der Oberfläche möglich. Für die nach den Sequenzen 5, 7 und 9 hergestellten Zellen beobachtet man nach der MIRHP-Passivierung einen Rückgang der IQE vor allem auch im mittleren Teil der IQE. In diesem Bereich hat die Raumladungszone noch einen deutlichen Einfluß auf die IQE, so daß das Freisetzen von Verunreinigungen aus der Emitterregion in die Raumladungszone durchaus zum beobachteten Rückgang der IQE führen kann.

Die nach Sequenz 5 hergestellte Zelle (P-Gettern und Al-Gettern in zwei getrennten Hochtemperaturschritten) zeigt gegenüber den P-Al-cogetterten Zellen nach Sequenz 7 und 9 eine stärkere Erniedrigung der IQE im gesamten Wellenlängenbereich. Diese Beobachtung läßt sich ebenfalls mit der Anwesenheit gegetterter Verunreinigungen im emitternahen Bereich erklären. Da der P-Getterschritt bei Sequenz 4 vor dem Al-Getterschritt stattfand, liegt es nahe, davon auszugehen, daß hier mehr Verunreinigungen an der Oberfläche gegettert wurden als bei den P-Al-Cogettersequenzen 7 und 9. Dort war während des P-Getterschritts mit der Al-Schicht auf der Rückseite ein weiterer Getterort gegeben¹¹, so daß die Konzentration der Verunreinigungen an der Oberfläche geringer sein sollte und die MIRHP-Passivierung zu einer weniger starken Erniedrigung der IQE führt. Überraschenderweise läßt sich nur bei Zellen, die sowohl einen Al-Getterschritt als auch einen Oxidationsschritt erhalten haben, ein starker Anstieg der Diffusionslänge nachweisen. Über den Ursprung dieser Beobachtung lassen sich bisher nur Vermutungen anstellen: Während der thermischen Oxidation wird an der Grenzfläche SiO_2/Si Silizium in interstitieller Form (Si_i) gebildet, da SiO_2 eine geringere Dichte als Si aufweist. Diese Si_i -Atome diffundieren in das Waferinnere, wo sie Verunreinigungen aus gebundenen Zuständen (Präzipitate, andere Getterorte) freisetzen, wie bereits in Kapitel 2.3 beschrieben. Vergleicht man beispielsweise Sequenz 8 mit Sequenz 9 ohne MIRHP, so führt die Oxidation (Sequenz 8 ohne MIRHP) zu einer drastischen Erniedrigung der Diffusionslänge, die anschließende MIRHP-Passivierung (Sequenz 8 nach MIRHP) verbessert L_{eff} jedoch wieder

¹¹Während des P-Getterns ist auf der Rückseite natürlich auch ein weiterer Getterort gegeben, da der Wafer von beiden Seiten diffundiert wird. Das Zusammenspiel der unterschiedlichen Getterarten und -mechanismen beim P- und Al-Gettern läßt jedoch den Schluß zu, daß ein Cogetterschritt Verunreinigungen effektiver in die rückseitige Al-Schicht transportiert, so daß im Endeffekt weniger Verunreinigungen an der Frontseite gegettert werden, siehe auch Kapitel 2.4.

auf einen Wert, der sogar deutlich über demjenigen von Sequenz 9 vor MIRHP liegt. Das gleiche Verhalten läßt sich auch an den Paaren von Sequenz 4 und 3, Sequenz 4 und 5, Sequenz 7 und 6 sowie Sequenz 11 und 10 beobachten. Allgemein formuliert führt die Oxidation mit der Produktion von Si_i also zu einer Veränderung der Bindungszustände von Verunreinigungen im Wafer. Ob es sich dabei um eine metallische Verunreinigung, einen Defekt in Verbindung mit Sauerstoff oder eine Kombination Metall/Sauerstoff handelt, konnte mit diesem Experiment nicht geklärt werden. Auf jeden Fall ist der Defekt in der ursprünglichen Form (vor der Oxidation) nicht H-passivierbar, während er nach der Oxidation zwar zu einer Reduktion von L_{eff} führt, in einem nachfolgenden MIRHP-Passivierungsschritt jedoch wieder passiviert werden kann. Dabei wächst L_{eff} deutlich über den Ausgangswert vor der Oxidation hinaus an. Das bedeutet, daß durch die Umlagerung während der Oxidation am Ort des Defekts ein Zustand geschaffen wird, der nach der anschließenden MIRHP-Passivierung weniger rekombinationsaktiv ist als vor der Oxidation.

Vergleicht man Sequenz 1 und 3, so erkennt man, daß es für L_{eff} nach der H-Passivierung bei diesem speziellen Material kaum eine Rolle spielt, ob die Oxidation vor oder nach dem Al-Getterschritt stattfindet. Nach der MIRHP-Passivierung sind die Werte von L_{eff} fast identisch. Der P-Al-Cogetterschritt von Sequenz 6 führt im Vergleich dazu zu leicht höheren Werten von L_{eff} , was sich qualitativ mit den Beobachtungen von Kapitel 2.4 deckt. Beim „echten“ P-Al-Cogettern (Sequenz 8 und 10) schließlich erhält man mit Werten von maximal $159 \mu\text{m}$ den mit Abstand stärksten Zuwachs in L_{eff} unabhängig von der Gettertemperatur ($820 \text{ }^\circ\text{C}$ oder $900 \text{ }^\circ\text{C}$). Das belegt, daß eine effektivere Reduktion der metallischen Verunreinigungen während des Getterschritts zu einer besseren H-Passivierbarkeit nach der Oxidation führt. In diesem Fall wirken die beiden Schritte Gettern und H-Passivierung additiv und führen beide zu einer starken Verbesserung der Diffusionslänge. Die Defekte müssen jedoch in der „richtigen Form“ vorliegen, um in ihrer Eigenschaft als Rekombinationszentrum unschädlich gemacht werden zu können.

LBIC Untersuchungen

Das im letzten Abschnitt beschriebene Verhalten von Solarzellen verschiedener Herstellungssequenzen mit und ohne Oxidation nach der H-Passivierung soll jetzt noch weiter untersucht werden. An den vier nach Sequenz 3, 4, 8 und 9 prozessierten Zellen wurde die interne Quantenausbeute orts aufgelöst bestimmt. Dazu wurde durch Anregung mit einem Laser bei 905 nm der Kurzschlußstrom I_{sc} und gleichzeitig die Reflexion R lokal gemessen. Mit Gleichung 1.4 ergibt sich so ein lokaler Wert der IQE bei 905 nm ¹². Die Laserfleckgröße ist bei diesen Messungen $\leq 25 \mu\text{m}$. Nähere Angaben zur Meßmethode und zu technischen Details der verwendeten Anlage finden sich in [102].

In Abb. 2.22 ist die räumlich aufgelöste IQE der vier nach Sequenz 3, 4, 8 und 9 hergestellten Zellen im Anschluß an die H-Passivierung gezeigt. Deutlich zu erkennen ist der Einfluß der Oxidation auf das Verhalten nach der H-Passivierung. Bei den Sequenzen 3 und 8 mit Oxidation sind die intergranularen Bereiche sehr gut passiviert und weisen einen homogenen Farbkontrast auf. Im wesentlichen fallen nur die Korngrenzen als Orte erhöhter Rekombination auf. Die nach Sequenz 4 und 9 prozessierten Zellen demonstrieren ein ganz anderes Verhalten. Hier sind neben den eigentlichen Korngrenzen vor allem

¹²Die Eindringtiefe $1/\alpha(905 \text{ nm})$ in Silizium beträgt etwa $30 \mu\text{m}$, dies ist auch in etwa der Bereich, über den aus der Messung Rückschlüsse gezogen werden können.

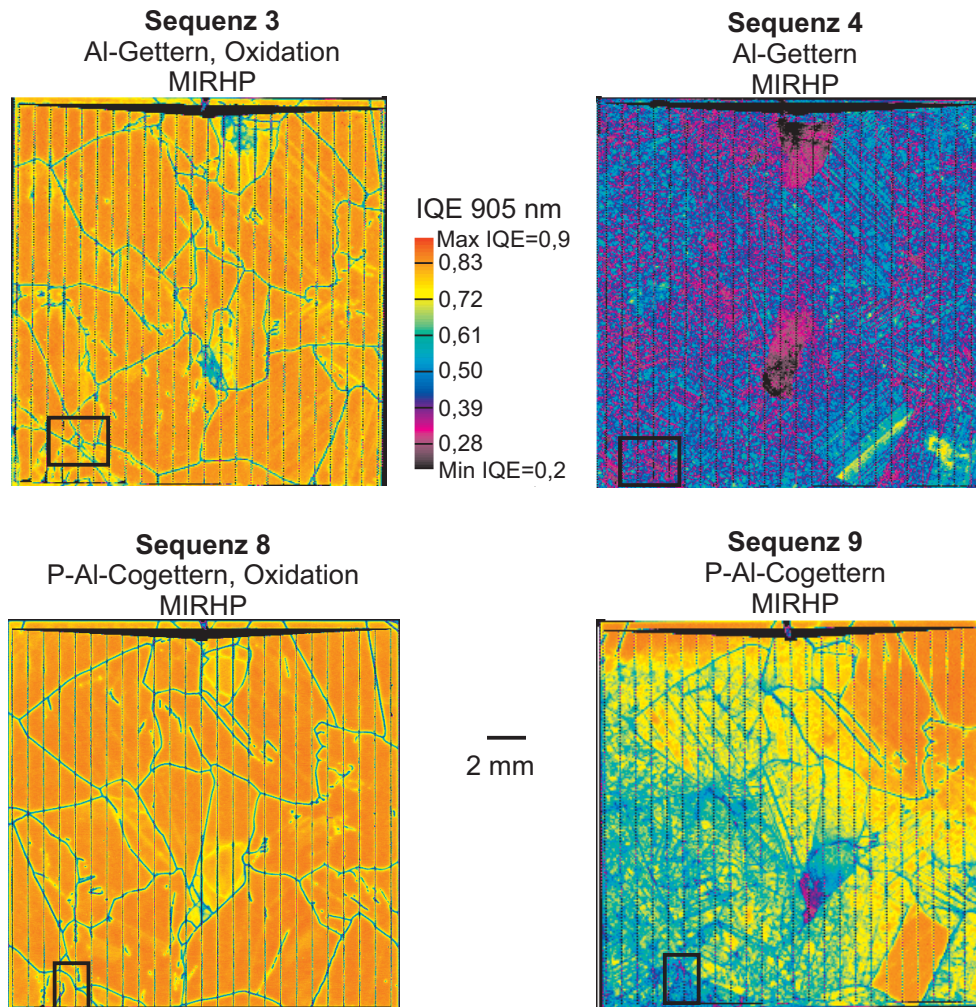


Abbildung 2.22: Interne Quantenausbeuten der nach Sequenz 3, 4, 8 und 9 aus benachbarten Wafern hergestellten Zellen nach der MIRHP-Passivierung, wobei alle Messungen gleich skaliert sind. Der Einfluß der Oxidation sowie der unterschiedlichen Getterschritte auf das H-Passivierverhalten wird deutlich sichtbar.

viele rekombinationsaktive Zwillingskorngrenzen¹³ sichtbar. Außerdem weisen schlechte Bereiche in den Körnern eine sehr viel niedrigere IQE auf als bei den Sequenzen 3 und 8. Die nach Sequenz 4 hergestellte Zelle (getrennte Getterschritte) besitzt außerdem eine deutlich schlechtere IQE als die P-Al-cogetterte Zelle nach Sequenz 9. Gleiches gilt in geringerem Ausmaß für den Vergleich der Sequenzen 3 und 8. Dies legt noch einmal die bereits im letzten Abschnitt geäußerte Vermutung nahe, daß der Cogetterschritt Verunreinigungen effektiver entfernen kann als die getrennten Getterschritte.

Die erzielten Ergebnisse lassen sich also in folgender Form zusammenfassen:

- Es handelt sich bei den untersuchten Zellen um benachbarte Wafer; daher kann davon ausgegangen werden, daß die Defektverteilung bei den Zellen nach Sequenz 3 und 4 sowie 8 und 9 vor dem Oxidationsschritt sehr ähnlich war.
- Ohne Oxidation sind nach der H-Passivierung auch verstärkt Zwillingskorngrenzen rekombinationsaktiv. Die Stärke der Rekombination dieser Gebiete kann durch einen

¹³Zwillingskorngrenzen erkennt man am parallelen Verlauf der verzwilligten Gebiete innerhalb eines Kristalliten.

P-Al-Cogetterschritt nach Sequenz 9 effektiver vermindert werden als durch die getrennten Getterschritte nach Sequenz 4. Dies legt die Vermutung nahe, daß die Gebiete bereits vor dem Zellprozeß rekombinationsaktiv waren und die Defekte auf Gettern ansprechen (möglicherweise Metalle in Verbindung mit anderen Defekten). Die H-Passivierung führt bei diesen Sequenzen zu keiner weiteren Steigerung der Diffusionslänge.

- Nach der Oxidation, die Si_i freisetzt, sinkt L_{eff} . Eine Erklärung wäre die Auflösung des Defekts in seine Bestandteile, eventuell nach dem „Kick-out“-Mechanismus, der in Gleichung 2.1 beschrieben ist. Die Defekte sind nun in einer Form, die gut H-passivierbar ist.
- Nach der H-Passivierung sind bei den Prozeßsequenzen mit Oxidation hauptsächlich noch die Korngrenzen als Orte verstärkter Rekombination zu erkennen, falls ein effektiver P-Al-Cogetterschritt durchgeführt wurde (Sequenz 8). Wurden die Getterschritte weniger effektiv getrennt durchgeführt, erkennt man auch innerhalb der Kristallite noch vereinzelt rekombinationsaktive Bereiche und Zwillingskorngrenzen (Sequenz 3).

Dieses Verhalten wird noch einmal in Abb. 2.23 deutlich. Hier sind die in Abb. 2.22 markierten Ausschnitte vergrößert dargestellt. Es handelt sich um Orte mit ähnlicher Kornstruktur, da die Wafer benachbart sind. Bei den Zellen nach Sequenz 4 und 9 ist neben der Rekombination an den auch mit dem Auge sichtbaren Korngrenzen ebenso eine große Anzahl von ausgedehnten rekombinationsaktiven Defekten sichtbar.

2.7 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden Getteruntersuchungen an verschiedenen multikristallinen Silizium-Materialien präsentiert. Nach der Vorstellung einzelner Gettermodelle wurde in Kapitel 2.2 die Wirkungsweise des Al-Getterns auf dem Ausgangsmaterial sowie im Solarzellenprozeß untersucht. Dabei wurde deutlich, daß die Materialien abhängig von ihren Eigenschaften unterschiedlich auf den Getterschritt reagieren. Danach wurde in Kapitel 2.3 eine ähnliche Untersuchung zum P-Gettern an Eurosil durchgeführt. Auch hier ließen sich deutliche Steigerungen der Diffusionslänge erreichen. Die Getterwirkungen von P und Al lassen sich jedoch nicht ohne weiteres addieren, daher wurden Optimierungen an diesen beiden Einzelschritten im Prozeß vorgenommen. Wiederum ließen sich Verbesserungen bei angepaßter Prozeßführung erzielen.

In Kapitel 2.4 schließlich konnte nachgewiesen werden, daß die gleichzeitige Durchführung der Getterungen in einem Schritt (P-Al-Cogettern) zu weiteren Steigerungen der Diffusionslänge aufgrund einer effektiveren Getterwirkung führen kann. Dabei war vor allem die Untersuchung der Be- und Entladetemperaturen im Getterschritt nötig.

Um eine bessere Oberflächenpassivierung zu erzielen, wurde der thermische Oxidationsschritt in den optimalen Getterprozeß eingebaut (Kapitel 2.5). Hier wurde deutlich, daß die während des Getterschritts erzielten Steigerungen der Diffusionslänge sogar noch verbessert werden können, wenn die Oxidation nach dem P-Al-Cogetterschritt durchgeführt wird. Auf diese Art ließen sich Diffusionslängen von $400 \mu\text{m}$ auf multikristallinem Silizium erzielen (Eurosil P48, $1 \Omega\text{cm}$), was einen hervorragenden Wert darstellt. Die Solarzellenparameter der so hergestellten Zellen wurden vor allem durch das nicht optimierte Emitterprofil und eine zu hohe Oberflächenrekombination an der Rückseite begrenzt. Mit weiteren

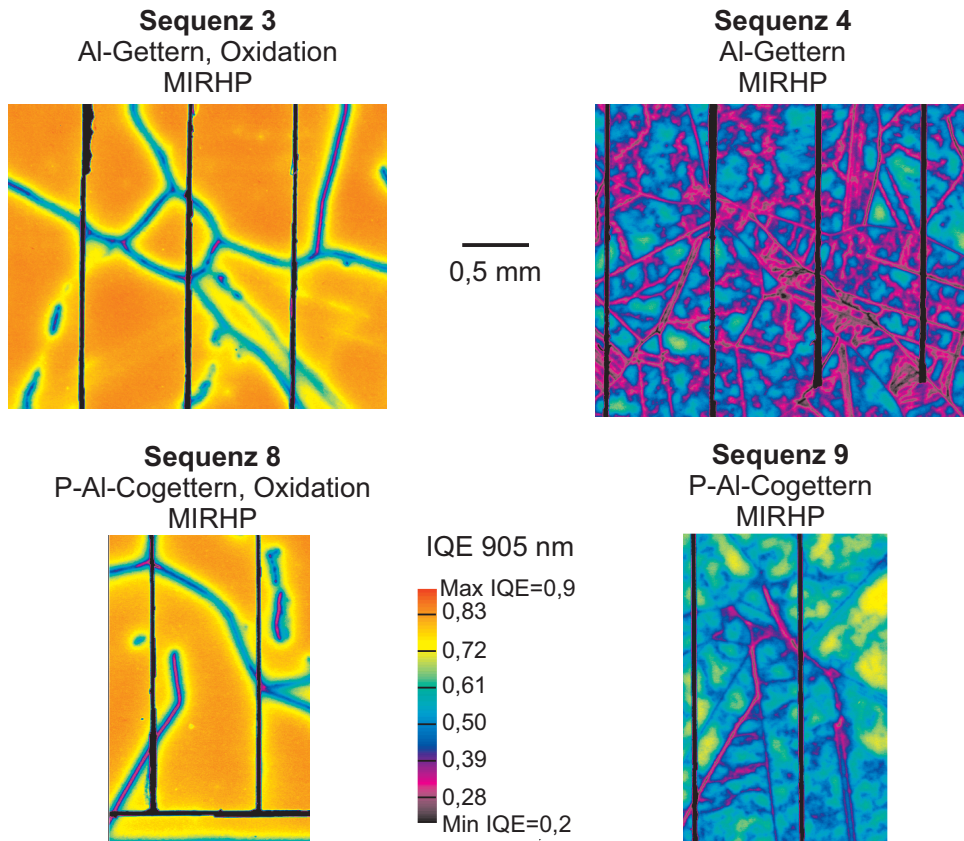


Abbildung 2.23: Interne Quantenausbeuten der nach Sequenz 3, 4, 8 und 9 hergestellten Zellen nach der MIRHP-Passivierung. Vergrößert dargestellt sind die in Abb. 2.22 eingezeichneten Bereiche mit ähnlicher Kornstruktur. Alle Zellen haben die gleiche Skalierung.

Verbesserungen in dieser Richtung (dickeres oder lokales BSF mit Oxidpassivierung der Rückseite) sowie einer Texturierung der Frontseite sollten noch deutliche Steigerungen zu erzielen sein.

Nach den Getterstudien wurde in Kapitel 2.6 das Zusammenspiel von Getterung und H-Passivierung genauer untersucht. Dazu wurde spezielles defektreiches Material aus dem Bodenbereich des Ingots verwendet. Hier wurde deutlich, daß sich die Verbesserungen durch Gettern und H-Passivierung addieren lassen, wenn der Solarzellenprozeß auf dieses Material hin optimiert wird. In diesem Fall erreicht man fast die gleichen Zellwirkungsgrade wie in normalem defektarmem Standardmaterial.

Bei allen durchgeführten Untersuchungen führten nur Anpassungen des Prozesses an das Material zum Erfolg. Das beweist, daß es keinen Standardprozeß zur Erzielung bester Zellparameter auf verschiedenen Materialien gibt. Dies gilt gerade für multikristallines Silizium, das nach unterschiedlichen Methoden hergestellt wird. Hier beeinflussen viele Parameter wie zum Beispiel der Sauerstoff- und Kohlenstoffgehalt sowie andere Defektdichten das Ergebnis. Das wird im besonderen bei der Untersuchung von RGS-Silizium in den folgenden Kapiteln eine große Rolle spielen.

Kapitel 3

Herstellung von RGS-Silizium

Mit diesem Kapitel beginnen die Untersuchungen von RGS-Silizium, einem Silizium-Folienmaterial, das im Rahmen der entsprechenden Verfahrens- und Materialentwicklung von der Bayer AG hergestellt wird. Die nachfolgenden Kapitel beschäftigen sich mit der Charakterisierung dieses Materials (Kapitel 4) sowie der Herstellung von RGS-Solarzellen (Kapitel 5). Zuvor soll in diesem Kapitel aber auf den RGS-Herstellungsprozeß eingegangen werden. Nach einer Motivation wird das Herstellungsprinzip der RGS-Wafer erläutert und auf markante Besonderheiten dieses Materials eingegangen, das sich noch im Fluß der Entwicklung befindet.

3.1 Motivation

Kristalline Silizium-Solarzellen haben derzeit einen Marktanteil von ca. 85% aller ausgelieferter Module [4]. Diese Zahl teilt sich zu etwa gleichen Teilen in mono- und multikristalline Zellen auf. Bei allen blockgegossenen Silizium-Arten fallen neben den Kosten bei der Kristallisation zusätzlich noch Sägeschritte an, da die Wafer mit Hilfe von Innenloch- oder Drahtsägen aus dem Block geschnitten werden müssen. Dabei wird rund die Hälfte des Ausgangsmaterials buchstäblich verpulvert. Dies führt zu einem relativ hohen Kostenanteil des Wafers am Solarzellenmodul (Abb. 3.1). Die verbleibenden Anteile, Zellprozessierung und der Zusammenbau des Moduls, spielen hierbei eine geringere Rolle. Aufgrund dieser Verteilung wird seit längerem versucht, nach kostengünstigeren Alternativen bei der Herstellung von kristallinem Silizium zu suchen. Da das Silizium-Ausgangsmaterial („Feedstock“) aufgrund des stetigen Wachstums des Photovoltaikmarkts in den nächsten Jahren knapper wird und sich somit der Preis erhöhen dürfte, wird eine bessere Ausnutzung des Materials zusätzliche Vorteile bringen.

Eine Alternative zu blockgegossenem Silizium und gesägten Wafern sind Silizium-Folienmaterialien, die seit längerer Zeit erforscht und auf ihre Tauglichkeit zur Solarzellenprozessierung hin untersucht werden. Bei diesen Materialien entfallen die Kosten für das Heraussägen der Wafer aus Blöcken, da der Wafer bereits in der gewünschten Dicke direkt aus der Siliziumschmelze erhalten wird. Außerdem wird das vorhandene Material dadurch auch besser ausgenutzt. Es existiert eine Vielzahl von verschiedenen Ansätzen, eine kurze Übersicht ist in [103] gegeben. Einige dieser Materialien werden bereits industriell genutzt; den größten Anteil hat dabei EFG (Edge-defined Film-fed Grown) der Firma ASE [104]. In einer Studie [105] wurde gezeigt, daß in einer Massenproduktion die Herstellung von

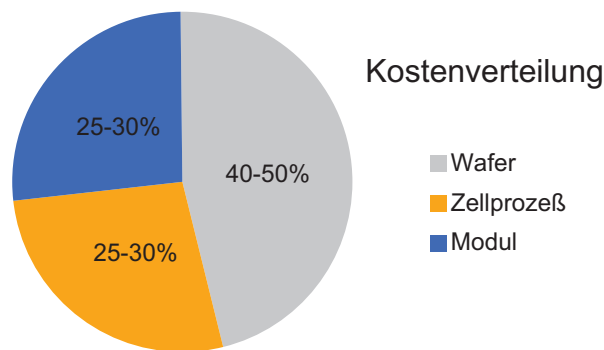


Abbildung 3.1: Zusammensetzung der Kosten eines Solarzellenmoduls auf der Basis kristallinen Siliziums nach heutiger Herstellungsweise. Die Kosten sind aufgeschlüsselt in den Anteil des Ausgangswafers, die Zellprozessierung und den Zusammenbau des Moduls (nach [4]).

Modulen basierend auf Foliensilizium¹ zu deutlichen Verringerungen der Wp (Watt-Peak)-Kosten führen wird. Dabei wird davon ausgegangen, daß bei einer Massenproduktion mit den bisher verwendeten Materialien der Kostenanteil des Wafers am Gesamtmodul auf bis zu 60% und darüber ansteigt. Außerdem verschlingt die Waferherstellung momentan etwa 80% der Energie, die zur Produktion eines Moduls benötigt werden [4]. Dies alles sind Gründe, die für die Entwicklung und Erforschung von Foliensilizium sprechen.

Ein wesentlicher Faktor bei den verschiedenen Arten von Foliensilizium ist die Geschwindigkeit, mit der der Wafer hergestellt werden kann. Hier zeichnet sich gerade für RGS-Silizium ein hohes Reduktionspotential der Waferherstellungskosten ab. Diese können bei RGS im Vergleich zur Innenlochsägetechnik auf etwa ein Fünftel, zur Drahtsägetechnik auf etwa ein Viertel reduziert werden [106]. Das große Einsparpotential läßt es zu, etwas niedrigere Wirkungsgrade aufgrund der geringeren Materialqualität verglichen mit mono- und blockgesägten multikristallinen Wafern in Kauf zu nehmen und dennoch die Wp-Kosten zu senken. Diese günstige Prognose macht RGS-Silizium zu einem Kandidaten für eine kostengünstigere Herstellung von Solarmodulen in der näheren Zukunft.

3.2 RGS-Herstellungsprinzip

Die Herstellung von Bayer RGS befindet sich momentan noch im Versuchsstadium. Es handelt sich also um kein Produkt, dessen Entwicklung bereits abgeschlossen ist. Die hier beschriebenen Untersuchungen dienen vielmehr unter anderem zur Weiterentwicklung des RGS-Materials. Daher beziehen sich alle Aussagen, die in diesem und den folgenden Kapiteln gemacht werden, auf den heute aktuellen Stand der Entwicklung.

In Abb. 3.2 ist das Herstellungsprinzip von RGS-Silizium dargestellt. Das aufgeschmolzene Silizium befindet sich in einem Rahmen, unter dem eine Substratplatte mit der Ziehgeschwindigkeit v_z hindurchgezogen wird. Auf dieser kristallisiert der Wafer mit der Kristallisationsgeschwindigkeit v_k , das Substrat dient hier auch dazu, die Kristallisationswärme abzuführen [107]. Die beiden Geschwindigkeitsvektoren stehen auf diese Weise nahezu senkrecht aufeinander, entkoppeln also fast vollständig. Daher ist es möglich, sehr

¹Die Studie wurde auf der Basis von EFG-Material durchgeführt.

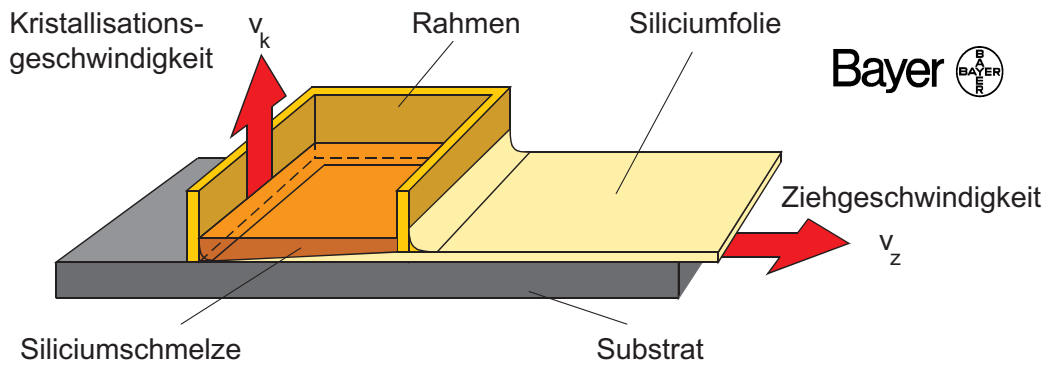


Abbildung 3.2: Herstellungsprinzip von RGS-Silizium: Unter einem Gießrahmen mit flüssigem Silizium wird eine Substratplatte durchgezogen, auf der der Wafer in der gewünschten Dicke kristallisiert [111].

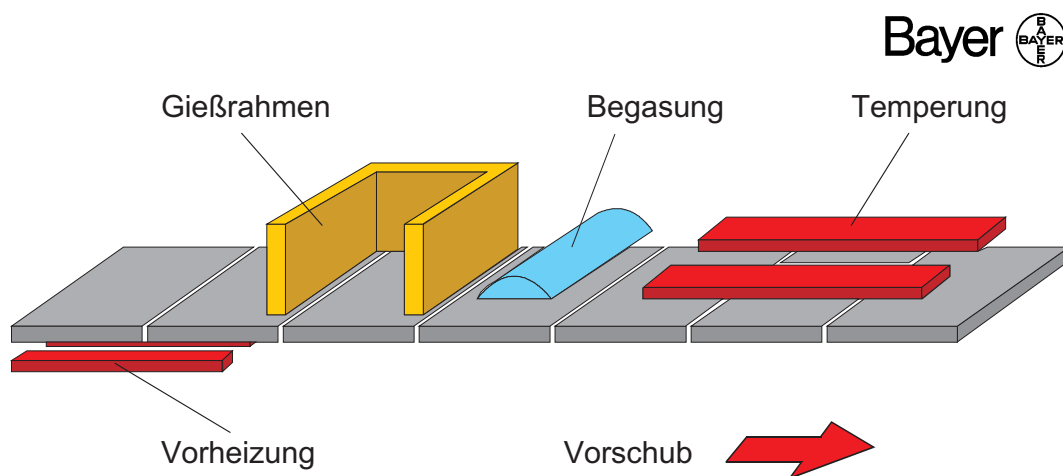


Abbildung 3.3: Schematischer Aufbau der diskontinuierlichen RGS-Anlage. Auf einem Förderband werden Substratplatten linear unter dem Gießrahmen mit der Siliziumschmelze hindurchgezogen [111].

hohe Ziehgeschwindigkeiten v_z zu erzielen. Über diese sowie andere Parameter wie die Substratplattentemperatur wird auch die gewünschte Dicke des Wafers eingestellt [107]. Details zum Herstellungsprozeß finden sich in [106–110]. Die Ziehgeschwindigkeit v_z beträgt ca. 10 cm/s. Dies ist sehr hoch verglichen beispielsweise mit EFG. Hier liegt die Ziehgeschwindigkeit im Bereich von einigen cm/min, da die Kristallisationsrichtung antiparallel zur Ziehrichtung verläuft und die Kristallisationswärme nicht so effektiv abgeführt werden kann.

Alle Wafer, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden, stammen von einer Versuchsanlage, die schematisch in Abb. 3.3 gezeigt ist. Die vorgeheizten Substratplatten werden unter dem Rahmen, in dem das flüssige Silizium steht, durchgezogen. Das Silizium scheidet sich auf dem Substrat ab und wird direkt nach Verlassen des Rahmens mit einem oxidierenden Gasgemisch an der Oberfläche begast. Dieser Schritt ist notwendig, um die Oberflächenspannung herabzusetzen und eine ebenere Oberfläche zu erhalten [107]. Hierbei bildet sich eine dünne Oxidschicht auf dem Wafer.

Ähnlich wie beim Wachstum von Silizium-Einkristallen erhält man auch beim RGS-Verfahren einen Segregationseffekt [108]. Verunreinigungen werden mit der Kristallisationsfront an die Waferoberfläche transportiert, daher wird diese defektreiche Schicht zusammen mit der Oxidschicht vor dem Solarzellenprozeß entfernt (Kapitel 5).

Die Größe des RGS-Wafers wird durch Nuten in den Substratplatten und die Breite des

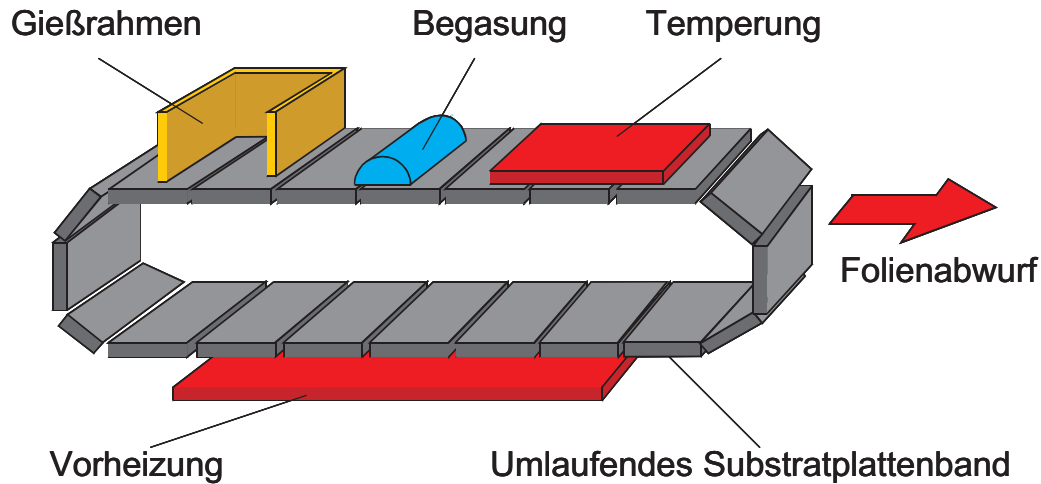


Abbildung 3.4: Verwirklichung eines kontinuierlichen RGS-Herstellungsprozesses. Die Substratplatten laufen auf einem endlosen Förderband um, und die Wafer lösen sich selbständig von den Platten, wenn diese umgelenkt werden [111].

Gußrahmens begrenzt. Auf diese Weise werden in der Anlage pro Gießversuch etwa acht Wafer hergestellt, die nach der Prozeßnummer und einem Schrägstrich durchnummeriert werden, 6471/5 ist also der fünfte Wafer aus dem Prozeß 6471. Auf diese Weise ist es möglich, jeden Wafer individuell zu unterscheiden. Dies ist wichtig, da nur so bei einer Änderung von Prozeßparametern eine eindeutige Zuordnung möglich ist.

Für die zukünftige Produktion von RGS im industriellen Maßstab ist ein kontinuierlicher Prozeß unabdingbar. Das dafür vorgesehene Prinzip ist in Abb. 3.4 gezeigt. Hier laufen die Substratplatten auf einem geschlossenen Förderband um. Beim Ablenken der Platten löst sich der RGS-Wafer vom Substrat und kann weiterverarbeitet werden.

Eigenschaften

Die in dieser Arbeit untersuchten Wafer haben eine Größe von ca. $110 \times 80 \text{ mm}^2$ und eine Dicke von $300\text{--}350 \text{ }\mu\text{m}$. Die Korngröße ist $<1 \text{ mm}$, aber es handelt sich um ein kolumnares Wachstum [106]. Dies ist notwendig, damit keine Korngrenzen parallel zum p/n-Übergang der Solarzelle laufen. Durch den sehr schnellen Erstarrungsprozeß und die dabei auftretenden hohen Temperaturgradienten ist die Versetzungsdichte relativ hoch und inhomogen. Sie liegt zwischen $10^5\text{--}10^7 \text{ cm}^{-2}$ mit einem Mittelwert von ca. 10^6 cm^{-2} [109].

Ein Problem stellen die aus dem Rohmaterial stammenden oder bei der Herstellung eingetragenen Fremdatome dar. Metallische Verunreinigungen können über die Anlage in den Wafer gelangen und dort verteilt oder in Präzipitaten zur Rekombination beitragen. Die Reduktion dieser Eintragungen ist daher ein sehr wichtiges Ziel bei der Weiterentwicklung von RGS. Im Verfahren ist systembedingt durch die gerichtete Erstarrung mit der Fremdelementsegregation bereits ein Reinigungsschritt enthalten, ähnlich der Blockkristallisation. Ein hoher Gehalt an substitutionellem Kohlenstoff ($[C_s] \approx 1\text{--}2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) und interstitiellem Sauerstoff ($[O_i] \approx 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) läßt sich jedoch prozeßbedingt momentan nicht vermeiden und muß toleriert werden. Hierbei ist der C_s -Gehalt nicht so

schädlich wie die hohe O_i -Konzentration, da Sauerstoff in Silizium elektrisch aktive Donatoren bilden kann [109].

3.3 Sauerstoff in RGS-Silizium

Wie bereits im letzten Abschnitt angesprochen, befindet sich auf der Waferoberfläche eine Oxidschicht, da der Wafer in Kontakt mit Sauerstoff war. Daher weist die Schicht nahe der Oberfläche eine hohe O-Konzentration auf. Diese fällt jedoch innerhalb von 20–25 μm von ca. 10^{20} cm^{-3} auf einen konstanten Wert im Kristallvolumen von ca. 10^{18} cm^{-3} ab [109]. Da die oberste Schicht auch schon durch den Segregationseffekt während der Kristallisation defektreich ist und vor dem Solarzellenprozeß abgetragen wird, stellt diese erhöhte Sauerstoffkonzentration an der Oberfläche kein Problem dar.

Anders verhält es sich mit der Sauerstoffkonzentration im Kristallvolumen. Sauerstoff kann in Silizium Donatoren bilden, deren elektrische Aktivität nach Durchfahren bestimmter Temperaturbereiche verändert werden kann. Man unterscheidet im wesentlichen zwei Arten von Donatoren.

- Thermische Donatoren bilden sich in einem Temperaturbereich von 350–550 °C und bestehen aus kleineren Si_mO_n -Clustern mit $n \approx 4$ [112]. Ihre elektrische Aktivität geht nach einem Ausheilschritt bei Temperaturen >550 °C zurück. Ein hoher Kohlenstoffgehalt verlangsamt außerdem die Bildung der Thermischen Donatoren [113,114]. Daher spielt dieser Defekt in RGS kaum eine Rolle.
- Neue Donatoren bilden sich im Temperaturintervall zwischen 600–900 °C, also in dem Temperaturbereich, der üblicherweise während des Zellprozesses bei Hochtemperaturschritten durchfahren wird. Es wird angenommen, daß SiO_x -Präzipitate der Ursprung der Neuen Donatoren sind [89]. Ihre Bildung wird durch eine hohe Konzentration von interstitiellem Sauerstoff [115] und substitutionellem Kohlenstoff [116] beschleunigt. Es handelt sich nicht nur um eine Form des Defekts, vielmehr existieren mehrere Unterarten [89]. Die in DLTS (Deep Level Transient Spectroscopy)-Messungen beobachtete breite energetische Verteilung der Defektzustände in der Bandlücke wird durch die Grenzflächenzustände an der Oberfläche der SiO_x -Präzipitate erklärt [89]. Da RGS eine hohe Sauerstoff- und Kohlenstoffkonzentration besitzt, muß die Bildung Neuer Donatoren bei der Waferherstellung und während des Zellprozesses bei Hochtemperaturschritten bedacht werden.

Um die Bildung von Neuen Donatoren bei der RGS-Herstellung vor dem Zellprozeß zu vermeiden, gibt es zwei Möglichkeiten. Zum einen kann das Temperaturintervall, in dem sich Neue Donatoren bilden, sehr schnell durchfahren werden. Dann spricht man von schnell abgekühltem RGS oder auch Rapidmaterial. Dadurch bleibt fast der gesamte Sauerstoff interstitiell im Silizium mit einer Konzentration von $2\text{--}3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ gelöst [45]. Allerdings können sich während des Zellprozesses jetzt sehr leicht Neue Donatoren bilden, wenn der Temperaturbereich von 600–900 °C durchfahren wird [117].

Eine andere Möglichkeit besteht darin, den Gehalt an interstitiellem Sauerstoff schon vor dem Zellprozeß zu senken. Hierbei wird der Wafer direkt nach der Kristallisation auf einer Temperatur >1000 °C gehalten. In dieser Zeit lagern sich Sauerstoffatome an Nukleationsplätzen (Versetzungen, Punktdefekte, Korngrenzen) an, und es bilden sich große Sauerstoffcluster [109]. Dadurch sinkt die Konzentration von Sauerstoff in interstitieller

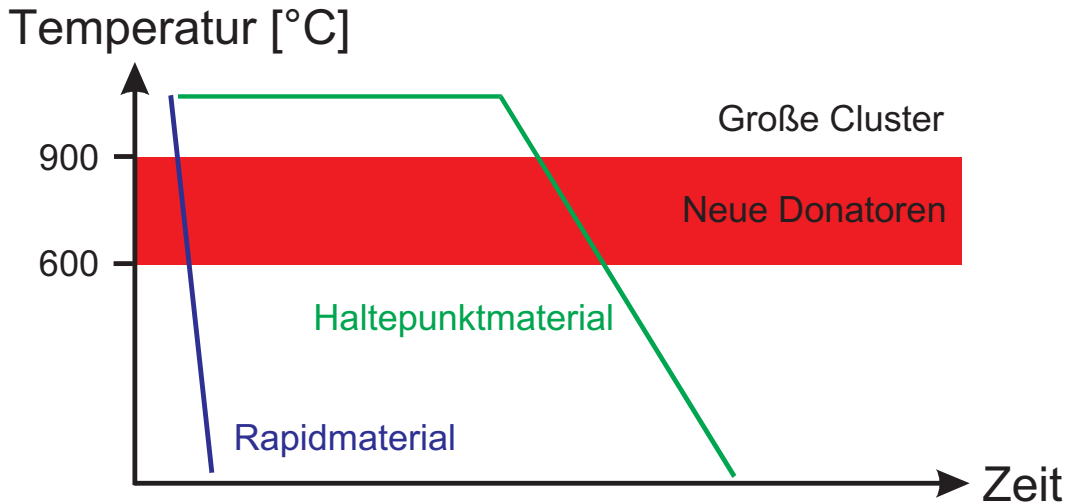


Abbildung 3.5: Die zwei RGS-Herstellungsprozesse zur Vermeidung der Bildung Neuer Donatoren: Beim Rapidmaterial bleibt der Sauerstoff weitgehend interstitiell gelöst, da der Temperaturbereich der Neuen Donatoren schnell durchfahren wird. Beim Haltepunktmaterial bildet der Sauerstoff große Cluster. Somit wird die O_i -Konzentration gesenkt, und es bilden sich weniger leicht Neue Donatoren (nach [110]).

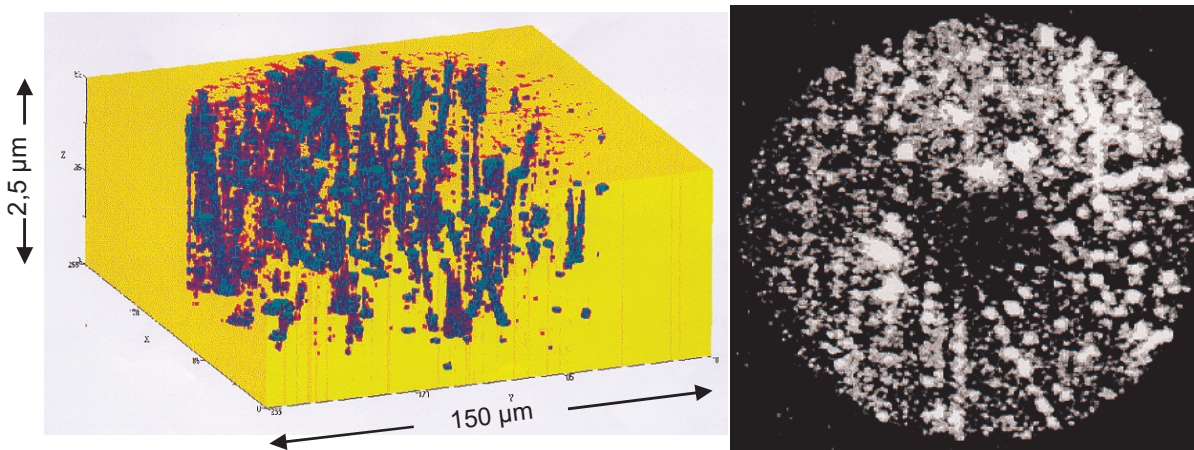


Abbildung 3.6: Räumlich aufgelöste Messung der Sauerstoffkonzentration durch SIMS in einem langsam abgekühlten RGS-Wafer. Im dreidimensionalen farbkodierten Bild links steigt die O-Konzentration von rot über blau nach grün an. Es ist aus vielen Einzelbildern zusammengesetzt, die in unterschiedlichen Tiefen aufgenommen wurden (rechtes Bild, Aufsicht). Eine inhomogene Sauerstoffverteilung und Clusterbildung ist zu erkennen. Der Intensitätsabfall in der Mitte ist jedoch ein Meßartefakt [118].

Form auf Werte $\leq 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ [117]. Bei den Hochtemperaturschritten im nachfolgenden Zellprozeß bilden sich nun aufgrund der niedrigeren O_i -Konzentration deutlich weniger Neue Donatoren [117]. In diesem Fall spricht man von langsam abgekühltem RGS oder Haltepunktmaterial. Die beiden Wege zur Herstellung von RGS sind in Abb. 3.5 zu erkennen.

Wie effektiv der Sauerstoff ausclustert, ist in Abb. 3.6 dargestellt. Es handelt sich dabei um eine SIMS-Messung, die die Sauerstoffkonzentration örtlich aufgelöst detektiert. Die Ortsauflösung bei dieser Messung beträgt ca. $1 \mu\text{m}$. Im dreidimensionalen Bild sind nadelartige Strukturen stark erhöhter Sauerstoffkonzentration sichtbar. Es liegt nahe, daß der Sauerstoff sich an ausgedehnten Kristalldefekten (z. B. Versetzungen, Korngrenzen) anreichert und dort Cluster bildet.

Kapitel 4

Charakterisierung von RGS-Silizium

Dieses Kapitel hat die Untersuchung des RGS-Ausgangsmaterials zum Ziel. Die hier gewonnenen Kenntnisse der Materialeigenschaften sind erforderlich, um einen auf dieses Material angepassten Solarzellenprozeß zu entwickeln, der die Erzielung hoher Wirkungsgrade ermöglicht. Daher sollen im folgenden einige grundlegende Materialparameter bestimmt werden. Kapitel 4.1 beschäftigt sich mit der Untersuchung und Quantifizierung ausgedehnter Defekte. Die Bestimmung der elektrischen Eigenschaften erfolgt in Kapitel 4.2 durch temperaturabhängige Hallmessungen. Anschließend folgen Untersuchungen zur Diffusionslänge (Kapitel 4.3) und zur Lebensdauer (Kapitel 4.4) der Minoritätsladungsträger.

Im vorherigen Kapitel wurden die zwei derzeitigen Herstellungsprozesse von RGS-Silizium beschrieben. Falls im vorliegenden Kapitel eine nähere Bezeichnung des Materials fehlt, handelt es sich immer um langsam abgekühltes RGS-Silizium (Haltepunktmaterial).

4.1 Defekte in RGS-Silizium

In diesem Abschnitt soll versucht werden, Kristalldefekte sichtbar und quantifizierbar zu machen. Dazu werden zwei Methoden verwendet: Defekte im Kristallvolumen werden durch Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) untersucht, während dies bei Defekte an der Oberfläche durch ein spezielles Ätzverfahren erfolgt. Beide gewählten Verfahren erlauben die direkte Untersuchung von Kristalldefekten, da diese orts aufgelöst sichtbar gemacht werden.

4.1.1 Transmissionselektronenmikroskopie

In der Transmissionselektronenmikroskopie wird die Probe mit hochenergetischen Elektronen durchstrahlt, die mit dem Material in Wechselwirkung treten. Anhand der austretenden Elektronen können dann Rückschlüsse auf den durchstrahlten Bereich gezogen werden. Im Gegensatz zur Lichtmikroskopie, bei der der Kontrast durch verschieden starke Absorption zustande kommt, entsteht das Bild im TEM im wesentlichen durch Streuung der Elektronen. Diese besitzen Welleneigenschaften mit einer Wellenlänge λ nach de Broglie von

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2Uem_0(1 + \frac{Ue}{2m_0c^2})}} \quad (4.1)$$

mit dem Planckschen Wirkungsquantum h , dem Impuls p , der Beschleunigungsspannung U , der Elementarladung e , der Ruhemasse des Elektrons m_0 und der Lichtgeschwindigkeit c . Für zwei Punkte, die im Abstand d gerade noch getrennt wahrgenommen werden können, gilt nach der Abbeschen Theorie

$$d = \frac{\lambda}{n \sin \beta}, \quad (4.2)$$

wobei n der Brechungsindex der Probe und β der Aperturwinkel zwischen dem einfallenden und dem abgebeugten Strahl ist, der noch durch die Objektivlinse abgelenkt werden kann. An den periodisch im Kristall angeordneten Netzebenen findet nun Braggreflexion der Elektronen statt. Die gestreuten Elektronen interferieren konstruktiv, falls sie die Braggbedingung

$$\sin \Theta = \frac{\lambda}{2d_{hkl}} \quad (4.3)$$

erfüllen. Θ ist hierbei der Braggwinkel und d_{hkl} der Abstand der Netzebenen unter Verwendung der Millerindizes (hkl).

Bei den verwendeten Beschleunigungsspannungen U im Bereich von 400 keV bis 1 MeV ergibt sich mit Gleichung 4.1 und 4.2 eine theoretische Auflösung d im Bereich von pm. Diese wird jedoch nicht erreicht, da Linsenfehler wie chromatische und sphärische Aberration sowie Astigmatismus die reale Auflösung begrenzen. Sie beträgt für gute Geräte etwa 0,1 nm. Ausführliche Darstellungen zur TEM finden sich in [119,120].

Da die Proben mit Elektronen durchstrahlt werden, müssen sie sehr dünn sein. Die maximal durchstrahlbare Dicke beträgt beim indirekten Halbleiter Silizium und den gewählten Beschleunigungsspannungen wenige μm . Das hat eine aufwendige Probenpräparation zur Folge, die in [121] beschrieben ist. Dort befindet sich ebenfalls eine Beschreibung der verwendeten Mikroskope¹.

Bei den im vorliegenden Kapitel präsentierten Aufnahmen handelt es sich durchgängig um Hellfeldabbildungen [122]. Hierbei werden lokale Abweichungen der Braggbedingung in Gebieten sichtbar gemacht, in denen Netzebenen im Vergleich zum ungestörten Kristall verspannt sind. Diese Störungen der Kristallsymmetrie können beispielsweise an Korngrenzen, Versetzungen oder Clustern von Fremdatomen auftreten. In den gestörten Gebieten werden Elektronen aus dem Strahl herausgestreut, so daß hier ein dunkler Kontrast auftritt. Die Auflösung bei den gewählten Abbildungsbedingungen liegt im nm-Bereich. Abb. 4.1 zeigt zwei Ausschnitte aus einem RGS-Wafer. Im linken Bild ist die Projektion mehrerer Stapelfehler sichtbar, die die präparierte Probe durchschneiden. Die sie umgebenden Versetzungen² beginnen alle entweder am Ende oder in einem Stapelfehler. Das Auftreten von Stapelfehlern ist oft ein Zeichen von nicht optimierten Temperaturrampen, und tatsächlich wurden in neueren RGS-Wafern mit verbesserter Temperaturführung weniger beobachtet [123].

Im rechten Bild ist eine Korngrenze sichtbar, wiederum in der Projektion. Außerdem sind mehrere Versetzungen und ausgedehnte Cluster in der Nähe der Versetzungslinien zu erkennen. Da der untersuchte Wafer nach der Haltepunktmethodologie hergestellt wurde, handelt es sich dabei sehr wahrscheinlich um Sauerstoffpräzipitate, die sich im Herstellungsprozeß zur Reduktion des interstitiellen Sauerstoffgehalts bilden sollten (Abb. 3.5 und 3.6). Sichtbar werden diese Präzipitate im TEM durch das Verspannungsfeld, das sie

¹Die TEM-Untersuchungen wurden am MPI für Metallforschung in Stuttgart durchgeführt.

²Bei den meisten handelt es sich um Partialversetzungen.

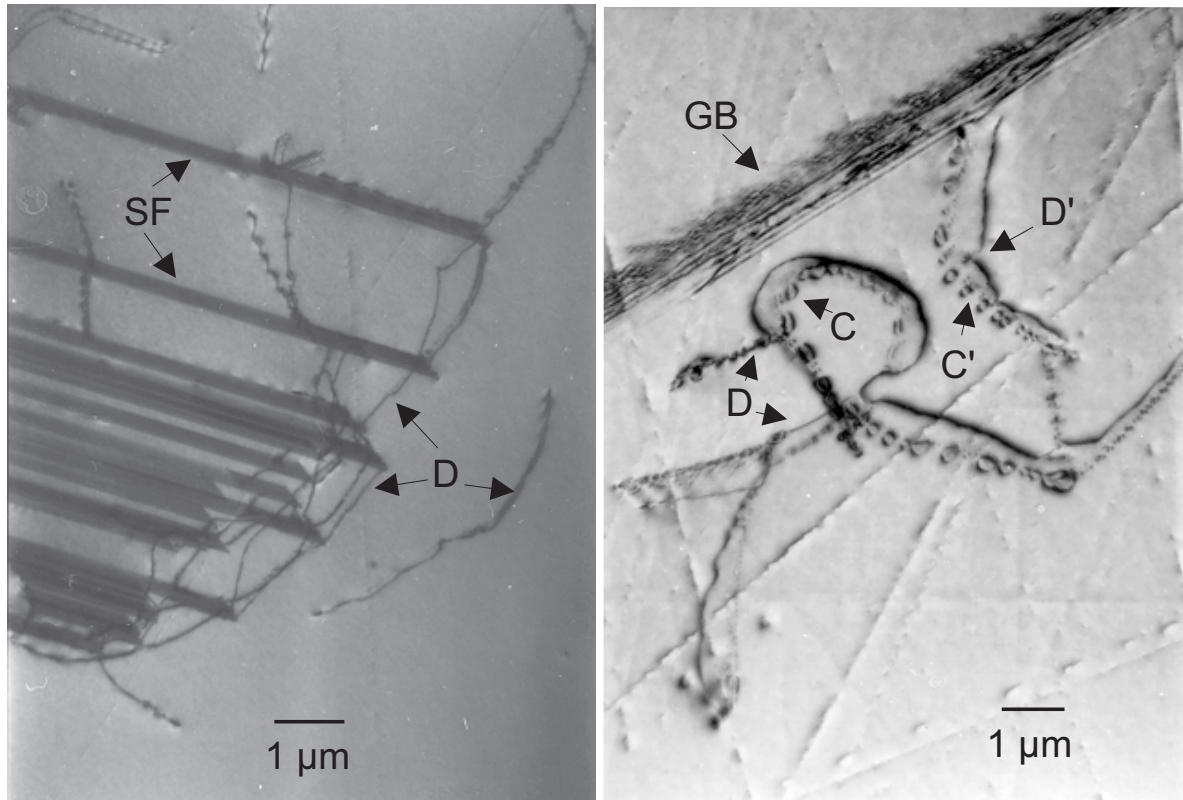


Abbildung 4.1: TEM-Aufnahmen eines RGS-Wafers (6859/7) mit dem (220)-Reflex. Zu erkennen sind ausgedehnte Kristalldefekte wie Stapelfehler (SF), Versetzungen (D), Korngrenzen (GB) und Cluster (C).

umgibt. Daß dieses nicht geschlossen, sondern in zwei Halbkreisen erscheint, liegt an den gewählten Abbildungsbedingungen. Alle Cluster sind in der Nähe einer Versetzungslinie wie an einer Perlschnur aufgereiht. Dies läßt vermuten, daß die Versetzung als Nukleationskeim für die Cluster wirkt. Versetzungen in Silizium sind bei hohen Temperaturen vor allem auf den Gleitebenen beweglich. Ihre Beweglichkeit wird jedoch durch die Anwesenheit der Präzipitate vermindert [124]. Gut zu erkennen ist dies an der Versetzung D', die an den Clustern förmlich „festgehalten“ wird. Man spricht hier auch von „pinned dislocations“.

In Abb. 4.2 ist ein größerer Ausschnitt desselben RGS-Wafers zu erkennen. Im dunkleren Kontrast sichtbar ist ein kleinerer Kristallit, an dessen Korngrenze Versetzungen beginnen, von denen einige wieder mit Präzipitaten dekoriert sind. Außerdem befinden sich innerhalb dieses Kornes wiederum Stapelfehler. Bei den zwei geraden Linien in der linken Bildhälfte handelt es sich um Polierspuren, die während der Probenpräparation an der Oberfläche entstanden sind. In Abb. 4.3 ist der linke Ausschnitt von Abb. 4.2 vergrößert dargestellt³. Man erkennt wie schon in Abb. 4.1 deutlich die Aneinanderreihung der Präzipitate entlang der Versetzungslinie. Für die Versetzungsdichte, die mit einer in [121] entwickelten Methode durch TEM bestimmt werden kann, wurden an den untersuchten Proben Werte von 10^6 – 10^7 cm^{-2} festgestellt. Dabei wurden größere Schwankungen auch innerhalb einer Probe sichtbar. Allerdings sind mit dieser Methode nur Untersuchungen in relativ begrenzten Gebieten (~ 1000 μm^2) möglich, so daß bei inhomogenen Proben kein ganzflächiger Durchschnittswert angegeben werden kann⁴.

³Der Ausschnitt ist um 90° gedreht.

⁴Das Detektionslimit dieser Methode ist nach unten auf 10^6 cm^{-2} begrenzt.

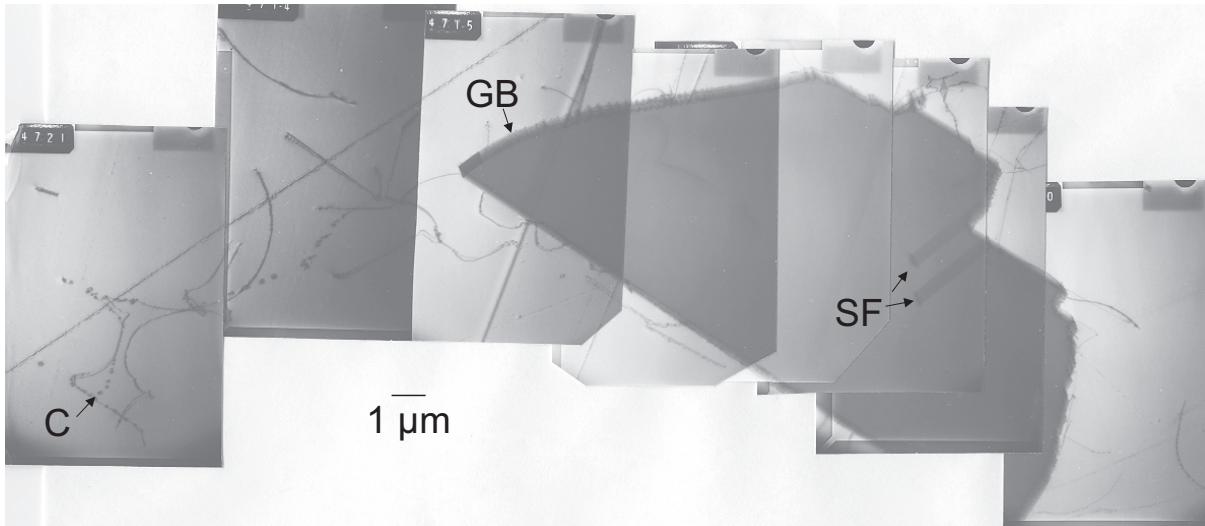


Abbildung 4.2: TEM-Aufnahme eines RGS-Wafers (6859/7) mit dem (220)-Reflex. Im dunklen Kontrast ist ein Kristallit anderer Orientierung zu erkennen. Außerdem sind Versetzungen sichtbar, von denen viele an der Korngrenze beginnen und von dort in die Kristallite hereinlaufen.

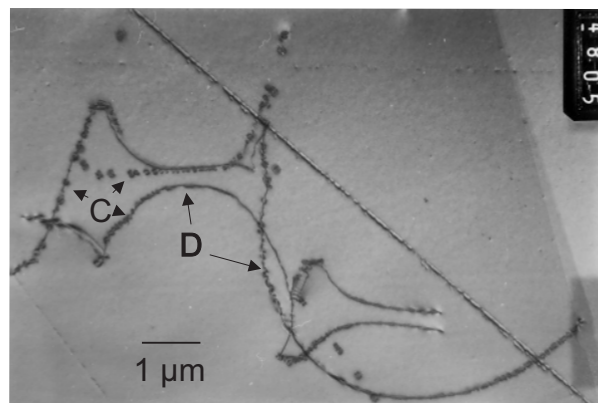


Abbildung 4.3: Ausschnittsvergrößerung von Abb. 4.2. Besonders deutlich sind wieder die Sauerstoffpräzipitate (C) entlang der Versetzungslinien (D) sichtbar.

4.1.2 Bestimmung der Defektdichte an der Oberfläche

Nachdem in Kapitel 4.1.1 Defekte im Kristallvolumen sichtbar gemacht wurden, soll nun mit einer anderen Methode versucht werden, Defekte an der Oberfläche zu detektieren. Dazu wurden polierte und anschließend geläppte Proben einer anisotropen Ätzung unterzogen, die speziell an den Orten eine höhere Ätzgeschwindigkeit besitzt, an denen die Bindungen verspannt sind (Korngrenzen, Versetzungen) oder chemische Inhomogenitäten vorliegen. Es wurde eine Ätzung nach Secco [125] gewählt, die speziell auf multikristallinem Silizium mit willkürlicher Verteilung der Kornorientierungen gute Ergebnisse liefert [126]. Sie besteht aus HF(49%)-K₂Cr₂O₇(0,15M) im Volumenverhältnis 2:1. Die Ätzung wurde im Ultraschallbad für 2 min durchgeführt, was einer Ätzrate von 1,5 µm/min entsprach. Anschließend wurden die Oberflächen im Licht- oder Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht.

In Abb. 4.4 wird die sehr inhomogene Verteilung der Defekte deutlich. Neben den Korngrenzen werden auch die Zwillingskorngrenzen und andere Defekte wie Durchstoßpunkte von Versetzungen und Präzipitate bevorzugt angeätzt.

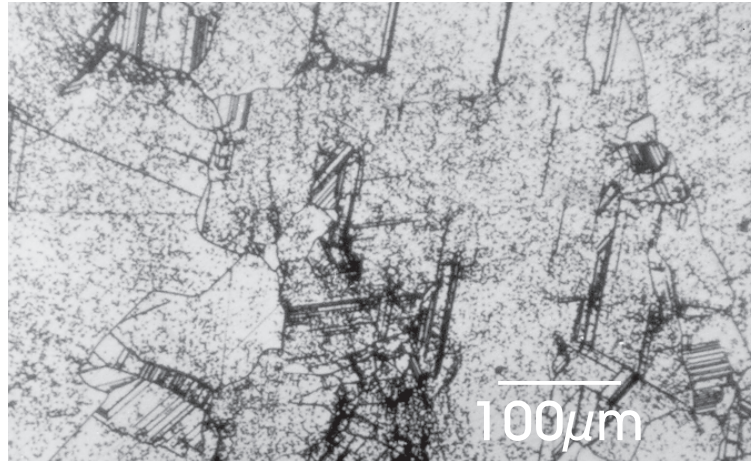


Abbildung 4.4: Oberfläche eines RGS-Wafers nach Secco-Ätzung. Neben den Korngrenzen erkennt man eine inhomogene Verteilung der angeätzten Defekte.

Zur genaueren Bestimmung der angeätzten Defekte wurde die in Abb. 4.5 präsentierte Untersuchung durchgeführt. Nach dem ersten Ätzschritt (Abb. 4.5 oben) erkennt man Bereiche hoher (Region 1, 10^7 cm^{-2}) und relativ niedriger Defektdichte (Region 2, 10^6 cm^{-2}). Nach dem Abtrag von $20 \mu\text{m}$ wurde der gleiche Ausschnitt etwas „tiefer“ in der Probe geätzt (Abb. 4.5 mitte). Sichtbar ist zunächst das kolumnare Wachstum, da sich die Form des Kornes in der Bildmitte nicht verändert hat. Auch die großflächigen Inhomogenitäten (Region 1 und 2) bestehen weiterhin. Außerdem ist in Bereichen geringer Defektdichte teilweise die gleiche Anzahl von Defekten in ähnlicher Lage zueinander erkennbar. Das läßt vermuten, daß es sich um einen ausgedehnten Defekt handelt, der sich auch $20 \mu\text{m}$ „tiefer“ im Wafer fast an derselben Stelle befindet. Diese angeätzten Defekte haben eine leicht ovale Form, so daß man daraus auf Versetzungen schließen kann, die schräge auf die Oberfläche zulaufen.

Im unteren Teil von Abb. 4.5 ist der gleiche Ausschnitt wiederum $20 \mu\text{m}$ „tiefer“ gezeigt. Zusätzlich wurde die Probe bei $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ für zwei Stunden unter Ar/H_2 -Atmosphäre getempert. Bei diesen Temperaturen sind Versetzungen in Silizium beweglich und können unter dem Einfluß von im Wafer vorliegenden Spannungen miteinander reagieren. Dabei besteht die Möglichkeit, daß sich zwei Versetzungen gegenseitig auslöschen, wenn ihre Burgers-Vektoren antiparallel und vom Betrag her gleich groß sind.

Betrachtet man nun die Form der Defekte im unteren Teilbild, so fällt auf, daß die meisten ein anderes Aussehen besitzen. Trotz gleicher Ätzdauer erscheinen sie flacher und sind von eher runder und kleinerer Form. In [127] wird diese Form der Defekte mit dem Anätzen von Sauerstoffclustern in Verbindung gebracht, die sich während des Temperschnitts bei $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ bilden können⁵. Eine deutliche Reduktion der länglichen Defekte (Versetzungen) ergab auch ein Ausheilschritt unter N_2 -Atmosphäre ($1000 \text{ }^\circ\text{C}$, 2 h).

Eine kurze Zusammenfassung ergibt also folgendes Bild: Bei den länglichen Defekten in Abb. 4.5 handelt es sich um Versetzungen, die auch bei einem zweiten Ätzschritt $20 \mu\text{m}$ „tiefer“ noch beinahe ortsfest sind. Nach einem Temperschnitt bei $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ verschwinden viele dieser länglichen Punkte, was mit einer Reduktion der Versetzungsdichte durch den Temperschnitt erklärt wird. Während des Temperschnitts können sich Sauerstoffcluster bilden, die nach der Ätzung als kleinere runde Defekte sichtbar werden.

⁵Vergleiche auch mit Abb. 3.5.

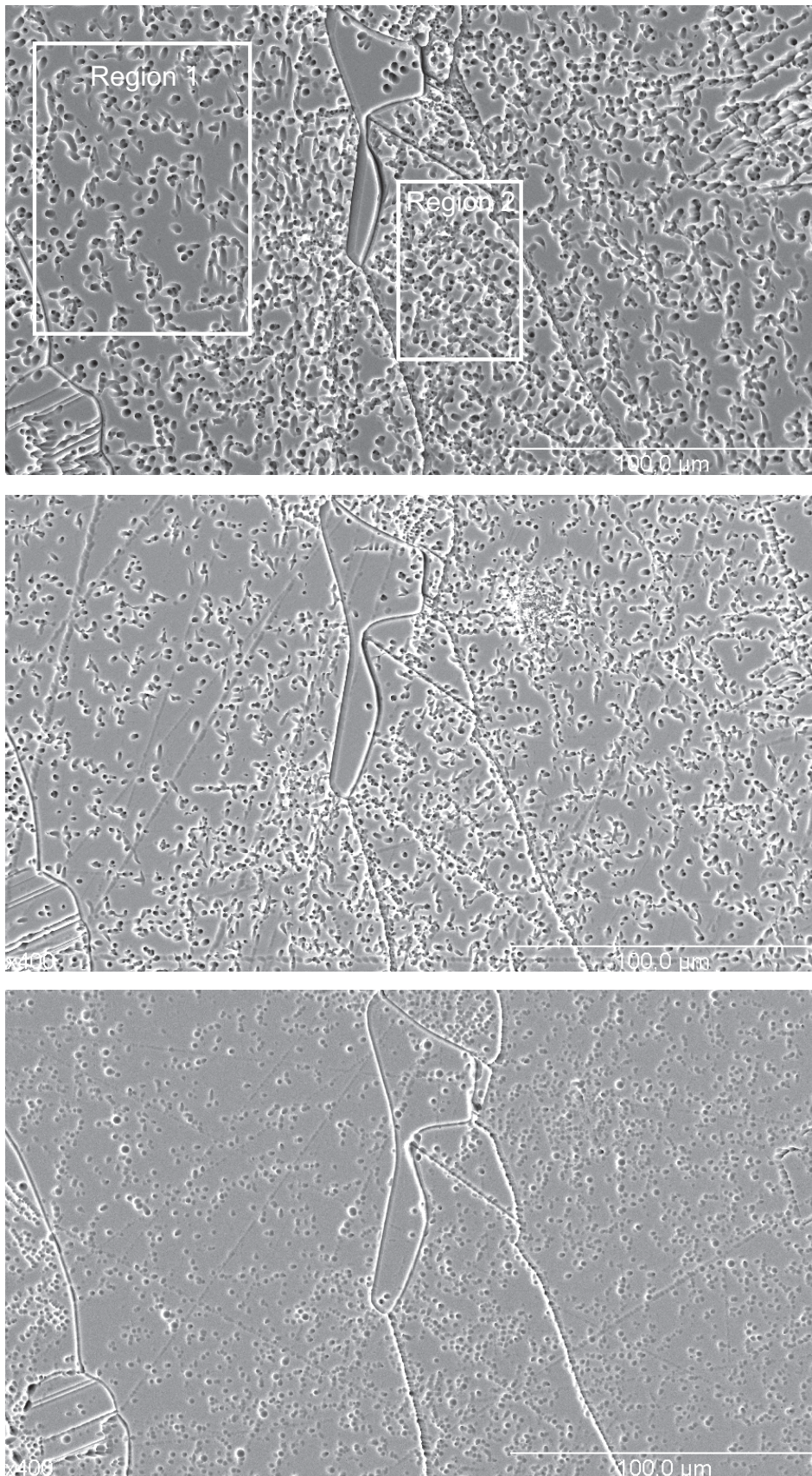


Abbildung 4.5: REM-Bilder zur Defektbestimmung nach Secco-Ätzung an RGS-Rapidmaterial. Nach dem ersten Ätzschritt (oben) wurde ca. $20\ \mu\text{m}$ tiefer eine zweite Ätzung durchgeführt (mitte). Nach dem Abtrag weiterer $20\ \mu\text{m}$ und einem Hochtemperaturschritt (2 h, $1000\ \text{°C}$, Ar/ H_2) erfolgte die dritte Ätzung (unten).

4.2 Bestimmung der elektrischen Eigenschaften

Die elektrischen Transporteigenschaften von multikristallinem Silizium unterscheiden sich teilweise von denen, die in Silizium-Einkristallen beobachtet werden. Diese Unterschiede im Ladungstransport können Auswirkungen auf die spätere Wirkungsweise der Solarzelle haben. Daher soll in diesem Abschnitt versucht werden, die Transportgrößen von RGS-Silizium wie Beweglichkeit, Leitfähigkeit und Konzentration der Ladungsträger temperaturabhängig zu bestimmen.

Zur Messung wurden RGS-Proben mit einer Größe von 15 x 15 mm² hergestellt. Ein Planarisierungsschritt sorgt dafür, daß eine ebene Oberfläche erhalten wird. Nach einer Defektätzung (Kapitel 1.1.1) wurden an den Ecken vier Al-Metallkontakte aufgebracht. Dies geschah entweder mittels Aufdampfen durch eine Maske im Elektronenstrahlverdampfer oder mit einer Al-haltigen Paste. Anschließend wurden die Kontakte bei ca. 600 °C eingesintert, und mit dünnen Golddrähten und Leitsilber erfolgte der Anschluß der Kontakte an die Meßapparatur.

Die Messung erfolgte in Van-der-Pauw Geometrie [128] an einer Anlage, die zusammen mit der Meßmethode und der Auswertung detailliert in [129] und [130] beschrieben ist, und liefert neben dem spezifischen elektrischen Widerstand ρ die Hallkonstante R_H .

4.2.1 p-dotiertes RGS-Silizium

Konzentration der Ladungsträger

Unter der Annahme, daß Elektronen und Löcher in Silizium den gleichen Streumechanismen unterliegen, kann folgender Zusammenhang zwischen der Hallkonstante, den Beweglichkeiten μ_n und μ_p , den Ladungsträgerkonzentrationen n und p der Elektronen und Löcher sowie dem Streufaktor r hergeleitet werden, wie in [131] und [132] gezeigt wird:

$$R_H = r \frac{p\mu_p^2 - n\mu_n^2}{e(p\mu_p + n\mu_n)^2} \quad (4.4)$$

In den hier untersuchten Bor-dotierten RGS-Proben gilt mit $p\mu_p \gg n\mu_n$ und $r = 1$ also

$$R_H = \frac{1}{ep}. \quad (4.5)$$

In Abb. 4.6 ist der damit ermittelte Verlauf der temperaturabhängigen Konzentration der Ladungsträger in zwei RGS-Proben (Haltepunkt- und Rapidmaterial) sichtbar. Beide Proben sind gleich hoch dotiert und weisen bei Raumtemperatur eine Ladungsträgerkonzentration p von ca. $3,8 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ auf. Bei der Probe aus Rapidmaterial ließen sich nur Meßwerte bis 150 K ermitteln. Die Probe aus Haltepunktmaterial zeigt im Bereich zwischen 70–100 K ein exponentielles Temperaturverhalten. In diesem Temperaturbereich werden die (Bor-)Akzeptorniveaus mit thermisch aktivierten Elektronen aus dem Valenzband besetzt, und die Konzentration der Löcher im Valenzband strebt mit steigender Temperatur einem Sättigungswert zu, wenn alle Akzeptorniveaus (Konzentration N_A) besetzt sind.

Für einen nicht entarteten p-Typ Halbleiter kann für den Bereich, in dem die Akzeptorniveaus aufgefüllt werden, aus der Fermi-Dirac Statistik folgender Zusammenhang hergeleitet werden [131,132]:

$$p = \sqrt{\frac{N_V N_A}{g_A}} \cdot e^{-\frac{\Delta E_A}{2k_B T}} \quad (4.6)$$

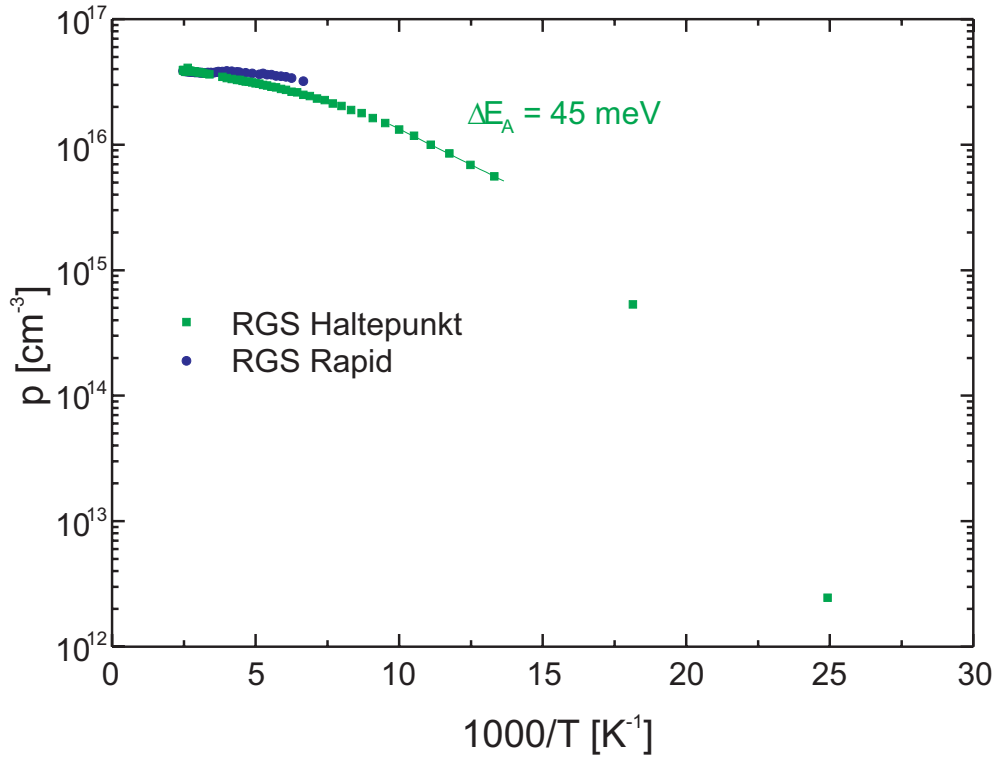


Abbildung 4.6: Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerkonzentrationen von zwei RGS-Proben (Haltepunkt- und Rapidmaterial, 6442/6 und 6451/5).

N_V bezeichnet die effektive Zustandsdichte im Valenzband, g_A den Entartungsfaktor des Akzeptorniveaus (hier $g_A = 4$ [133]) und ΔE_A den Abstand des Akzeptorniveaus von der Valenzbandkante. Ein Fit an die Meßdaten der Haltepunktprobe nach Gleichung 4.6 im Bereich zwischen 70–100 K ist in Abb. 4.6 eingezeichnet und liefert $\Delta E_A = 45$ meV. Dieser Wert ist in sehr guter Übereinstimmung mit dem Literaturwert, der ebenfalls ca. 45 meV beträgt [134].

4.2.2 Hall-Beweglichkeit

Für den spezifischen Widerstand ρ im Halbleiter gilt

$$\frac{1}{\rho} = e(p\mu_p + n\mu_n). \quad (4.7)$$

Da im p-Typ Material $p\mu_p \gg n\mu_n$ ist, folgt mit Gleichung 4.5 für die Hall-Beweglichkeit μ_H :

$$\mu_H = \frac{R_H}{\rho} \quad (4.8)$$

Abb. 4.7 veranschaulicht die gemessenen Hall-Beweglichkeiten der Majoritätsladungsträger (Löcher) für die beiden RGS-Proben im Vergleich zu einer monokristallinen FZ-Probe. Man erkennt, daß bei Raumtemperatur die Hall-Beweglichkeiten der RGS-Proben gegenüber der ähnlich dotierten monokristallinen Probe um einen Faktor 2–3 reduziert sind.

In einem nicht entarteten Halbleiter folgt die Temperaturabhängigkeit der Streumechanismen normalerweise einfachen exponentiellen Gesetzen. In monokristallinem Silizium gilt

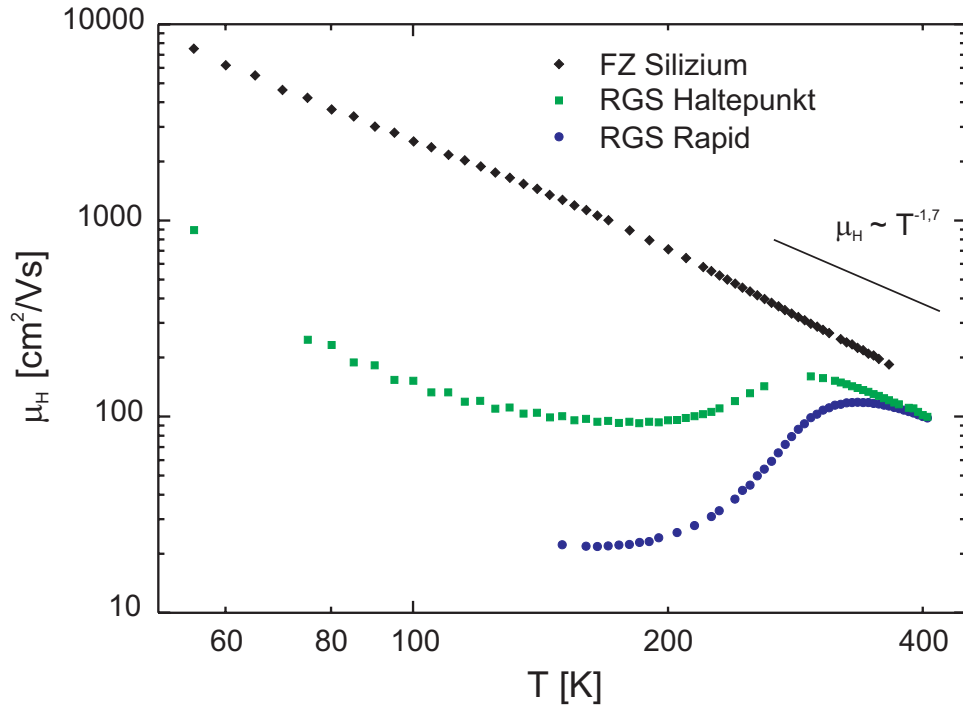


Abbildung 4.7: Temperaturabhängigkeit der Hall-Beweglichkeiten von zwei RGS-Proben (Haltepunkt- und Rapidmaterial) und einer monokristallinen Referenzprobe (FZ-Silizium).

beispielsweise für die Streuung an ionisierten Störstellen $\mu \propto T^{3/2}$ und bei höheren Temperaturen für die Streuung an akustischen Phononen $\mu \propto T^{-3/2}$ [131,135]. Für $T > 350$ K wird auch bei allen Proben ein Verhalten mit ungefähr $\mu \propto T^{-1.7}$ beobachtet. Bei Temperaturen < 350 K ergibt sich bei den RGS-Proben jedoch ein abweichendes Verhalten im Vergleich zur monokristallinen Probe. μ_H durchläuft hier in einem Temperaturintervall zwischen 100–200 K ein Minimum. Dieses anomale Verhalten wurde bereits bei verschiedenen multikristallinen Silizium-Materialien beobachtet [90,103,123,136] und scheint mit der Korngröße verknüpft zu sein.

Erklärung der anomalen Hall-Beweglichkeiten

Ein Modell zur Erklärung der beobachteten anomalen Temperaturabhängigkeit der Hall-Beweglichkeit wird in [103] vorgestellt. Dabei wird der Ladungstransport entlang von Korngrenzen betrachtet. Im folgenden sollen die dort detailliert beschriebenen wesentlichen Gesichtspunkte kurz erläutert werden.

An Korngrenzen und Versetzungen sorgen nicht abgesättigte Bindungen und eine Verletzung der Periodizität des Kristallgitters für eine Verteilung von Energieniveaus in der Bandlücke („Traps“). Die energetische Lage des Ferminiveaus entscheidet darüber, ob die Niveaus besetzt, also geladen sind. Die Besetzung dieser nun geladenen Zustände führt zu einer Ansammlung von Ladungsträgern entgegengesetzter Polarität in der Region um den Defekt herum. Dies hat eine Bandverbiegung zur Folge, und die Bewegung der freien Majoritätsladungsträger ist gehemmt. Im Falle eines donatorartigen Trapniveaus bildet sich im p-Typ Silizium eine Potentialbarriere, für ein akzeptorartiges Niveau ein Potentialtopf aus.

Im folgenden wird zur Vereinfachung nur ein einziges Trapniveau der Energie E_t mit der Zustandsdichte N_t betrachtet. Die Höhe der Potentialbarriere E_B bzw. die Tiefe des

Potentialtopfs E_W beträgt dann nach [103]

$$E_B(T) = \frac{e^2}{8\varepsilon\varepsilon_0 N_A} n_t^+(T)^2 \quad (4.9a)$$

$$E_W(T) = -\frac{e^2}{2\varepsilon\varepsilon_0} n_t^-(T) L_D(T) \quad (4.9b)$$

mit der Debye-Länge

$$L_D = \sqrt{\frac{\varepsilon\varepsilon_0 k_B T}{e^2 p_1(T)}}, \quad (4.10)$$

wobei ε die Dielektrizitätskonstante in Silizium und p_1 die Löcherkonzentration an der Korngrenze ist. n_t^+ und n_t^- bezeichnet die Dichte der besetzten und damit geladenen donator- bzw. akzeptorartigen Trapniveaus (in cm^{-2})

$$n_t^+ = N_t \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_F(T) - E_T}{k_B T}\right)} \quad (4.11a)$$

und

$$n_t^- = N_t \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_T - E_F(T)}{k_B T}\right)}. \quad (4.11b)$$

Die Temperaturabhängigkeit des Ferminiveaus $E_F(T)$ ist wiederum mit der Konzentration der Majoritätsladungsträger $p_1(T)$ verknüpft:

$$E_F(T) = k_B T \ln\left(\frac{p_0(T)}{p_1(T)}\right) \quad (4.12)$$

mit

$$p_0(T) = \frac{1}{4} \left(\frac{2m_p k_B T}{\pi \hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \quad (4.13)$$

Unter der Voraussetzung einer thermisch aktivierten Beweglichkeit gilt für den Ladungstransport über Potentialbarrieren oder -töpfe nach [103,137]

$$\mu \propto \text{const} \cdot T^{-\frac{1}{2}} \cdot \exp\left(-\frac{E_{B/W}}{k_B T}\right). \quad (4.14)$$

Setzt man in Gleichung 4.14 die in Gleichung 4.9a und 4.9b abgeleiteten Abhängigkeiten ein, so erhält man schließlich für die Beweglichkeiten

$$\mu \propto T^{-\frac{1}{2}} \cdot \exp\left(-\frac{e^2}{8\varepsilon\varepsilon_0 N_A k_B T} [n_t^+(E_F(T))]^2\right) \quad (\text{Potentialbarriere}) \quad (4.15a)$$

und

$$\mu \propto T^{-\frac{1}{2}} \cdot \exp\left(-\frac{e^2 L_D(T)}{2\varepsilon\varepsilon_0 k_B T} n_t^-(E_F(T))\right) \quad (\text{Potentialtopf}) \quad (4.15b)$$

In [103] wird gezeigt, daß sich nur unter der Annahme eines akzeptorartigen Trapniveaus nach Gleichung 4.15b die Ausbildung eines Minimums in der gemessenen Hall-Beweglichkeit erklären läßt. Mit steigender Temperatur nimmt hier die Besetzung des Trapniveaus und damit die Bandverbiegung zu. Als Folge davon wächst auch die Barrierehöhe an, und die Beweglichkeit der Majoritätsladungsträger über die Barriere hinweg

nimmt ab. Gilt bei weiter ansteigender Temperatur $E_F > E_t$, wächst die Barrierenhöhe nicht mehr weiter, da alle Trapniveaus bereits besetzt sind, und die Beweglichkeit nimmt aufgrund der höheren thermischen Energie der Majoritätsladungsträger wieder exponentiell zu. Auf diese Weise läßt sich das Auftreten eines Minimums in der Hall-Beweglichkeit für multikristallines Silizium mit kleiner Kristallitgröße deuten.

4.2.3 Einfluß der H-Passivierung

Bereits in Kapitel 1.2 und 2.6 wurde deutlich, daß durch eine H-Behandlung von multikristallinen Solarzellen die elektrisch aktiven verspannten Bindungen an Versetzungen und Korngrenzen passiviert werden können. Eine H-Passivierung des Ausgangsmaterials sollte also auch einen Einfluß auf die gerade besprochenen elektrischen Transporteigenschaften über Korngrenzen hinweg haben. Daher wurde parallel an Proben derselben RGS-Ausgangswafer eine MIRHP-Passivierung (1 h, 375 °C) durchgeführt. Die danach erhaltenen Meßergebnisse sind in Abb. 4.8 gezeigt. Am auffälligsten ist die Tatsache, daß nach einer MIRHP-Passivierung von 1 h bei 375°C das Minimum bei der Haltepunktprobe völlig verschwindet. Dies läßt sich mit der kompletten Passivierbarkeit der im letzten Abschnitt angenommenen (akzeptorartigen) Trapniveaus an der Korngrenze erklären. Im Falle des Rapidmaterials scheint die Passivierung nicht vollständig gewesen zu sein, wie der flachere Verlauf zwischen 50–200 K vermuten läßt. Das kann mit einer geringeren Diffusivität von Wasserstoff im Rapidmaterial im Vergleich zu Haltepunktmaterial in Verbindung gebracht werden, auf die noch in Kapitel 5.3 eingegangen wird. Eine weitere Erklärung für den flacheren Verlauf der Beweglichkeit zwischen 50–100 K wäre die Streuung an ionisierten Störstellen, die in RGS mit einer relativ hohen Anzahl an

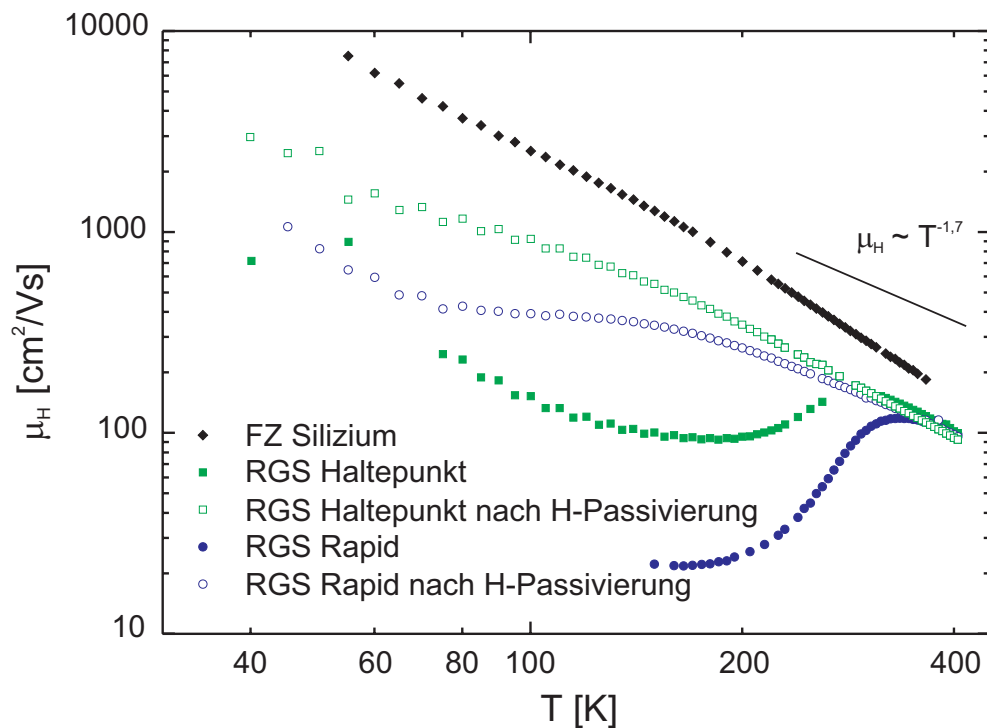


Abbildung 4.8: Temperaturabhängige Messungen der Hall-Beweglichkeit von RGS-Haltepunkt- und Rapidmaterial vor und nach H-Passivierung (375 °C, 1 h). Das Minimum zwischen 100–200 K verschwindet, aber im Vergleich zu monokristallinem FZ-Silizium liegen für die Beweglichkeit weiterhin deutlich geringere Werte vor.

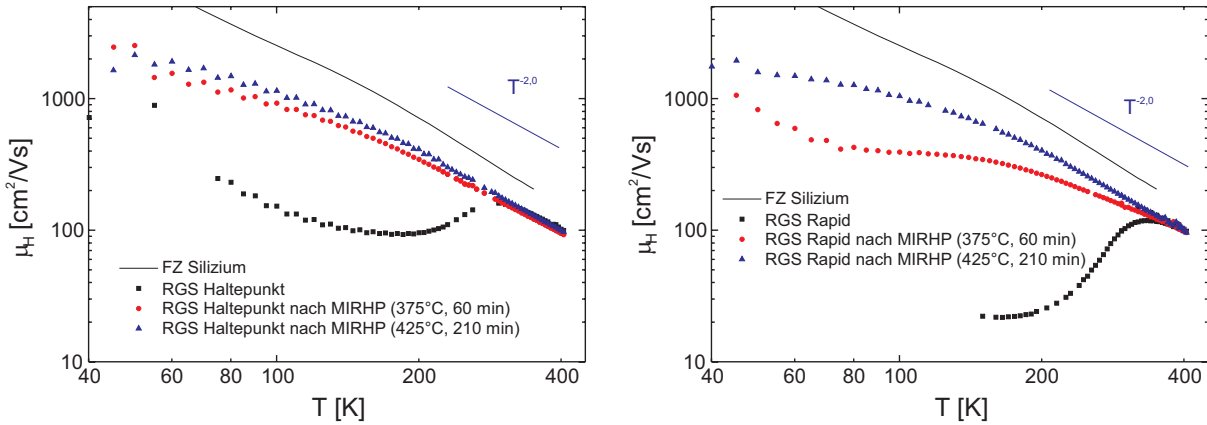


Abbildung 4.9: Temperaturabhängige Messungen der Hall-Beweglichkeit von RGS-Haltepunkt- (links) und Rapidmaterial (rechts) vor und nach unterschiedlichen MIRHP-Passivierungen. Nach der H-Passivierung bei 425 °C ist auch bei der RGS-Rapidprobe das Minimum verschwunden und die Beweglichkeiten von beiden RGS-Materialien verlaufen fast identisch. Erklärt wird dies durch die geringere Diffusivität von Wasserstoff im RGS-Rapidmaterial.

Fremdatomen anwesend sind und den beobachteten Verlauf der Beweglichkeit erklären könnten [103].

Zur Klärung des unterschiedlichen Verhaltens von RGS-Rapid- und Haltepunktmaterial wurden zwei weitere Proben von jeweils denselben RGS-Wafern vermessen. Diese wurden vorher einem längeren MIRHP-Passivierungsschritt bei höherer Temperatur unterzogen (425 °C, 210 min). In Abb. 4.9 ist erkennbar, daß der längere MIRHP-Schritt bei höherer Temperatur besonders im Rapidmaterial zu einer besseren Passivierung der Trapniveaus führt. Dies steht im Einklang mit der geringeren Diffusivität von Wasserstoff im Rapidmaterial, auf die im nächsten Kapitel noch eingegangen wird.

Bemerkenswert ist außerdem, daß sich die Steigungen der Kurvenverläufe von FZ-Silizium und den RGS-Proben nach der MIRHP-Passivierung zwar angleichen, was auf den gleichen Streumechanismus (hauptsächlich Streuung an akustischen Phononen, $\mu_H \propto T^{-1,5}$) schließen läßt. Dennoch liegen die Absolutwerte weiterhin deutlich unter den Meßwerten des monokristallinen Materials. Die Beweglichkeit ist also immer noch durch andere Defekte limitiert.

Leitfähigkeitsmessung

Die Leitfähigkeit $\sigma = 1/\rho$ ist über

$$\sigma = e \cdot p \cdot \mu_p \quad (4.16)$$

mit der Beweglichkeit verknüpft. Die Auswirkungen der MIRHP-Passivierung auf die Leitfähigkeit und die Ladungsträgerkonzentration p sind in Abb. 4.10 dargestellt. Der Verlauf der Ladungsträgerkonzentration vor und nach der MIRHP-Passivierung ist für die RGS-Proben fast identisch, daher wird die Leitfähigkeit nur über die Änderung der Beweglichkeit beeinflusst. Bei Proben ohne H-Passivierung ist für Temperaturen <350 K ein deutlicher Rückgang der Leitfähigkeit zu erkennen, der durch den Abfall der Beweglichkeit hervorgerufen wird. Nach der Passivierung ergibt sich ein Verlauf, der bei Temperaturen <150 K durch die zunehmende Besetzung der Bor-Akzeptorniveaus mit steigender Temperatur geprägt wird. Für Temperaturen >150 K sinkt die Leitfähigkeit wieder, da die Beweglichkeit weiter stetig abnimmt (Abb. 4.8), die Ladungsträgerkonzentration aber in

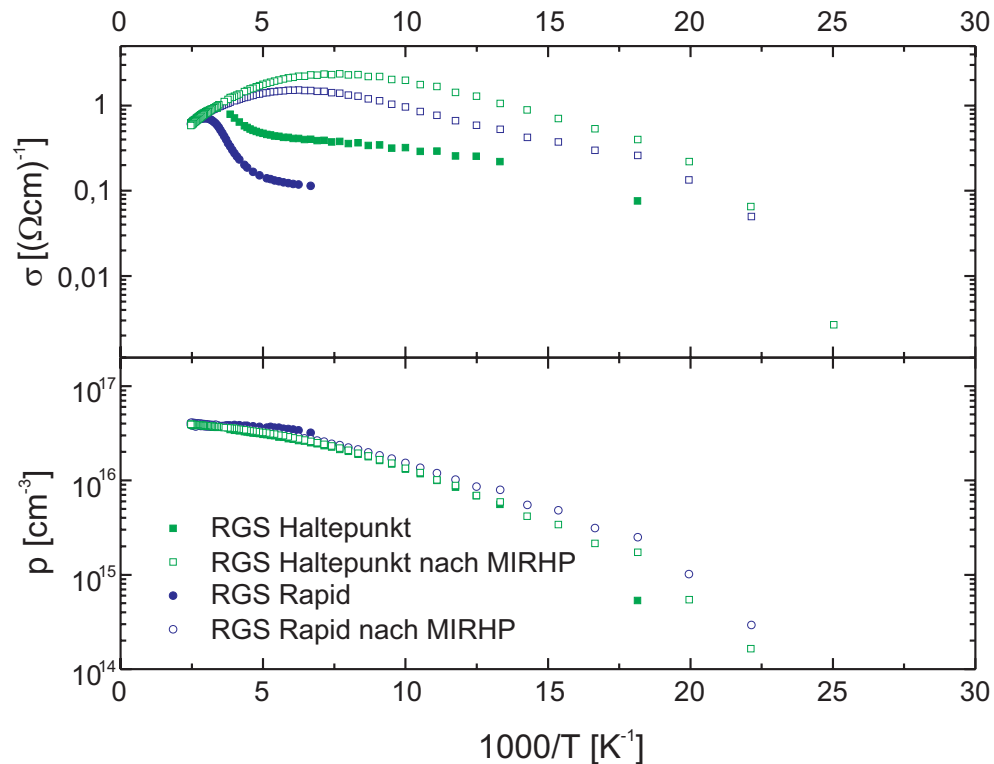


Abbildung 4.10: Auswirkung der MIRHP-Passivierung auf die Leitfähigkeit (oben) und die Ladungsträgerkonzentration (unten) in RGS-Haltepunkt- und Rapidmaterial. Während sich der Verlauf der Ladungsträgerkonzentration nicht ändert, beeinflusst die H-Passivierung über die Beweglichkeit μ_p den Verlauf der Leitfähigkeit.

eine Sättigung läuft (Abb. 4.10 unten). Durch die MIRHP-Passivierung kann sich somit die Leitfähigkeit bei Raumtemperatur fast um den Faktor 2 ändern (Abb. 4.10, Rapidmaterial).

4.2.4 n-dotiertes RGS-Silizium

In Kapitel 4.2.2 wurde gezeigt, daß in p-dotiertem RGS-Silizium die Annahme von akzeptorartigen Trapniveaus an Korngrenzen zum beobachteten Minimum in der temperaturabhängigen Messung der Beweglichkeit führen kann. Ferner wurde darauf hingewiesen, daß ein donatorartiges Trapniveau das Minimum nicht erklären kann [103]. Dies liegt daran, daß bei Annahme eines Donator-Trapniveaus die Zahl der geladenen Störstellenniveaus mit steigender Temperatur sinkt und die Barrierenhöhe abnimmt.

Betrachtet man nun die Vorgänge in n-dotiertem Material, so liegen die Verhältnisse genau umgekehrt. Hier sollte ein akzeptorartiges Trapniveau (Potentialbarriere) zu keinem Minimum in der Beweglichkeit führen, während es für ein donatorartiges Trapniveau (Potentialtopf) auftreten sollte.

Da das RGS-Material normalerweise nur p-dotiert vorliegt, wurde für die Untersuchung von n-Typ Material spezielles RGS-Silizium hergestellt, bei dem die Bor-Dotierung durch Zusatz von Phosphor vor der Kristallisation überkompensiert wurde. An einigen dieser Proben wurden ebenfalls Transportmessungen durchgeführt. Bei beiden Proben wurde für alle Temperaturen n-Typ Leitung erkannt.

In Abb. 4.11 sind die temperaturabhängigen Verläufe der Ladungsträgerkonzentration und der Leitfähigkeit einer Haltepunkt- und einer Rapidprobe dargestellt. Fits an die Messung

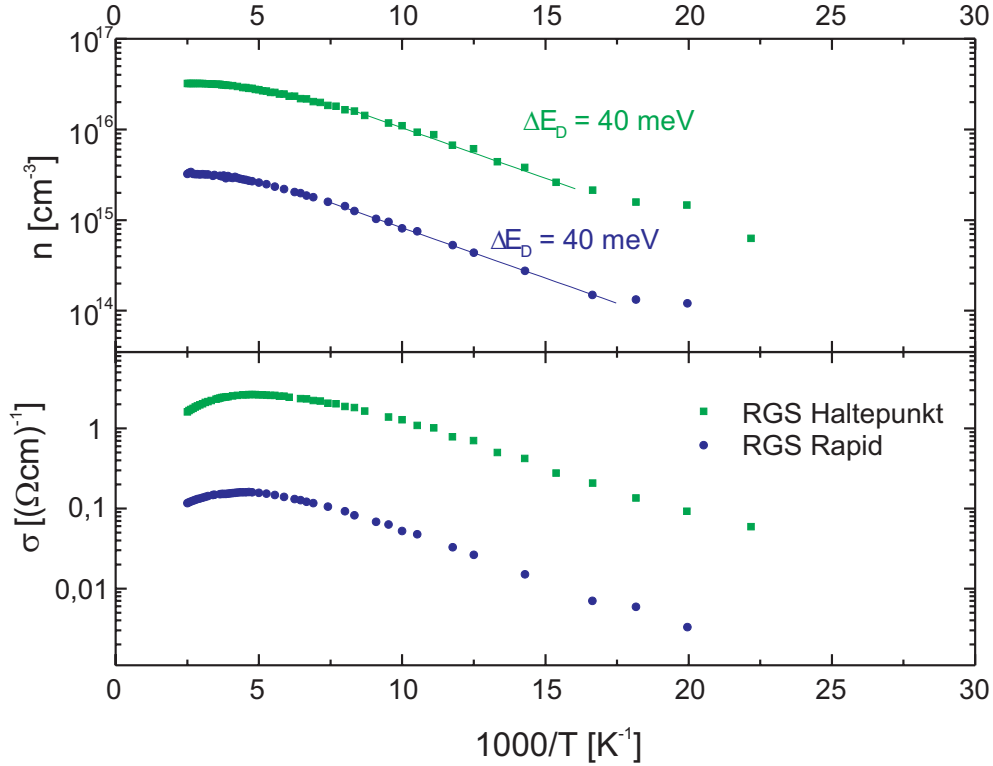


Abbildung 4.11: Temperaturabhängige Messungen der Ladungsträgerkonzentration und der Leitfähigkeit von n-Typ RGS-Haltepunkt- und Rapidmaterial (6312/7 und 6348/4). Die ursprünglich Bor-dotierten Proben wurden mit Phosphor überkompensiert, daher schwanken die erreichten n-Konzentrationen relativ stark.

der Ladungsträgerkonzentration⁶ sind ebenfalls eingezeichnet und stimmen wiederum sehr gut mit dem Literaturwert von 44 meV für das Donator-Niveau von Phosphor in Silizium [134] überein. Die dazugehörigen Hall-Beweglichkeiten sind in Abb. 4.12 präsentiert. Im Unterschied zu p-Typ Material (Abb. 4.7) ist hier kein Minimum in der Beweglichkeit zu erkennen. Dies stimmt mit der Annahme eines akzeptorartigen Trapniveaus an Korngrenzen überein. Die Werte von μ_H sind im n-Typ Material bei Raumtemperatur mit 295 cm²/Vs (Rapidmaterial) und 440 cm²/Vs (Haltepunktmaterial) in etwa dreimal so hoch wie die Werte im p-Typ RGS-Silizium (100 bzw. 158 cm²/Vs), was ungefähr den Angaben in der Literatur entspricht [138]. Allerdings sind die Werte nicht direkt vergleichbar, da im n-Typ Material andere effektive und absolute Dotierungen als im p-Typ Material vorliegen. Auch im untersuchten n-Typ RGS-Material, das durch Überkompensation der Bor-Dotierung erhalten wurde, liegt aber der Absolutwert der Beweglichkeiten um einen Faktor 3–4 unter den Werten, die in der Literatur für monokristallines n-Typ Silizium gleicher Dotierung angegeben werden [138].

Erste Resultate an nominell undotiertem RGS-Silizium, das n-Typ Leitung aufweist, geben Hinweise darauf, daß hier höhere Hall-Beweglichkeiten vorliegen. Möglicherweise spielt also die Bor-Dotierung eine Rolle in dem Mechanismus, der die gemessenen Hall-Beweglichkeiten im Vergleich zu monokristallinem Material deutlich herabsetzt.

⁶Statt ΔE_A gilt im Exponenten von Gleichung 4.6 ΔE_D .

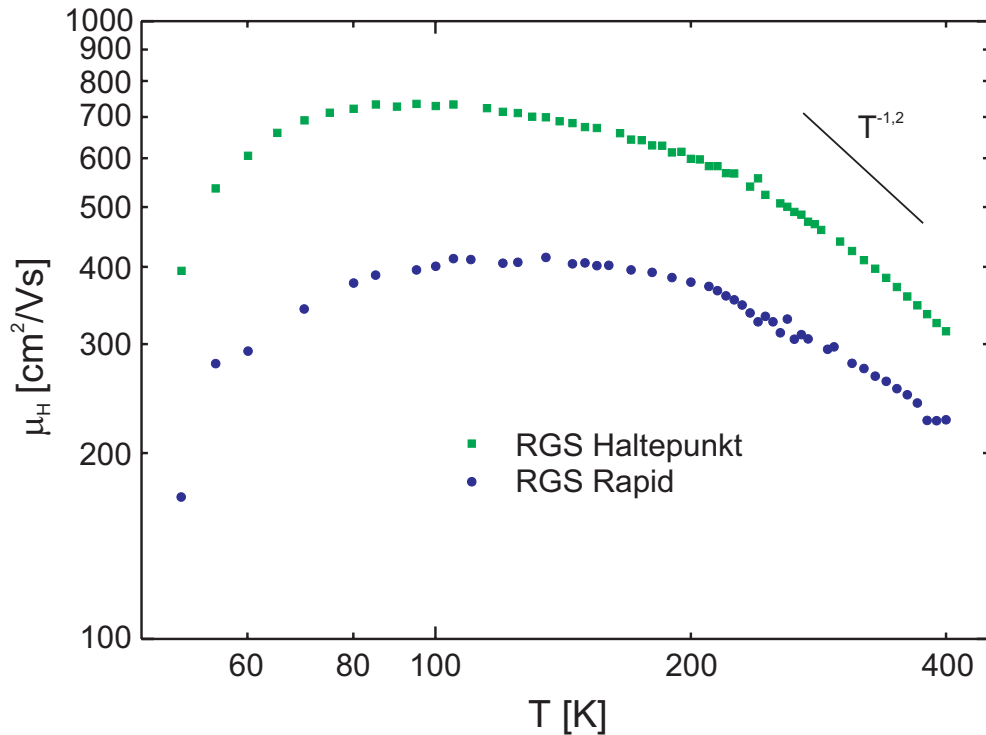


Abbildung 4.12: Temperaturabhängige Messungen der Hall-Beweglichkeiten an n-Typ RGS-Silizium. Im Gegensatz zu p-Typ Material ist im untersuchten Temperaturbereich kein Minimum in der Beweglichkeit zu erkennen, was in Übereinstimmung mit der Annahme eines akzeptorartigen Trapniveaus an Korngrenzen ist.

4.2.5 Zusammenfassung der Transportmessungen

Die temperaturabhängigen Transportmessungen an p-leitendem RGS-Silizium ergeben ein im Vergleich zu Literaturwerten von monokristallinem Silizium anomales Verhalten. In der Hall-Beweglichkeit beobachtet man ein deutlich ausgeprägtes Minimum im Temperaturbereich zwischen 100–200 K, das auch bereits bei anderen kleinkristallinen Silizium-Materialien entdeckt wurde. Das in [103] entwickelte Modell erklärt das Auftreten dieses Minimums mit der Annahme von akzeptorartigen Niveaus, die an den Korngrenzen lokalisiert sind. Dort wird auch nachgewiesen, daß ein donatorartiges Niveau in p-Typ Silizium zu keinem Minimum führt.

Eine MIRHP-Passivierung bei 375 °C (1 h) führt im p-Typ RGS-Silizium zu einem vollständigen Verschwinden des Minimums und einer Angleichung des Verlaufs der Hall-Beweglichkeit an eine monokristalline Referenz. Dies kann mit der Passivierung der Trapniveaus durch Wasserstoff erklärt werden, dessen passivierende Eigenschaften bei der Absättigung von energiereichen Bindungen („Dangling Bonds“) in Silizium bekannt sind. Durch die geringere Diffusivität von Wasserstoff im Rapidmaterial werden die Traps erst durch eine Passivierung bei höherer Temperatur und längerer Dauer (425 °C, 210 min) abgesättigt.

Messungen in n-Typ RGS-Silizium ergaben im untersuchten Temperaturintervall kein Minimum der Hall-Beweglichkeiten, was im Einklang mit der in [103] entwickelten Theorie steht.

Die Werte der Hall-Beweglichkeiten der Majoritätsladungsträger sind sowohl im p- als

auch im n-Typ⁷ RGS-Silizium bei Raumtemperatur um etwa einen Faktor drei geringer als in monokristallinem Silizium vergleichbarer Dotierung. Erste Resultate an undotiertem RGS-Silizium, das n-Leitung aufweist, lassen höhere Beweglichkeiten vermuten, so daß eventuell die Bor-Dotierung eine Reduzierung der Beweglichkeit in RGS-Silizium bewirkt. Durch die um etwa den Faktor drei geringere Beweglichkeit der Majoritätsladungsträger sinkt auch der Wert der Diffusionskonstante D der Majoritäten in RGS-Silizium gemäß

$$D = \frac{\mu_D k_B T}{e} \quad (4.17)$$

mit der Elementarladung e und der Driftbeweglichkeit μ_D , die sich ähnlich wie die Hall-Beweglichkeit verhält.

4.3 Diffusionslängen in RGS-Silizium

In diesem Abschnitt soll die Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger L_{diff} in RGS-Silizium untersucht werden. Dazu wird die SPV-Methode (Surface Photovoltage) benützt, die bereits in Kapitel 2.1 kurz vorgestellt wurde. Nach einer Beschreibung der Meßmethode sollen die Auswirkungen von Getterungen, MIRHP-Passivierung und Hochtemperaturschritten auf L_{diff} untersucht werden.

4.3.1 SPV-Messung von RGS-Silizium

Zur Bestimmung von L_{diff} mittels SPV-Messung müssen nach Gleichung 2.2 die Eindringtiefen $\alpha(\lambda)^{-1}$ des untersuchten Materials bekannt sein. In der Literatur finden sich für unterschiedliche Arten von Silizium (mono- und multikristallin, verspannt oder relaxiert) teilweise deutlich voneinander abweichende Werte [138,139]. Da mit RGS-Silizium ein Material vorliegt, das sowohl kleinkristallin als auch defektreich ist und verspannt sein kann, wurden zunächst bei den für die SPV-Messung verwendeten Wellenlängen die Eindringtiefen in RGS-Silizium bestimmt. Dazu wurde an der auf ca. 100 μm gedünnten Probe aus Reflexions- und Transmissionsmessungen sowie der Probendicke $\alpha(\lambda)$ bestimmt [76,78]. In Tab. 4.1 sind die so erhaltenen $\alpha(\lambda)^{-1}$ -Werte den ansonsten standardmäßig benutzten Werten [138] gegenübergestellt. Man erkennt, daß in RGS-Silizium im Vergleich

Wellenlänge [nm]	α^{-1} [μm] multi-Silizium	α^{-1} [μm] RGS
850	18,7	25,1
900	32,5	37,2
930	47,9	54,4
960	74,6	86,2
980	105	122
990	126	147
1000	156	182
1010	196	227

Tabelle 4.1: Bestimmte Eindringtiefen $\alpha^{-1}(\lambda)$ in RGS-Silizium im Vergleich zu Literaturwerten für multikristallines Silizium [138].

⁷Erhalten durch Überkompensation der Bor-Dotierung durch Phosphor.

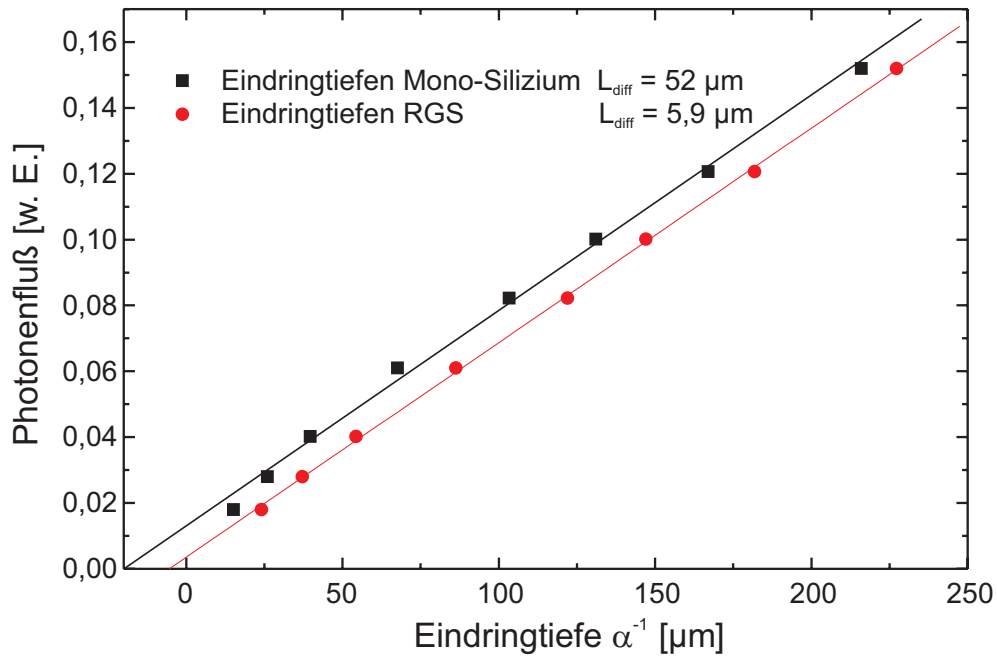


Abbildung 4.13: SPV-Messung eines RGS-Wafers (6356/4) mit Standardwerten für monokristallines Silizium (schwarz) und selbst bestimmten RGS-Werten (rot) für die Eindringtiefe α^{-1} . Letztere liefern den besseren Fit an die Meßpunkte und ermöglichen eine genauere Auswertung.

zu den Literaturwerten von multikristallinem Silizium größere Eindringtiefen vorliegen. Der Grund dafür ist bislang unbekannt, es konnte jedoch nachgewiesen werden, daß sich mit den so bestimmten Werten verlässlichere Meßergebnisse produzieren lassen.

In Abb. 4.13 ist das Meßergebnis für einen RGS-Wafer gezeigt, bei dem die Standardwerte für monokristallines Silizium und die an RGS-Silizium bestimmten $\alpha(\lambda)^{-1}$ -Werte verwendet wurden. Beim Gebrauch von Literaturwerten waren nur sehr ungenaue Geradenfits und damit keine Bestimmungen von L_{diff} möglich. Teilweise lieferten diese sogar unphysikalische negative Werte, was unter Verwendung der RGS-Daten nicht der Fall war. Ein großer Nachteil bei der Bestimmung von L_{diff} mit der zur Verfügung stehenden SPV-Anlage liegt darin, daß es sich um keine ortsaufgelöste Messung handelt. Dies stellt gerade für multikristalline Proben ein großes Problem dar. Für RGS mit einer Korngröße < 1 mm findet bei einem Durchmesser des Beleuchtungsflecks von 5 mm auf diesem Material aber bereits wieder eine Mittelung über viele Körner hinweg statt. Sollten sich die Diffusionslängen also nur von Korn zu Korn statistisch verändern, mißt man bereits einen Mittelwert. Liegen allerdings großflächigere Schwankungen unabhängig von der Kristallitgröße im Wafer vor, so kann das Ergebnis erheblich verfälscht werden. Daher wurde stets versucht, mindestens zwei Bereiche pro Wafer zu vermessen. Nach diesen Vorarbeiten konnten auf RGS-Silizium Untersuchungen zur Bestimmung von L_{diff} vorgenommen werden.

4.3.2 P-Gettern und MIRHP an RGS-Silizium

Zur Wirkung des P-Getterns wurde eine Untersuchung auf RGS-Rapidmaterial durchgeführt. Hier besteht das Problem, daß keine benachbarten Scheiben wie in den bisher in Kapitel 2 vorgestellten Untersuchungen vorliegen. Studien zum Al-Gettern ergaben, daß selbst RGS-Wafer aus einem einzigen Gießversuch von unterschiedlicher Qualität sind.

Die Schwankungen auf den einzelnen Wafern waren hier deutlich größer als die zu messenden Gettereffekte. Daher kann bei den folgenden Meßreihen immer nur RGS-Material miteinander verglichen werden, das vom gleichen Wafer stammt. Eine ähnliche Untersuchung wurde bereits in Kapitel 2.3.2 auf Eurosil-Material vorgestellt. Es wurden sechs $2,5 \times 5 \text{ cm}^2$ große Probenstücke eines Wafers (6335/2) dafür verwendet. Die Einzelschritte waren:

Planarisieren
 Defektätzen ($20 \text{ }\mu\text{m}/\text{Seite}$)
 IMEC-Reinigung
 POCl_3 -Diffusion
 Abätzen der n-Schicht ($20 \text{ }\mu\text{m}/\text{Seite}$)
 SPV-Messung von L_{diff}

Anschließend wurden die Proben H-passiviert (3 h, $350 \text{ }^\circ\text{C}$ MIRHP) und wieder vermessen. Die erzielten Ergebnisse enthält Abb. 4.14.

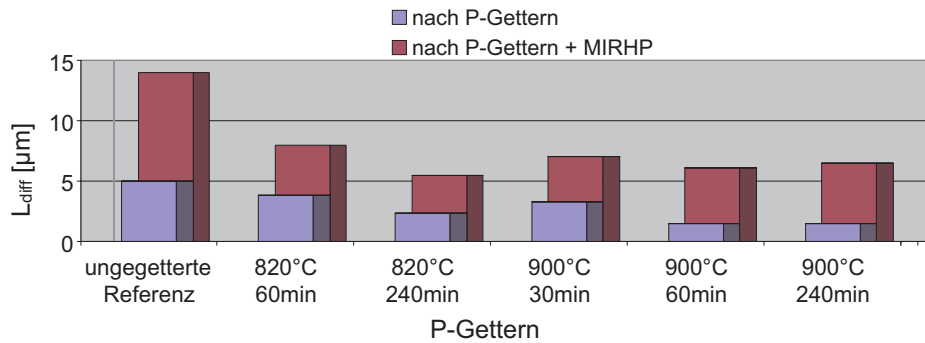


Abbildung 4.14: Diffusionslängen von P-gegetterten RGS-Proben (6335/2) aus Rapidmaterial vor und nach MIRHP-Passivierung (SPV-Messung). Während die P-Getterung zu keiner Steigerung führt, wächst L_{diff} nach der H-Passivierung für alle Proben.

P-Gettern

Wie man erkennt, führt der P-Getterschritt zu keiner Verbesserung von L_{diff} . Es ist im Gegenteil zu beobachten, daß sowohl höhere Gettertemperaturen als auch eine längere Dauer des P-Getterschritts zu geringeren Werten von L_{diff} führen.

Da eine Kontamination des Ofens ausgeschlossen werden kann, läßt dies zwei Vermutungen zu. Zum einen können Verunreinigungen im defektreichen RGS-Material nicht durch die Probe zum Getterort (nahe der Oberfläche) diffundieren, sondern werden bereits intern an anderen Defekten gegettert. Mögliche interne Getterorte sind Versetzungen, Korngrenzen oder andere ausgedehnte Defekte, die mit weiteren Fremdatomen dekoriert sein können, wie auch in [140] gezeigt wird. Außerdem scheint die Getterwirkung mit steigendem Gehalt an interstitiellem Sauerstoff in Silizium stark nachzulassen, wie bei den Al-Getteruntersuchungen in Kapitel 2.2.2 deutlich wurde. Dies wird mit einem internen Gettereffekt von Sauerstoff erklärt [88]⁸.

⁸ $[\text{O}_i]$ in RGS-Rapidmaterial beträgt ca. $3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$!

Andererseits können sich in RGS-Rapidmaterial im Temperaturbereich zwischen 600–900 °C Neue Donatoren bilden (Kapitel 3.3), die im vorliegenden Falle sicherlich für eine Verringerung von L_{diff} mitverantwortlich sind. Bei den verwendeten Temperaturrampen wird dieser Temperaturbereich bei allen untersuchten Gettertemperaturen durchfahren. Die Bildung der Neuen Donatoren in RGS-Rapidmaterial wird noch im folgenden Kapitel bei der Herstellung von RGS-Solarzellen näher untersucht werden.

MIRHP-Passivierung

Die anschließend an den Proben durchgeführte MIRHP-Passivierung (350 °C, 3 h) führt dagegen durchweg zu einer Verbesserung von L_{diff} . Allerdings ist die Verbesserung bei der ungegetterten Referenzprobe mit Abstand am stärksten ausgeprägt. Das bedeutet, daß entweder durch den P-Getterschritt die Diffusion von Wasserstoff im RGS-Rapidmaterial verlangsamt wird, und somit der Wasserstoff nicht so tief eindringen kann, oder daß Defekte nach dem P-Getterschritt eventuell durch Dekoration schlechter passivierbar sind. Welcher der beiden Mechanismen im RGS-Rapidmaterial vorliegt, kann mit dieser Untersuchung allerdings nicht aufgeklärt werden.

4.3.3 Hochtemperaturbehandlung

Es ist bekannt, daß ein Ausheilschritt bei hohen Temperaturen die Defektdichten in Gebieten mit hoher Versetzungsdichte herabsetzen kann [29]. Dies wurde bereits in RGS-Material in Kapitel 4.1.2 sichtbar. Hier soll nun die Auswirkung verschiedener Ausheilschritte auf die Diffusionslänge untersucht werden. Dazu wurde an RGS-Proben aus Rapid- und Haltepunktmaterial vor und nach drei verschiedenen Hochtemperaturschritten L_{diff} bestimmt. Dabei betrug die Temperatur jeweils 1000 °C, und der Ausheilschritt wurde sowohl unter Ar/H₂-Atmosphäre (2 h und 5 h) als auch unter N₂-Atmosphäre durchgeführt.

In Abb. 4.15 sind die SPV-Ergebnisse zu sehen. Wie man erkennt, führt die Behandlung unter Ar/H₂-Atmosphäre zu deutlichen Steigerungen der Diffusionslänge. Dabei sind im Rahmen dieser Untersuchung keine Unterschiede zwischen einer Dauer von 2 oder 5 h erkennbar. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen von Kapitel 4.1.2, in dem eine drastische Reduktion der Versetzungsdichte nach dem gleichen Ausheilschritt beobachtet wurde.

Unter N₂-Atmosphäre sind die Verbesserungen für das RGS-Rapidmaterial sehr viel schwächer, teilweise ist sogar eine Abnahme von L_{diff} zu beobachten. Dies kann mit der Bildung von Neuen Donatoren und anderen Sauerstoffclustern während der Heizphase auf die Ausheiltemperatur von 1000 °C erklärt werden. Die Versetzungsdichte geht zwar zurück (Kapitel 4.1.2), die neu entstandenen Defekte sorgen aber dafür, daß L_{diff} nicht so stark ansteigt. Für die Haltepunktprobe ist auch unter N₂-Atmosphäre eine deutliche Steigerung sichtbar, da der Sauerstoff hier bereits zum Großteil in Präzipitaten vorliegt. Allerdings durchlaufen die Rapidproben auch bei den Schritten unter Ar/H₂ den Temperaturbereich, in dem sich Neue Donatoren bilden können. Die Ar/H₂-Atmosphäre könnte aber die neu gebildeten Defekte passivieren, die nachweislich H-passivierbar sind [117].

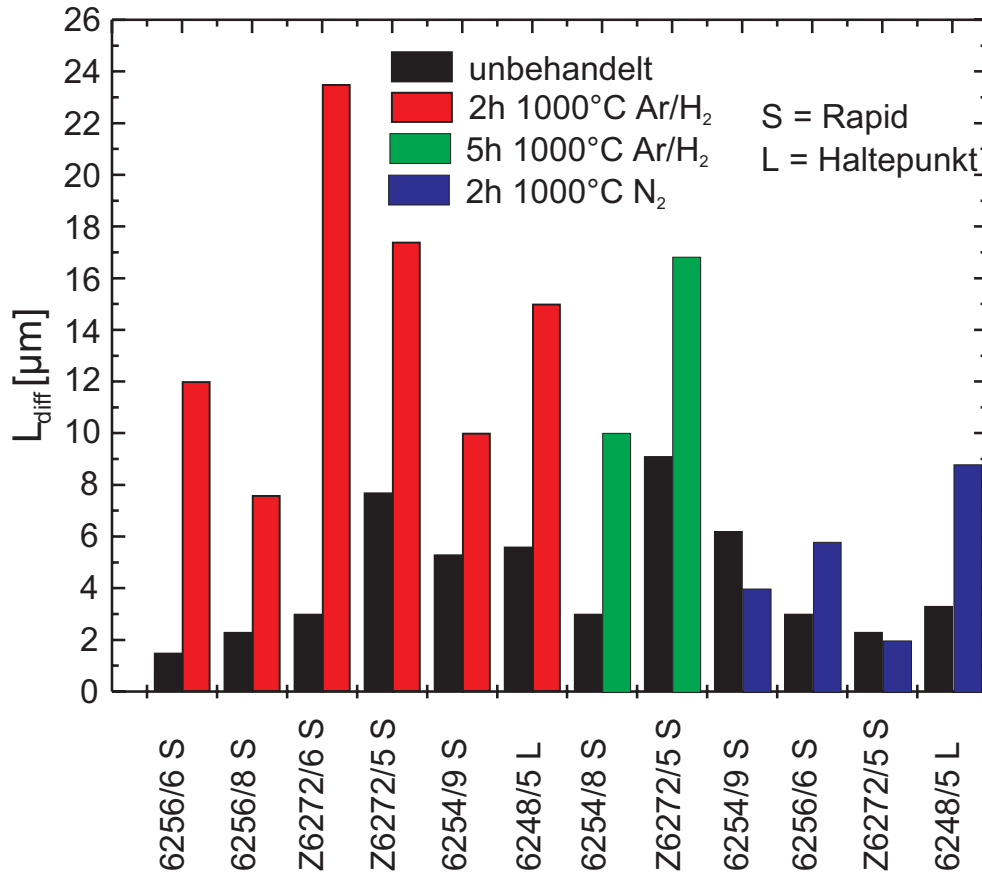


Abbildung 4.15: Änderung der Diffusionslänge in RGS-Rapid- und Haltepunktmaterial nach verschiedenen Hochtemperaturschritten. Angegeben ist jeweils die RGS-Wafernummer. Deutliche Steigerungen sind vor allem unter Ar/H₂-Atmosphäre sichtbar.

4.4 Bestimmung der Lebensdauer

4.4.1 Vorbemerkungen

Für die Untersuchung der Lebensdauern in RGS-Silizium stand seit Juli 1998 ein neues kommerzielles Gerät der Firma Amecon zur Verfügung. Dabei handelt es sich um eine Sonderanfertigung, die in der Lage ist, gerade auch kurze Lebensdauern zu bestimmen, wie sie in RGS-Material zu erwarten sind. Eine genaue Beschreibung des Geräts und seiner Besonderheiten sowie der Theorie findet sich in [102].

Das Meßprinzip wurde bereits in Kapitel 2.1 beschrieben. Daher soll hier nur auf die Besonderheiten für die Messung von RGS-Silizium eingegangen werden. Der große Vorteil bei der Bestimmung der Lebensdauern im Vergleich zu den SPV-Messungen in Kapitel 4.3 ist die Möglichkeit, die Meßgrößen orts aufgelöst zu bestimmen. Gerade für multikristallines Silizium mit unterschiedlicher Qualität der einzelnen Kristallite im allgemeinen und inhomogenem sowie defektreichem Material wie RGS-Silizium im besonderen ist damit ein enormer Informationsgewinn verbunden. Allerdings gibt es auch einige Punkte zu beachten, falls tatsächlich die Lebensdauern der Minoritätsladungsträger im Kristallvolumen bestimmt werden sollen. Auf diese Punkte soll nun eingegangen werden.

Niedriginjektion

Ein korrekter Meßwert für die Lebensdauern der Minoritätsladungsträger unter den späteren Arbeitsbedingungen der Solarzelle kann nur erhalten werden, wenn die Messung in Niedriginjektion durchgeführt wird. Das setzt voraus, daß die Intensität des Laserpulses variiert und das Signal bei genügend geringer Intensität auch noch verarbeitet werden kann. Dies erfordert wiederum einen Kompromiß zwischen erreichbarer Auflösung (Laserfleckgröße) und Signal/Rausch-Verhältnis bei der Messung. Es hat sich gezeigt, daß bei der benützten Wellenlänge von 904 nm mit einer Fleckgröße <1 mm bei fast allen gemessenen Proben ($\rho \approx 1 \Omega\text{cm}$) der Bereich der Niedriginjektion erreicht werden kann. Untersuchungen an multikristallinen Wafern haben ergeben, daß die Anregungsintensität, bei der Niedriginjektionsbedingungen vorliegen, in einzelnen Kristalliten desselben Wafers stark schwanken kann. Dabei ist der Übergang zur Hochinjektion in „schlechten“ Kristalliten zu höheren Intensitäten hin verschoben⁹. Somit ist es möglich, daß in einer Probe bei einer gewählten Laserintensität in verschiedenen Bereichen unterschiedliche Injektionsbedingungen vorliegen. Eine genauere Untersuchung dieses Effekts ist in [102] beschrieben. Dies ist gerade bei der Interpretation von Meßdaten für multikristalline oder inhomogene Materialien zu berücksichtigen.

Um zuverlässige Werte zu erhalten, wurden alle Messungen bei mehreren Intensitäten aufgenommen. Dabei ist mit geringerer Intensität eine Abnahme der Lebensdauern zu beobachten. Bei zu geringen Intensitäten kann die Auswertungssoftware allerdings keinen korrekten Wert mehr bestimmen¹⁰, und die ausgegebenen (unphysikalischen) Lebensdauern steigen wieder an. Der genaueste Wert, der bestimmt werden kann, ist dann die niedrigste gemessene Lebensdauer.

Biaslicht

Die Verwendung eines weißen Biaslichts bei der Messung der Lebensdauern von Minoritätsladungsträgern in RGS-Silizium ist im wesentlichen aus zwei Gründen zu empfehlen.

- Es wird dabei für realistische Arbeitsbedingungen gesorgt, die später auch in der Solarzelle vorliegen. Der Laserpuls ist nun nur noch als eine geringe Störung ($<10\%$) der durch das Biaslicht generierten Überschußladungsträger anzusehen, und die Injektionsabhängigkeit der Lebensdauer wird in Niedriginjektion durch das Biaslicht allein bestimmt [141].
- Bei der Verwendung eines Biaslichts werden langlebige Trapzustände abgesättigt. Dadurch vereinfacht sich die Auswertung der aufgenommenen Transienten, und die Genauigkeit bei der Bestimmung der Lebensdauer steigt [90].

Tests haben ergeben, daß eine Biaslichtintensität von 100–340 mW/cm² (entsprechend 30–100% Biaslichtstärke) zu den besten Ergebnissen bei RGS-Silizium führen. Daher sind auch alle präsentierten Messungen mit einer Biaslichtstärke von 100% durchgeführt worden. Näheres über die Wirkungsweise des Biaslichts findet sich in [141].

⁹Eine mögliche Erklärung ist das Vorhandensein von geladenen Störstellen, die für eine höhere effektive Dotierung sorgen.

¹⁰Durch das zu geringe Signal/Rausch-Verhältnis.

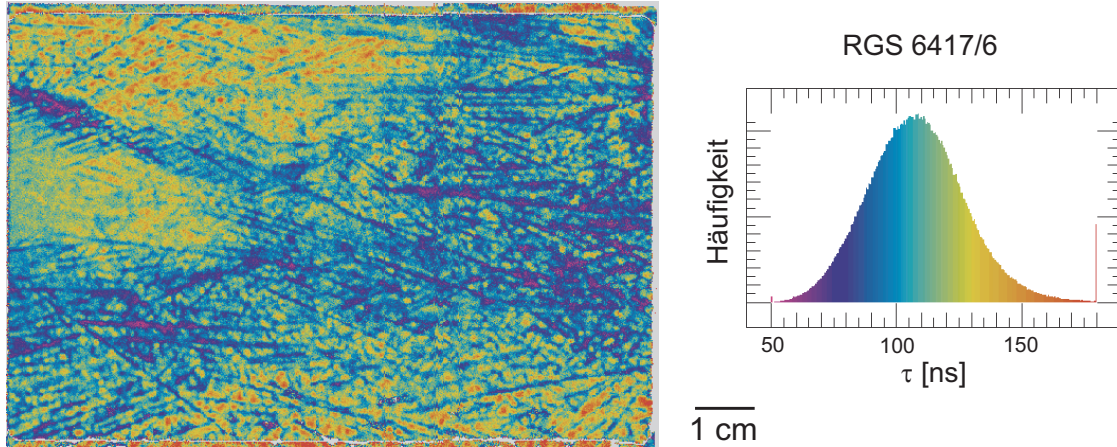


Abbildung 4.16: Effektive Lebensdauern der Minoritätsladungsträger einer RGS-Probe. Die Messung erfolgte mit unpassivierter Oberfläche nach einem Defektätzschritt ($S \approx 10^5$ cm/s) bei einer Intensität von $489 \cdot 10^{12}$ Photonen/(cm²·Puls) mit Biaslicht. Erkennbar sind Verläufe, die mit der Topographie der Kornstruktur in Verbindung gebracht werden können.

4.4.2 Messungen mit unpassivierter Oberfläche

Nach [142] setzt sich die gemessene effektive Lebensdauer der Minoritätsladungsträger τ_{eff} in guter Näherung aus dem Lebensdauerwert im Kristallvolumen τ_b und einem Term τ_s zusammen, in den die Rekombination von Ladungsträgern an der Oberfläche eingeht

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_b} + \frac{1}{\tau_s} \quad (4.18)$$

mit

$$\tau_s = \frac{d}{2S} + \frac{d^2}{\pi^2 D_n}, \quad (4.19)$$

wobei d die Waferdicke, S die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit und D_n die Diffusionskonstante der Minoritätsladungsträger ist¹¹. Bei einem Wert von $S \approx 10^5$ cm/s für Oberflächen, die mit einer CP6-Lösung (Kapitel 1.1.1) geätzt wurden [142], einer typischen Waferdicke von $300 \mu\text{m}$ sowie einem Wert von D_n für Elektronen in RGS-Silizium¹² von $10 \text{ cm}^2/\text{s}$ erkennt man, daß für τ_s in guter Näherung ein Wert von $9 \mu\text{s}$ nahezu unabhängig von S erhalten wird. Daraus sollte folgen, daß bei geringen Lebensdauern der Meßwert τ_{eff} mit τ_b gleichgesetzt werden kann. Ohne Oberflächenpassivierung beträgt der mit dieser Näherung gemachte Fehler für $\tau_b = 0,8 \mu\text{s}$ 10%, für $\tau_b = 0,1 \mu\text{s}$ nur noch 1%.

Abb. 4.16 läßt die Verteilung der Lebensdauern auf einem RGS-Wafer erkennen. Zunächst erkennt man, daß die Werte für τ_{eff} mit ca. 100 ns sehr niedrig sind. Für die Diffusionslänge L_{diff} der Minoritäten nach Gleichung 2.5 bedeutet dies Werte $< 10 \mu\text{m}$. Außerdem erkennt man Strukturen, die dem Verlauf der Korngrenzen (Dendrite) auf der Waferoberfläche entsprechen, die nach dem Defektätzschritt sichtbar sind. Dies belegt, daß

¹¹Vergleiche auch mit Gleichung 2.4a und 2.4b.

¹²Eine kurze qualitative Abschätzung mit den Ergebnissen aus Kapitel 4.2.2 liefert dieses Ergebnis, wenn man davon ausgeht, daß die Beweglichkeit der Minoritäten ebenso wie die der dort gemessenen Majoritäten um etwa einen Faktor 3 gegenüber den Literaturwerten in monokristallinem Silizium bei der gegebenen Dotierkonzentration erniedrigt ist. Dies ist der Fall, wenn gleiche Streumechanismen für beide Arten von Ladungsträgern vorliegen.

wie bei anderen multikristallinen Silizium-Arten die Lebensdauer in einzelnen Bereichen (Kristalliten?) schwanken kann. Ob es sich dabei wirklich um einzelne Körner handelt, kann mit der Auflösung des Meßflecks (ca. 1 mm^2) und dem Vorschub von $0,1 \text{ mm}$ jedoch nicht bestimmt werden.

Das Vorhandensein einer sehr kurzen Lebensdauer hat auch den Effekt, daß schon während des Laserpulses (160 ns) bereits generierte Überschlußladungsträger rekombinieren. Dadurch befinden sich Bereiche mit geringer Lebensdauer auch bei relativ hoher Laserintensität¹³ zum Zeitpunkt der Messung der Transiente bereits wieder in Niedriginjektion.

Lebensdauern innerhalb eines RGS-Gießversuchs

In der Laborapparatur werden in einem Versuch etwa acht RGS-Wafer gegossen (Kapitel 3.2). Zum Test der Homogenität nicht nur auf einem Wafer, sondern auch innerhalb eines Gießversuchs, wurde für zwei Prozesse die mittlere Lebensdauer aller Wafer bestimmt. Als Vergleichswert wurde bei verschiedenen Laserintensitäten jeweils der Wert mit der größten Häufigkeit im Histogramm gewählt. Mit dieser Methode wird das Problem umgangen, daß lokal in einem Wafer verschiedene Injektionsniveaus vorliegen. „Gute“ Bereiche, die schon bei geringeren Intensitäten in den Bereich der Hochinjektion gelangen, verschieben die rechte Flanke im Histogramm also nach rechts zu höheren τ_{eff} -Werten hin, während die linke Flanke eher von „schlechten“ Bereichen stammt, die sich noch in der Niedriginjektion befinden. Dieser Teil bleibt unter Niedriginjektionsbedingungen ortsfest, so daß auch der Wert der größten Häufigkeit im Histogramm sich nicht so stark verschiebt. Außerdem können so Fehlmessungen aufgrund einer zu geringen Intensität, die durch einen falschen Fit an die Transiente generell eine zu hohe Lebensdauer liefern, besser statistisch ausgeglichen werden.

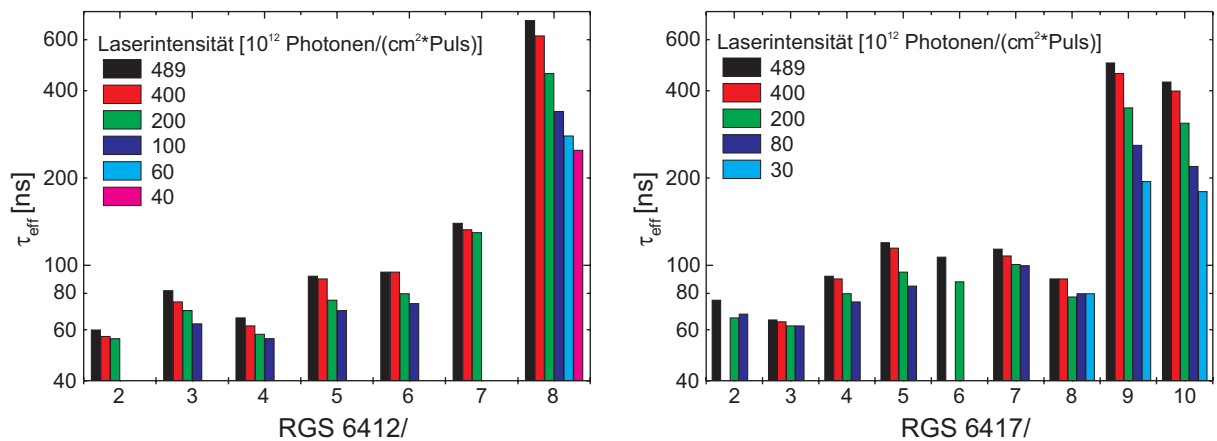


Abbildung 4.17: Mittlere Lebensdauern der RGS-Wafer vom Gießversuch 6412 (links) und 6417 (rechts) bei unterschiedlichen Laserintensitäten. Die gemessenen Lebensdauern sinken mit geringerer Intensität in den Bereich der Niedriginjektion, wo ein realistischer Lebensdauerwert erreicht wird. Bei beiden Versuchen ist tendenziell eine Zunahme der Lebensdauern mit steigender Wafernummer zu erkennen.

Abb. 4.17 veranschaulicht den Verlauf der mittleren Lebensdauer der Wafer innerhalb eines RGS-Gießversuchs. Bei beiden Versuchen ist eine tendenzielle Steigerung der Lebensdauer mit zunehmender Wafernummer zu erkennen. Die τ_{eff} -Werte sind für niedrige Wafernummern sehr gering (teilweise unter 60 ns) und liegen nahe der Meßgrenze des

¹³Im Vergleich zu anderen Silizium-Arten gleicher Dotierung.

Geräts. Besonders auffällig ist der starke Anstieg zwischen Wafer 6412/7 und 6412/8 sowie zwischen 6417/8 und 6417/9. Ob dieses Verhalten auch in prozessierten Solarzellen wiederzufinden ist¹⁴, wird in Kapitel 5 untersucht.

Die beobachteten Schwankungen lassen sich mit der Geometrie der diskontinuierlichen Versuchsanlage (Abb. 3.3) erklären, bei der die Wafer nach der Kristallisation während der Nachtemperung je nach Standort leicht unterschiedlichen Temperaturen ausgesetzt sind. Diese Unterschiede können ein verändertes Ausclustern von Sauerstoff bewirken, und somit die Lebensdauer beeinflussen. In einem kontinuierlichen Prozeß sollten diese Schwankungen nicht mehr so stark auftreten, da dort homogenere Bedingungen vorliegen müßten.

4.4.3 Messungen mit passivierter Oberfläche

In diesem Abschnitt soll der Einfluß unterschiedlicher Oberflächenpassivierungen auf die gemessenen Lebensdauern in RGS-Silizium untersucht werden. Ausgehend von einer nach dem in Kapitel 1.1 beschriebenen Standardprozeß einschließlich MIRHP-Passivierung hergestellten RGS-Solarzelle wurde dazu folgende Prozedur angewandt:

MW-PCD-Messung
 Entfernen des Front- und Rückkontaktes in HCl und Königswasser¹⁵
 MW-PCD-Messung
 Entfernen des thermischen Oxids in HF
 MW-PCD-Messung
 Entfernen des p/n-Übergangs mit CP6 (5 μm)
 MW-PCD-Messung

Gemessen wurde jeweils mit unterschiedlichen Laserintensitäten. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abb. 4.18 zusammengefaßt. Aufgetragen ist hier wieder der Wert mit der größten Häufigkeit. Bei allen Messungen ist mit steigender Laserintensität der Übergang in die Hochinjektion zu erkennen. Die Messungen der metallisierten Zelle wurden durch das Metall (Aluminium auf der Rückseite) stark gestört, so daß nur Messungen bei höheren Intensitäten möglich waren. Die Lebensdauern sind durch die Rekombination der Ladungsträger am Metall/Halbleiter-Übergang begrenzt. Nach dem Entfernen der Metallisierung wirkt auf der Vorderseite der Zelle sowohl der p/n-Übergang als auch das thermische Oxid¹⁶ als Passivierung, und die gemessenen τ_{eff} -Werte steigen an. Der Einfluß der unpassivierten¹⁷ Rückseite sollte bei den gemessenen kurzen Lebensdauern und einer Eindringtiefe von 30–35 μm zu vernachlässigen sein. Nach Entfernen des Oxids wird die Vorderseite nur noch durch den p/n-Übergang passiviert, daher sinken die gemessenen Werte für τ_{eff} . Wird durch einen Ätzschritt auch noch der p/n-Übergang entfernt, wird die Lebensdauer durch die Rekombination an der unpassivierten Oberfläche mit $S = 10^5 \text{ cm/s}$ erniedrigt. Der jetzt gemessene Wert von 180 ns für τ_{eff} liegt deutlich über dem des Ausgangswafers (6417/3), der in Abb. 4.17 zu 65 ns bestimmt wurde. Durch

¹⁴Hauptsächlich sollte sich eine höhere Lebensdauer in dieser Größenordnung durch einen höheren Wert von J_{sc} äußern.

¹⁵HCl(37%)-HNO₃(65%) im Volumenverhältnis 3:1.

¹⁶Unter dem ehemaligen Frontgrid befindet sich kein thermisches Oxid mehr.

¹⁷Auf der Rückseite befindet sich allerdings noch das Al-BSF. Dieses passiviert mit $S_{eff} \approx 4000 \text{ cm/s}$ aber weniger gut als das thermische Oxid mit $S_{eff} < 300 \text{ cm/s}$ [12].

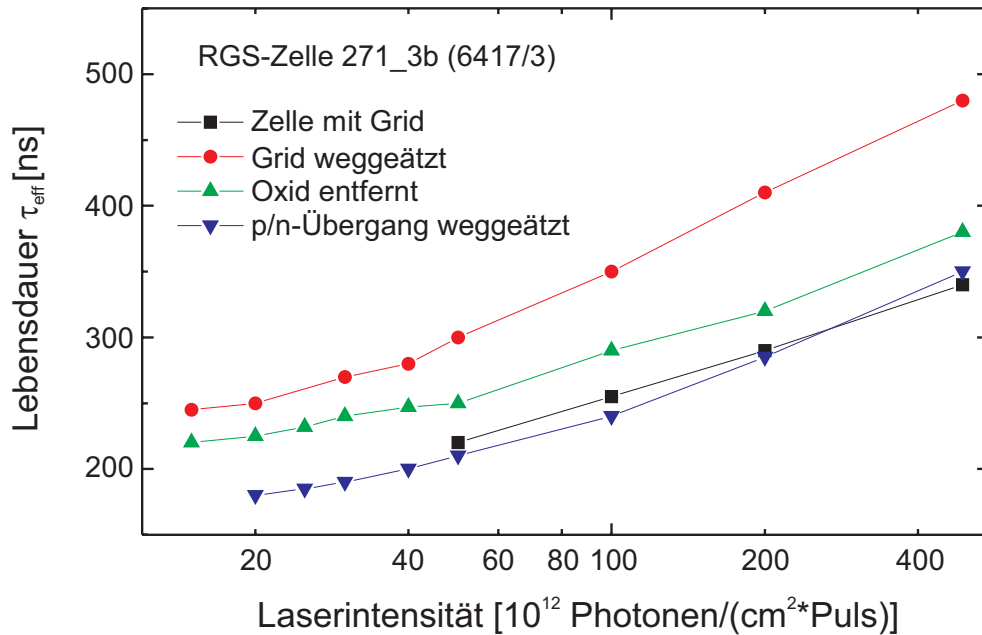


Abbildung 4.18: Einfluß der Oberflächenpassivierung auf die Messung der Lebensdauer von RGS-Silizium. Ausgehend von einer metallisierten RGS-Solarzelle wurde die Metallisierung, das thermische Oxid und schließlich der p/n-Übergang entfernt.

den Solarzellenprozeß und die anschließende MIRHP-Passivierung konnte die Lebensdauer also gesteigert werden. Der Vergleich von Messungen mit Metallisierung (Zelle mit Grid) und mit unpassivierter Oberfläche (p/n-Übergang weggeätzt) zeigt, daß bei einer Messung mit Metallisierung die Passivierung der Oberfläche durch die Rekombination der Ladungsträger am Metall/Halbleiter-Übergang bestimmt wird. Im vorliegenden Fall geht dabei die Passivierung durch das thermische Oxid und den p/n-Übergang fast völlig verloren.

Auffällig ist, daß die Unterschiede in τ_{eff} mit und ohne Oberflächenpassivierung deutlich höher sind, als sie es nach der Theorie sein sollten, die in Kapitel 4.4.2 vorgestellt wurde. Ein Grund dafür besteht darin, daß die dort hergeleiteten Formeln streng genommen erst ab einem bestimmten Zeitpunkt nach Abschalten des Laserpulses gelten. Nach dieser Wartezeit erfolgt der Zerfall mit der Zeitkonstante der Fundamentalmode, für die die gemachten Näherungen gelten. Da bei kurzen Lebensdauern, wie sie in RGS-Silizium vorliegen, diese Wartezeit nicht eingehalten werden kann¹⁸, spielen eventuell auch noch höhere Moden beim Zerfall eine Rolle [141,102].

In Abb. 4.19 und 4.20 sind einige Messungen wiedergegeben, deren Resultate schon in Abb. 4.18 zu sehen waren. In der Messung der metallisierten Zelle verschlechtern die Störungen durch das Metall bereits bei einer Intensität von $50 \cdot 10^{12}$ Photonen/($\text{cm}^2 \cdot \text{Puls}$) das Meßsignal. Bei den Messungen mit Oxid und p/n-Übergang (Abb. 4.19 rechts) erkennt man an der Häufigkeitsverteilung, daß Bereiche, die bereits bei einer Intensität von $30 \cdot 10^{12}$ Photonen/($\text{cm}^2 \cdot \text{Puls}$) höhere Werte als der Durchschnitt aufweisen, sehr viel schneller in den Bereich der Hochinjektion gelangen als Bereiche mit geringerer Lebensdauer¹⁹. Die zwei Effekte, die dazu führen, wurden bereits besprochen. Zum einen kann eine höhere Konzentration an geladenen Störstellen in „schlechten“ Bereichen den Übergang von Niedrig- zu Hochinjektion zu höheren Laserintensitäten hin verschieben. Au-

¹⁸Die eingestellte Wartezeit betrug bei allen Messungen 200 ns.

¹⁹Am deutlichsten wird dies, wenn man die Spalten jeweils von unten nach oben betrachtet, entsprechend dem Übergang von Niedrig- zu Hochinjektion.

ßerdem rekombinieren bereits während des Laserpulses Ladungsträger, so daß Gebiete, in denen eine sehr kurze Lebensdauer vorliegt, erst bei höheren Laserintensitäten in den Bereich der Hochinjektion gelangen, da bis zum Zeitpunkt der Messung bereits wieder die Bedingungen der Niedrinjektion gelten.

Die Messungen nach Entfernen des Oxids und nach Abätzen des p/n-Übergangs zeigen qualitativ das gleiche Verhalten (Abb. 4.20). Auffällig ist, daß die Lebensdauerwerte mit abnehmender Passivierung der Oberfläche in einem immer schmäler werdenden Intervall verteilt sind.

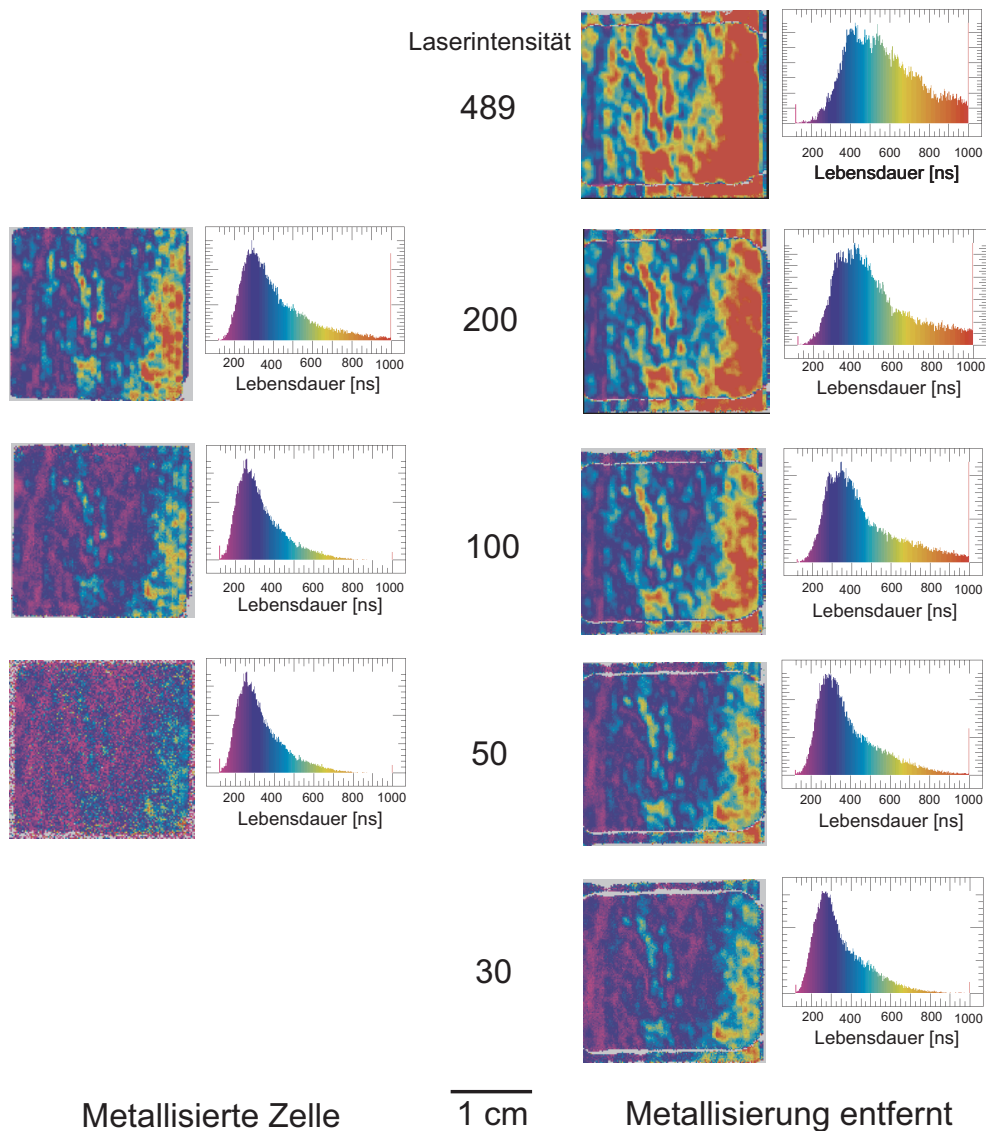


Abbildung 4.19: Lebensdauern der Minoritätsladungsträger in RGS-Silizium (6417/3), gemessen mit verschiedenen Oberflächenpassivierungen der Frontseite in Abhängigkeit von der Laserintensität. Links sind die Messungen an der metallisierten Solarzelle, rechts die Messungen nach dem Entfernen der Metallisierung sichtbar. In der Mitte ist die Laserintensität in Einheiten von 10^{12} Photonen/(cm²·Puls) angegeben.

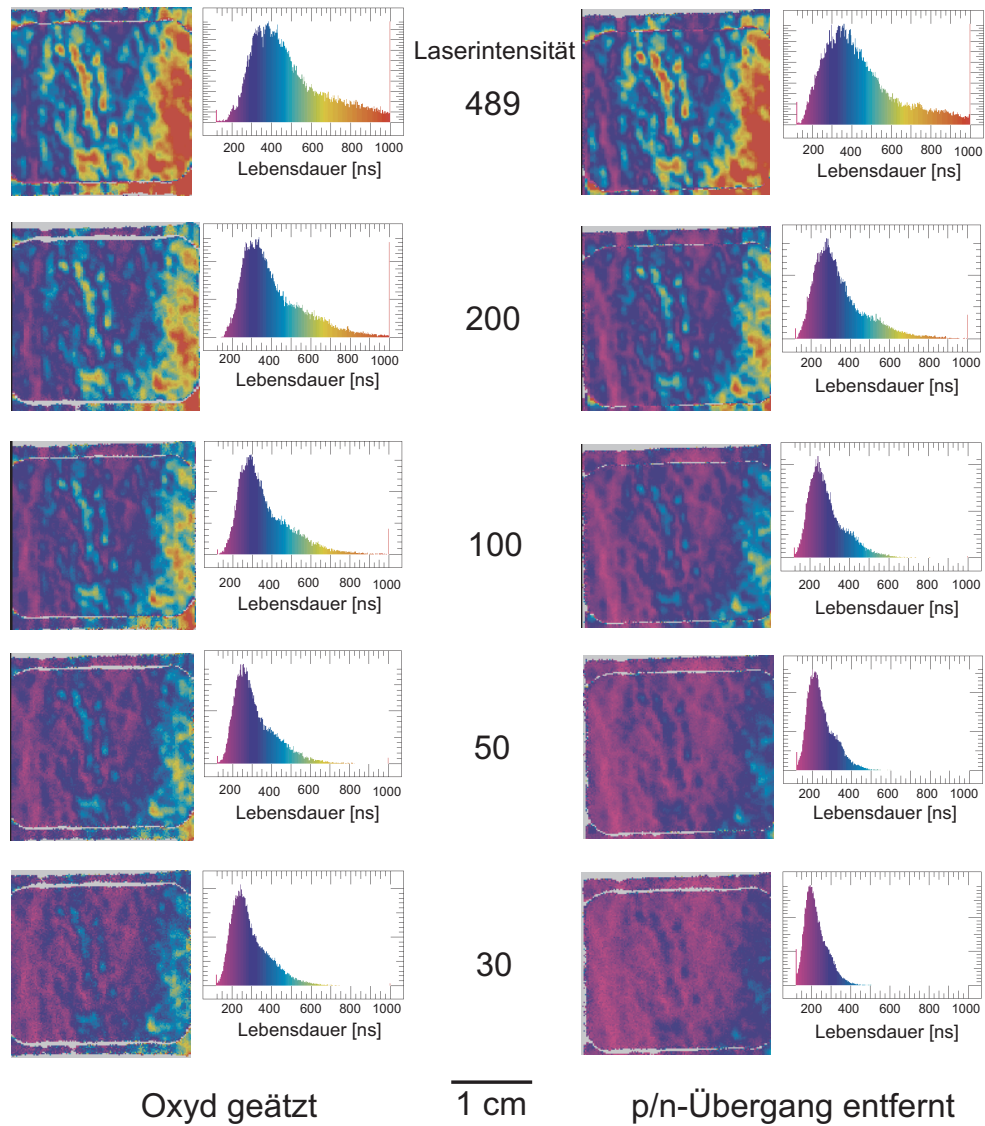


Abbildung 4.20: Lebensdauern der Minoritätsladungsträger in RGS-Silizium (6417/3), gemessen mit verschiedenen Oberflächenpassivierungen der Frontseite in Abhängigkeit von der Laserintensität (Fortsetzung). Links sind die Messungen nach Abätzen des thermischen Oxids in HF, rechts die Messungen nach der Entfernung des p/n-Übergangs sichtbar. In der Mitte ist die Laserintensität in Einheiten von 10^{12} Photonen/($\text{cm}^2 \cdot \text{Puls}$) angegeben.

4.5 Zusammenfassung

Das vorliegende Kapitel beschäftigte sich mit der Charakterisierung von RGS-Silizium. Die wichtigsten dabei gewonnenen Ergebnisse sollen hier zusammengefaßt und ein einheitliches Bild erstellt werden.

Die TEM-Untersuchungen haben den Nachweis erbracht, daß im RGS-Ausgangsmaterial eine große Anzahl an Defekten vorliegt. Im Haltepunktmaterial sind in der Nähe von ausgedehnten Kristalldefekten Cluster zu erkennen. Bei diesen handelt es sich höchstwahrscheinlich um Sauerstoffpräzipitate, die während des Temperschritts bei der Materialherstellung entstehen sollten, um die Konzentration an interstitiellem Sauerstoff herabzusetzen.

Ätzuntersuchungen an der Oberfläche haben ergeben, daß neben einem kolumnaren Wachstum eine inhomogene Verteilung der Versetzungen im RGS-Silizium vorliegt (Größenordnung 10^5 – 10^7 cm^{-2}). Die Versetzungsdichte konnte nach Hochtemperaturbehandlungen (1000 °C, mehrere Stunden) reduziert werden.

Temperaturabhängige Hallmessungen der elektrischen Transporteigenschaften zeigten im Vergleich zu monokristallinem Silizium ein anomales Verhalten der Hall-Beweglichkeiten der Majoritätsladungsträger. Das auftretende Minimum bei Temperaturen zwischen 100–300 K läßt sich nach [103] mit akzeptorartigen Trapniveaus erklären. Diese scheinen mit den Korngrenzen verknüpft zu sein, wie Untersuchungen an multikristallinem Silizium mit unterschiedlichen Korngrößen nahelegen [136]. Eine H-Passivierung kann diese Trapniveaus absättigen, so daß das beobachtete Minimum verschwindet. Dabei scheint die Diffusivität von Wasserstoff in RGS-Rapidmaterial geringer als im Haltepunktmaterial zu sein. Die Beweglichkeiten sind aber auch nach einer H-Passivierung um etwa einen Faktor drei kleiner als in ähnlich dotiertem monokristallinem Silizium. Entsprechend der Theorie [103] tritt das Minimum in n-dotiertem RGS-Silizium nicht auf.

Bei Untersuchungen zur Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger mittels SPV-Messungen wurde festgestellt, daß die Absorption in RGS-Silizium geringer als in monokristallinem Material ist. P-Getterstudien erbrachten keine Steigerungen, sondern verminderten die Diffusionslänge im Rapidmaterial wahrscheinlich durch die Bildung von Neuen Donatoren. Eine H-Passivierung führte dagegen zu einer deutlichen Steigerung sowohl an ungegetterten als auch an P-gegetterten Rapidproben.

Die effektiven Lebensdauern τ_{eff} der Minoritätsladungsträger wurden durch MW-PCD-Messungen ermittelt. Damit konnten orts aufgelöste Bestimmungen mit Auflösungen <1 mm von ganzen RGS-Wafern durchgeführt werden. Auf den Ausgangswafern wurden Lebensdauern in der Größenordnung von 100 ns erhalten, die sehr gut mit den SPV-Messungen zur Bestimmung der Diffusionslänge übereinstimmen (≤ 10 μm). Die beobachteten Strukturen in der Verteilung der Lebensdauern stimmen teilweise mit der Topographie der Kristallite überein. Schwankungen treten auch im Gießversuch von Wafer zu Wafer auf, wobei eine Tendenz zu erkennen ist, nach der die Lebensdauer mit höherer Wafernummer anwächst. Dies kann mit der Temperaturverteilung in der diskontinuierlichen RGS-Laboranlage erklärt werden.

Das Bild, das sich mit den Ergebnissen aus Kapitel 3 und 4 ergibt, ist für RGS-Haltepunktmaterial in Abb. 4.21 gezeigt. Dargestellt ist ein Querschnitt durch einen RGS-Wafer. An der Oberseite befindet sich die ca. 20–25 μm dicke sauerstoffreiche Schicht, die einen höheren Gehalt an Fremdatomen durch den Segregationseffekt während der Kristallisation aufweist. Die Oberseite ist uneben, allerdings ist der laterale Abstand zwischen „Berg“ und „Tal“ in Wirklichkeit größer als hier aus Übersichtsgründen dargestellt. Entlang den Versetzungen und Korngrenzen haben sich Sauerstoffpräzipitate gebildet.

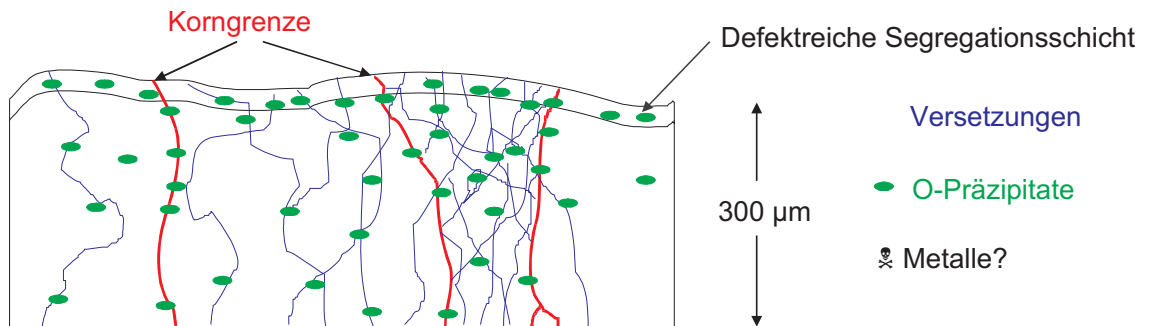


Abbildung 4.21: Schematischer Querschnitt durch einen RGS-Wafer aus Haltepunktmaterial. Neben der gewellten Oberfläche fallen vor allem die defektreiche Schicht an der Oberfläche sowie die Sauerstoffpräzipitate an den ausgedehnten Kristalldefekten auf.

Auf die Darstellung der vorhandenen zusätzlichen Kristalldefekte wie Stapelfehler und Zwillingskorngrenzen wurde hier verzichtet. Zusätzlich anwesende metallische Verunreinigungen können sich an bestehende Defekte anlagern, diese dekorieren und somit eventuell zu einer Erniedrigung der Lebensdauer der Minoritätsladungsträger beitragen.

Kapitel 5

Solarzellen aus RGS-Silizium

In diesem Kapitel werden RGS-Solarzellen untersucht, die auf der Basis des in Kapitel 1.1 erläuterten Standardprozesses hergestellt wurden. Im ersten Abschnitt werden einige grundlegende Untersuchungen beschrieben, die mit den Besonderheiten des Materials im Zellprozeß zusammenhängen (Planarisierungsschritt, Statistik, Homogenität). Aufbauend auf den so erzielten Erkenntnissen kann dann in den folgenden Kapiteln der Standardprozeß auf das RGS-Material hin optimiert werden. Dazu werden Getteruntersuchungen (Kapitel 5.2) durchgeführt, die Wirkungsweise der MIRHP-Passivierung in RGS-Silizium untersucht (Kapitel 5.3) und der Einfluß einer makroskopischen mechanischen V-Textur auf die Zellparameter dargestellt (Kapitel 5.4). Abschließend werden die Resultate des soweit optimierten Zellprozesses präsentiert (Kapitel 5.5).

Wie im letzten Kapitel handelt es sich immer um RGS-Haltepunktmaterial, wenn keine nähere Bezeichnung angegeben ist.

5.1 Prozessierung von Solarzellen aus RGS-Silizium

5.1.1 Vorbemerkungen

Planarisierungsschritt

Die Oberseite der RGS-Wafer ist im Gegensatz zur Unterseite, die auf dem Substrat auflag, nach der Herstellung uneben. Die Höhenschwankungen zwischen „Bergen“ und „Tälern“ betragen zumeist weniger als $50\ \mu\text{m}$, können aber in Einzelfällen auch größer sein. An der Oberseite befindet sich auch die $20\text{--}25\ \mu\text{m}$ dicke sauerstoff- und defektreiche Segregationsschicht (Kapitel 3.3), die vor dem Zellprozeß entfernt werden muß. Wenn dies mit einem chemischen Ätzschritt geschieht, wie er bei aus Blöcken gesägten multikristallinen Wafern üblich ist, bleiben die Unebenheiten der Oberseite im wesentlichen erhalten. Diese Unebenheiten können bei der Metallisierung der Frontseite mittels Fotolithografie dazu führen, daß bei der Belichtung des Fotolacks keine scharfen Kanten entstehen, da die „Täler“ zu weit von der Belichtungsmaske entfernt sind. Um diese möglichen Schwierigkeiten auszuschließen, wurde die Oberfläche aller prozessierter RGS-Wafer mechanisch eingeebnet. Dies erfolgte mit einer konventionellen Wafersäge bestückt mit einem Sägeblatt oder einer Planarisierungswalze. Der Vorteil der Planarisierungswalze ist der hohe Probendurchsatz, während das Planarisieren mit einem Einzelblatt langwieriger ist, der Wafer aber weniger stark mechanisch belastet wird.

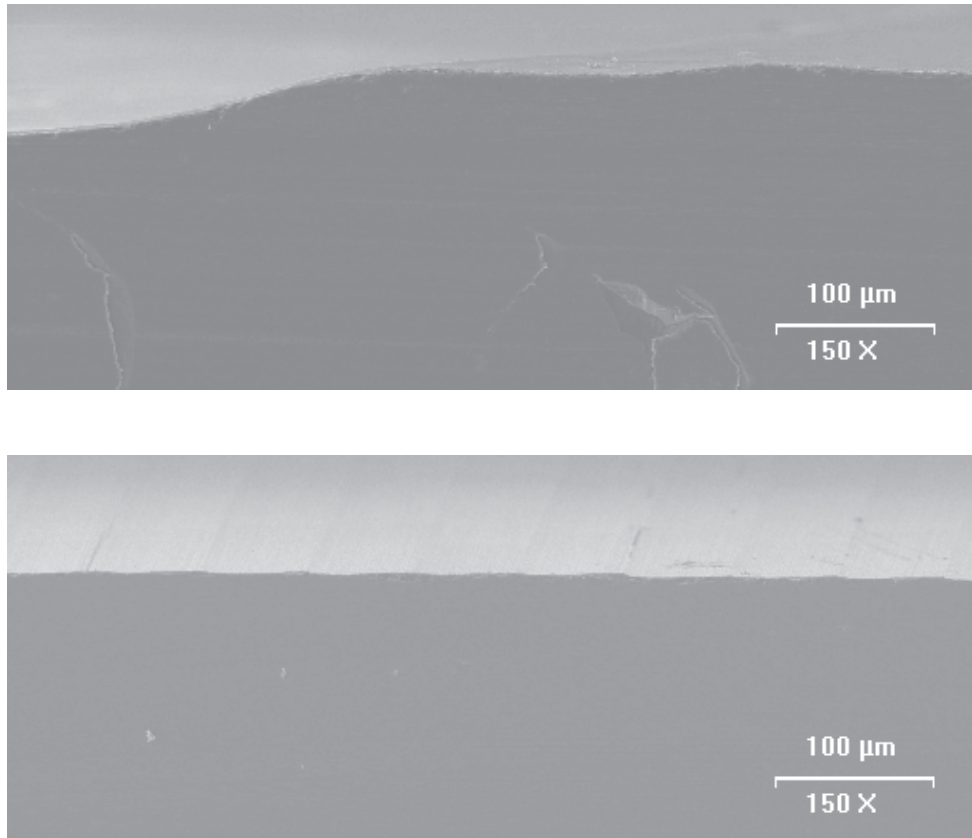


Abbildung 5.1: Querschnitt durch einen unbehandelten RGS-Wafer (oben) und einen Wafer nach dem Planarisierungsschritt.

Abb. 5.1 gibt einen Querschnitt durch einen unbehandelten und einen mechanisch planarisierten RGS-Wafer. Nach dem Planarisierungsschritt erfolgt der normale Zellprozeß, beginnend mit der Defektätzung. Diese ist notwendig, da eine durch die mechanische Belastung entstandene defektreiche Schicht entfernt werden muß ($<5 \mu\text{m}$ [136]). Außerdem muß gewährleistet sein, daß die Segregationsschicht an der Waferoberseite vollständig entfernt wird, daher werden sicherheitshalber mindestens $20 \mu\text{m}$ entfernt.

Materialentwicklung

Der RGS-Herstellungsprozeß befindet sich noch in der Entwicklungsphase, daher ist die Qualität der gegossenen Laborproben Schwankungen unterworfen. Diese können in einem Wafer auftreten, wie in Kapitel 4.1 nachgewiesen, oder innerhalb eines Gießversuchs von Wafer zu Wafer (Kapitel 4.4.2). Außerdem werden öfter Veränderungen der Versuchsparameter vorgenommen, so daß sich auch die Qualität von Wafern aus verschiedenen Gießversuchen unterschiedlich sein kann.

Dies erfordert zunächst einige Untersuchungen zur Homogenität des Materials, um Aussagen darüber treffen zu können, inwiefern Vergleiche zwischen einzelnen prozessierten RGS-Solarzellen zulässig sind. Speziell für die in den anschließenden Abschnitten durchgeführten Optimierungen einzelner Prozeßschritte wird dies von entscheidender Bedeutung sein. Bei den Untersuchungen von aus Blöcken gesägten multikristallinen Silizium-Materialien in Kapitel 2 konnte das Problem dadurch gelöst werden, daß benachbarte Wafer mit fast

identischer Kornstruktur vorlagen. Dieser Ansatz ist bei RGS nicht möglich.

5.1.2 Untersuchungen zur Homogenität

Zur Untersuchung der Homogenität der RGS-Wafer wurden von mehreren RGS-Gießversuchen Zellen nach dem Standardprozeß gefertigt. Im folgenden wird nun deren Homogenität diskutiert.

Homogenität innerhalb eines Wafers

Abb. 5.2 gibt die Parameter von Solarzellen wieder, die aus jeweils einem RGS-Wafer prozessiert wurden. Für die Wafer mit den Nummern 2–6 sind die Schwankungen innerhalb eines Scheibe geringer als beim Vergleich von Zellen, die von unterschiedlichen Wafern stammen. Ab der Scheibe mit der Nummer 7 beginnen die Schwankungen der Zellparameter innerhalb eines Wafers stark zuzunehmen. Auf diese Tatsache und eine mögliche Erklärung wurde bereits in Kapitel 4.4.2 hingewiesen.

Untersuchungen an vielen anderen Wafern bestätigen den hier erkennbaren Trend. Ein weiteres Beispiel ist in Tab. 5.1 gegeben.

Homogenität innerhalb eines RGS-Gießversuchs

Innerhalb eines RGS-Gießversuchs können teilweise gravierende Schwankungen in den Solarzellenparametern auftreten, wie bereits in Abb. 5.2 für Wafer mit einer Nummer ≥ 7 sichtbar war. Abb. 5.3 zeigt den Verlauf der Zellparameter der jeweils besten Zelle eines Wafers für verschiedene RGS-Gießversuche. Die Wafer mit den Nummern 3–6 der einzelnen Versuche weisen den homogensten Verlauf der Zellparametern auf. Sie können noch am ehesten miteinander verglichen werden, wenn auch die Schwankungen zwischen ihnen größer sind, als die Schwankungen innerhalb des Wafers.

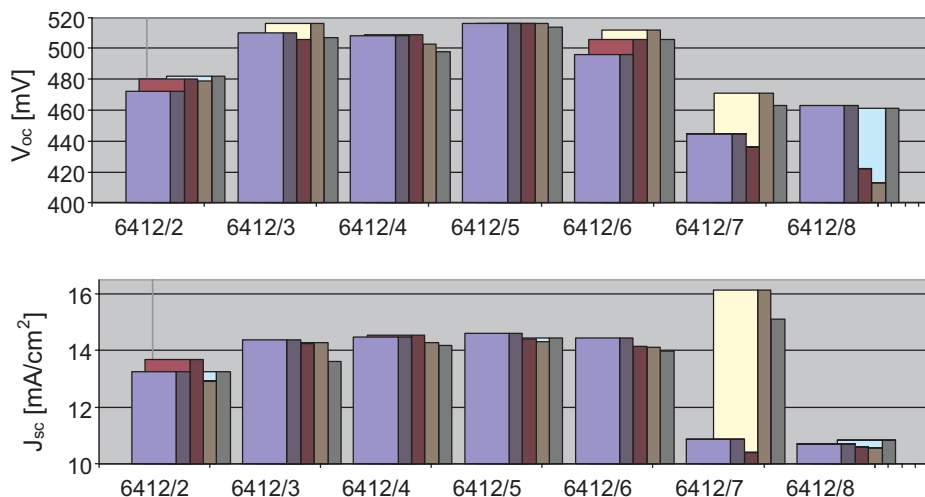


Abbildung 5.2: Solarzellenergebnisse für Wafer aus dem RGS-Gießversuch 6412. Prozessiert wurden jeweils vier $2 \times 2 \text{ cm}^2$ große Zellen aus einem RGS-Wafer nach dem Standardprozeß (ohne Antireflexionsschicht). Die Schwankungen in J_{sc} und V_{oc} sind für die Wafer 2–6 innerhalb eines Wafers geringer als beim Vergleich von Zellen unterschiedlicher Wafer.

V_{oc} [mV]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF [%]	η [%]
513	22,9	72,2	8,48
508	22,5	72,3	8,26
511	22,7	72,2	8,27
511	22,9	72,2	8,44

Tabelle 5.1: Parameter von vier V-texturierten Solarzellen, prozessiert nach dem Standardprozeß aus einem RGS-Wafer (ohne Antireflexionsschicht). Sichtbar ist die exzellente Homogenität in allen Parametern.

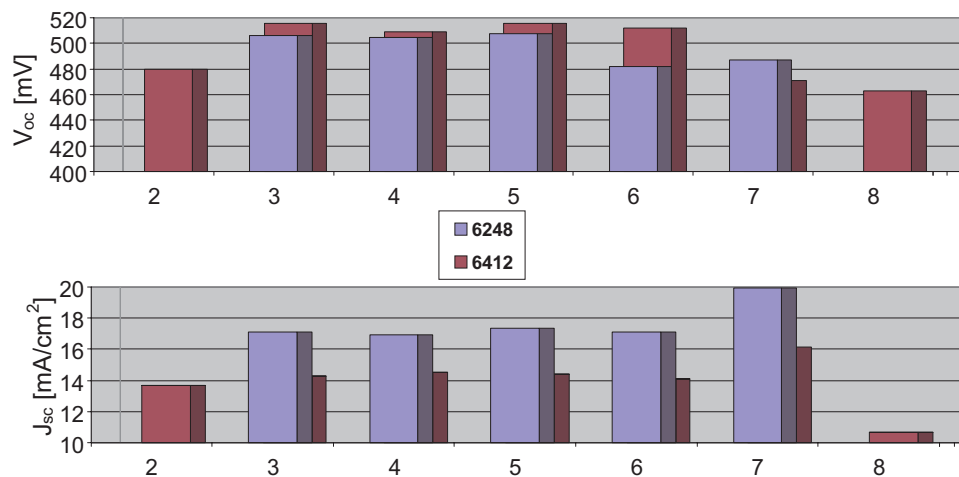


Abbildung 5.3: Solarzellenergebnisse für verschiedene RGS-Gießversuche (6248 und 6412). Angegeben sind die Parameter der jeweils besten Zelle eines RGS-Wafers. Sichtbar wird, daß die Parameter zwischen verschiedenen Gießversuchen deutlich voneinander abweichen können (in diesem Falle die Werte von J_{sc}), obwohl der gleiche Solarzellenprozeß angewandt wurde.

Homogenität zwischen verschiedenen Gießversuchen

RGS-Wafer, die unterschiedlichen Gießversuchen entstammen, können nur sehr bedingt miteinander verglichen werden. In Abb. 5.3 erkennt man, daß die qualitativen Verläufe der Parameter für die beiden Versuche zwar ähnlich sind, die Absolutwerte sich vor allem in J_{sc} aber deutlich voneinander unterscheiden. Dieses Verhalten ist einleuchtend, da zwischen den Versuchen Veränderungen an der RGS-Anlage vorgenommen worden sein können, die zu den beobachteten Unterschieden geführt haben. Am ehesten miteinander vergleichbar wären also Gießversuche, die direkt aufeinander folgen, ohne daß Änderungen an der Anlage durchgeführt werden. Aber auch hier liefern die einzelnen Wafer innerhalb des jeweiligen Versuchs nicht identische Ergebnisse.

Statistik

Um aussagekräftige Ergebnisse zu erzielen, dürfen also strenggenommen nur RGS-Solarzellen miteinander verglichen werden, die vom selben RGS-Wafer stammen. Die Untersuchungen, die in den nächsten Abschnitten zusammengefaßt werden, haben bestätigt, daß nur auf diese Art zuverlässige Optimierungen durchgeführt werden können.

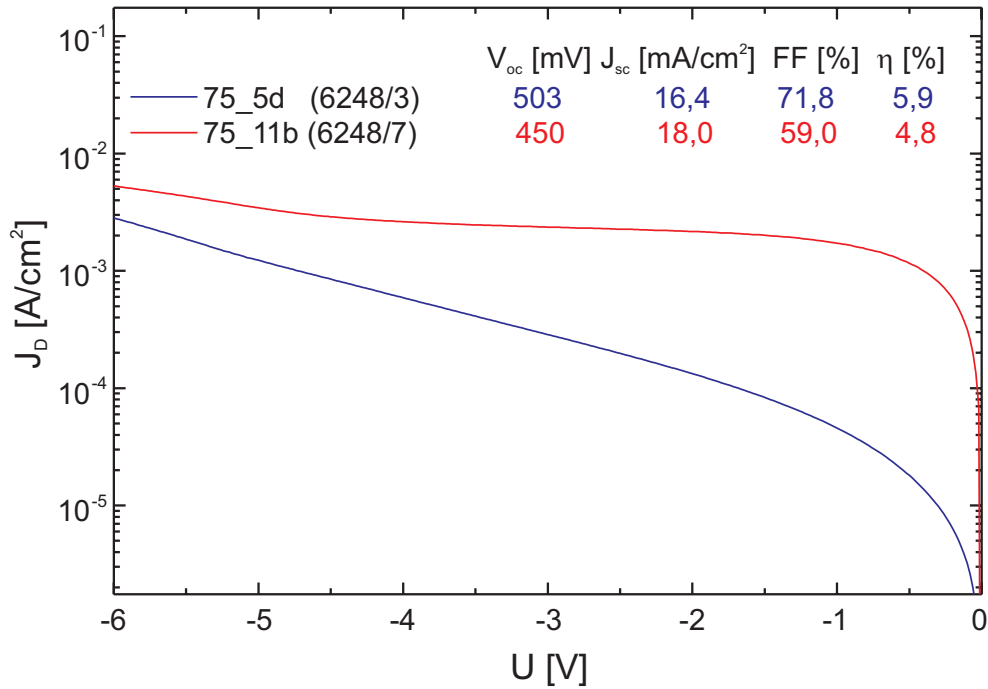


Abbildung 5.4: Dunkelkennlinien in Sperrichtung für zwei RGS-Solarzellen. Die Zelle 75_11b zeigt einen Shuntmechanismus, der mit der angelegten Spannung variiert. Dies könnte mit elektrisch leitenden Präzipitaten in der Raumladungszone erklärt werden.

Diese Tatsache hat Auswirkungen auf die statistische Zuverlässigkeit der Untersuchungen. Aus einem RGS-Wafer erhält man maximal sechs $2,5 \times 5 \text{ cm}^2$ große Wafer. Bei einer Optimierung steht also immer nur maximal diese Anzahl Wafer zur Verfügung. Wenn mehr als drei Parameter getestet werden sollen, bleibt also nur ein Wafer pro Parameter. Dies stellt hohe Anforderungen an die Zuverlässigkeit des Prozesses und die Homogenität des Wafers. Leider stand nicht für alle Untersuchungen ausreichend vergleichbares Material zur Verfügung, daher muß auf jeden Fall die Frage der statistischen Aussagekraft der Resultate immer bedacht werden.

5.1.3 Kennlinien von RGS-Solarzellen

RGS-Solarzellen, die nach dem in Kapitel 5.1.1 beschriebenen Prozeß (Planarisierungsschritt und Standardprozeß) hergestellt werden, zeigen gegenüber Zellen, die aus blockgeossenem multikristallinem Silizium hergestellt werden, einige charakteristische Abweichungen. Die geringen Lebensdauern der Minoritätsladungsträger in RGS-Silizium sorgen dafür, daß die Werte der Kurzschlußstromdichte J_{sc} normalerweise deutlich geringer sind (z. B. Abb. 5.2). Aber auch die offene Klemmspannung V_{oc} und der Füllfaktor sind erniedrigt. Die Abnahmen können dabei in der Regel jedoch nur zu einem Teil auf die geringere Diffusionslänge der Ladungsträger zurückgeführt werden. In Abb. 5.4 sind die Dunkelkennlinien von zwei RGS-Solarzellen aus Haltepunktmaterial in Sperrichtung zu sehen. Die Daten der Zelle 75_11b zeigen sehr viel niedrigere Werte für V_{oc} und Füllfaktor im Vergleich zur Zelle 75_5d. Dagegen ist für J_{sc} ein gegenteiliges Verhalten zu erkennen. Der Verlauf der Kennlinie von 75_11b läßt auf einen Shuntmechanismus zur Erklärung der geringen Werte von V_{oc} und Füllfaktor schließen. Für Spannungen $< -4 \text{ V}$ erkennt

man jedoch eine Änderung im Verlauf der Kennlinie. Diese nähert sich mit wachsenden negativen Spannungen der Kennlinie von Zelle 75_5d an. Diese Beobachtung eines mit der angelegten Spannung veränderlichen Parallelwiderstands läßt sich wie folgt erklären.

In [127] wird demonstriert, daß Präzipitate, die sich in der Raumladungszone befinden und eine elektrische Leitfähigkeit besitzen, V_{oc} und Füllfaktor herabsetzen können. Im RGS-Haltepunktmaterial befinden sich überall im Wafer verteilt Sauerstoffpräzipitate, wie in Kapitel 4.1.1 nachgewiesen wurde. Wenn diese sich in der Raumladungszone befinden und elektrisch leitend sind¹, so befindet sich an dieser Stelle ein lokaler Kurzschluß, da das Präzipitat sowohl in Kontakt mit der Basis als auch mit dem Emitter steht. Wird die angelegte Spannung in Sperrichtung erhöht, nimmt die Breite der Raumladungszone zu. Ist die Raumladungszone so weit angewachsen, daß das Präzipitat keine Verbindung mehr zur Basis auf der einen und dem Emitter auf der anderen Seite hat, so sinkt der Einfluß des Präzipitats auf die Kennlinie. Der Parallelwiderstand wird größer und die Kennlinien der beiden Zellen in Abb. 5.4 nähern sich für hohe Spannungen in Sperrichtung einander an.

Das Ausclustern von Sauerstoff in Präzipitate während des RGS-Gießversuchs (Kapitel 3) ist ein Prozeß, der sehr stark von der Temperatur beeinflusst ist. Schwankungen in der Temperatur sollten sich somit auch auf die Bildung der Präzipitate auswirken (Größe, Dekorierung) und könnten ein Grund dafür sein, daß sich in manchen RGS-Wafern das durch die Zelle 75_11b in Abb. 5.4 repräsentierte Verhalten in Solarzellen aus RGS-Haltepunktmaterial einstellt. Hierbei sind die Grenzen zwischen den beiden Extremfällen, die die präsentierten Zellen darstellen, fließend, je nach Größe und Lage sowie Dekorierung der kurzschließenden Objekte.

An dieser Stelle sei noch angemerkt, daß dieser in Abb. 5.4 gezeigte extreme Effekt in RGS-Solarzellen aus Rapidmaterial in der Regel nicht zu beobachten ist. Die Begründung dafür ist das Fehlen von Sauerstoffpräzipitaten. Eine endgültige Erklärung, warum J_{sc} bei Zellen, die diesen Shuntmechanismus aufweisen, meistens höher ist als in „normalen“ Zellen, ist noch nicht gefunden. Eine Vorstellung wäre, daß durch wenige große Präzipitate ausgedehntere defektarme Gebiete geschaffen werden als durch viele kleinere, wenn sich an diesen die Fremdatome aus der Umgebung anlagern. Die wenigen großen Präzipitate setzen durch ihre Anwesenheit auch in der Raumladungszone V_{oc} und Füllfaktor herab, und J_{sc} kann durchaus ansteigen, da das Gebiet um die großen Präzipitate herum weniger Rekombinationszentren enthält.

Eine weitere Erklärung ist die Ausbildung einer dreidimensionalen Emitterstruktur. Entlang von dekorierten Korngrenzen oder Versetzungen bilden sich n-leitende Zonen, die mit dem Emitter an der Zelloberfläche in Verbindung stehen und auch aus tieferen Regionen der Zelle Ladungsträger einsammeln können und so J_{sc} erhöhen können. Mit dieser Annahme könnten auch relativ hohe Werte von J_{sc} bei einer dennoch geringen Diffusionslänge, wie sie in RGS herrschen sollte, erreicht werden.

5.2 Getteruntersuchungen an RGS-Solarzellen

In Kapitel 2 wurde nachgewiesen, daß Getterungen die Diffusionslängen und Zellparameter in blockgesägtem multikristallinem Silizium erhöhen können. Basierend auf den

¹Eventuell auch durch zusätzliche Dekorierung mit metallischen Verunreinigungen.

dort erzielten Ergebnissen soll nun untersucht werden, inwieweit dies auf RGS-Solarzellen übertragbar ist.

5.2.1 P-Gettern

Wie bereits in Kapitel 4.3.2 dargelegt wurde, ließ sich die Diffusionslänge in RGS-Rapidmaterial durch einen P-Getterschritt nicht steigern. Wenn die P-Prägetterung analog zu Kapitel 2.3.3 bei RGS vor dem Solarzellenprozeß stattfindet, führt dies zu einer Abnahme aller Zellparameter. Dies wird erklärbar, wenn man annimmt, daß während des P-Getterschritts die (auch metallischen) Verunreinigungen nicht zur Getterregion an der Waferoberfläche gelangen, sondern sich an ausgedehnte Kristalldefekte (Korngrenzen, Versetzungen, Präzipitate) anlagern. Dadurch können die nun dekorierten Defekte wie in Kapitel 5.1.3 beschrieben als lokale Kurzschlüsse durch die Raumladungszone wirken und den Füllfaktor sowie V_{oc} herabsetzen. Wenn Defekte durch den Getterschritt erst elektrisch aktiviert werden, kann damit auch eine Erniedrigung in J_{sc} erklärt werden. Die Aktivierung von Korngrenzen und Versetzungen in sauerstoff- und kohlenstoffreichen Materialien ist allerdings ein sehr komplexer Vorgang und in der Literatur existiert bislang keine einheitliche Beschreibung [143–146]. Mit hoher Wahrscheinlichkeit ist hier aber der Sauerstoffgehalt² eine entscheidende Größe. Gerade für ein inhomogenes Material wie RGS-Silizium ist aber eine genaue mikroskopische Deutung der beobachteten Ergebnisse fast unmöglich. Auch durch die Bildung von Neuen Donatoren im Temperaturbereich zwischen 600–900 °C wird J_{sc} im Rapidmaterial erniedrigt.

5.2.2 Al-Gettern

In Kapitel 2.2.2 wurde versucht, eine optimale Al-Getterttemperatur im Solarzellenprozeß zu finden. Diese Untersuchung soll nun auch an RGS-Silizium durchgeführt werden.

RGS-Rapidmaterial

Für die Optimierung der Al-Getterttemperatur wurden sechs 2,5 x 5 cm² große Stücke eines RGS-Wafers (6335/5) verwendet. Die angewandte Prozeßsequenz ist in Abb. 2.4 gezeigt, allerdings mußte auf eine Referenz verzichtet werden, da nur sechs Wafer zur Verfügung standen. Abb. 5.5 enthält die internen Quantenausbeuten und die erhaltenen Zellparameter. Wie bereits in Kapitel 2.2.2 diskutiert, steigt die IQE im kurzwelligen Spektralbereich mit wachsender Al-Getterttemperatur an. Die bei 950 °C gegettete Zelle hat eine leicht beschädigte Oberfläche und daher eine etwas niedrigere IQE bei kurzen Wellenlängen. Aber auch im langwelligen Bereich erkennt man einen Einfluß der Temperatur. Für Getterttemperaturen von 750–900 °C ist die IQE dort fast identisch, mit weiter ansteigender Temperatur sinkt sie jedoch ab. Die auffallenden sehr niedrigen Werte von J_{sc} lassen auf geringe Diffusionslängen im Rapidmaterial nach dem Solarzellenprozeß schließen³. Hauptverantwortlich dafür sind neben Kristalldefekten, die bereits im Ausgangsmaterial anwesend waren, vor allem Neue Donatoren, die sich während der Zellherstellung im Temperaturbereich zwischen 600–900 °C gebildet haben (Kapitel 3.3).

²Möglicherweise in Verbindung mit weiteren Verunreinigungen.

³Eine Auswertung der IQE mit dem Basore-Fit liefert Werte von $<5 \mu\text{m}$.

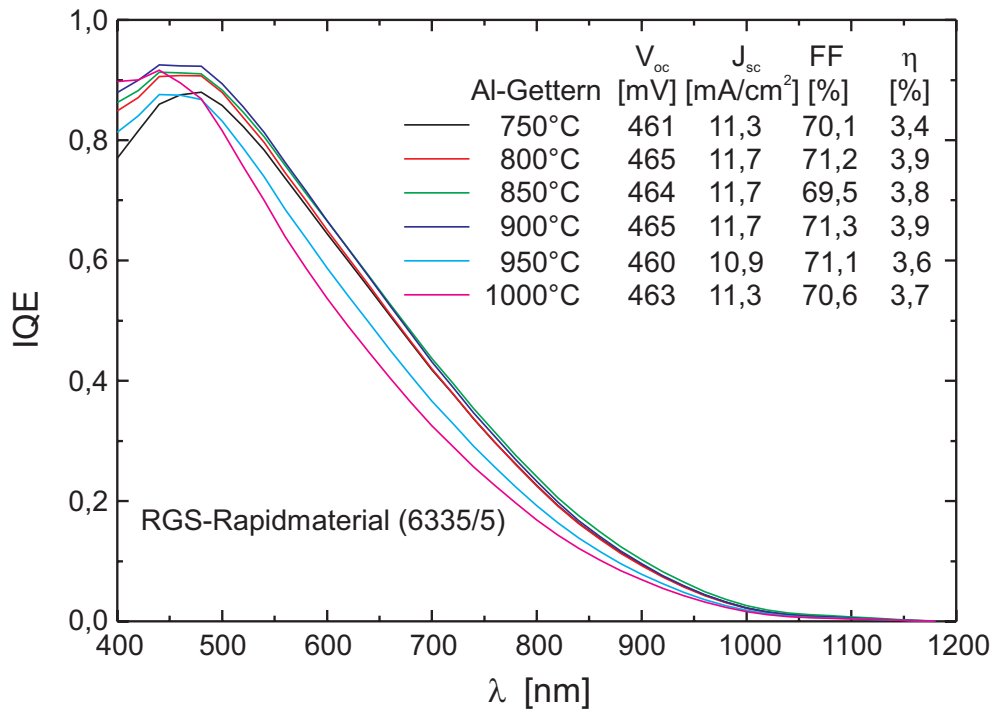


Abbildung 5.5: Interne Quantenausbeute von Solarzellen aus RGS-Rapidmaterial (6335/5) in Abhängigkeit der Al-Gettertemperatur. Ein Einfluß der Gettertemperatur ist sowohl im kurzwelligen als auch im langwelligen Spektralbereich sichtbar.

Die in Abb. 5.5 aufgeführten Zellparameter lassen auf eine optimale Al-Gettertemperatur im Bereich zwischen 800–900 °C schließen. Im folgenden soll untersucht werden, ob es sich um einen reinen Temperatureffekt handelt, oder ob tatsächlich ein Al-Gettereffekt auftritt. Dazu wurden Zellen nach den in Abb. 5.6 gezeigten Sequenzen aus RGS-Rapidmaterial hergestellt. Die nach der Sequenz Sintern hergestellte Zelle durchlief den gleichen Temperaturzyklus wie die Al-gegettete Zelle während des Al-Getterschritts. Die Zellergebnisse und die internen Quantenausbeuten befinden sich in Abb. 5.7. Hier wird deutlich, daß der Großteil des Zugewinns in J_{sc} auf den reinen Temperatureffekt während des Sinterschritts bei 850 °C zurückzuführen ist. Bei dieser Temperatur wird das Emitterprofil verbessert, was sich in einer höheren Quantenausbeute im kurzwelligen Spektralbereich äußert⁴. Beim Vergleich der gesinterten und der Al-gegetteten Zelle fällt auf, daß es im langwelligen Spektralbereich eine geringe Verbesserung der IQE durch den Al-Getterschritt gibt, die sich vor allem in der leichten Zunahme von V_{oc} und des Füllfaktors bemerkbar macht. Insgesamt sind die mit dem Al-Getterschritt erzielbaren Verbesserungen für Solarzellen aus RGS-Rapidmaterial, die nach dem Standardprozeß hergestellt wurden, jedoch sehr gering. Dies kann zum einen daran liegen, daß die Verunreinigungen durch den hohen Gehalt an interstitiellem Sauerstoff nicht in die Getterregion gelangen und intern gegettert werden. Andererseits sind die Zellparameter durch andere Effekte limitiert (wie z. B. die Bildung Neuer Donatoren), die einen positiven Al-Gettereffekt überdecken können.

⁴Der gleiche Effekt wurde bereits in Kapitel 2.2.2 angesprochen (Abb. 2.6).

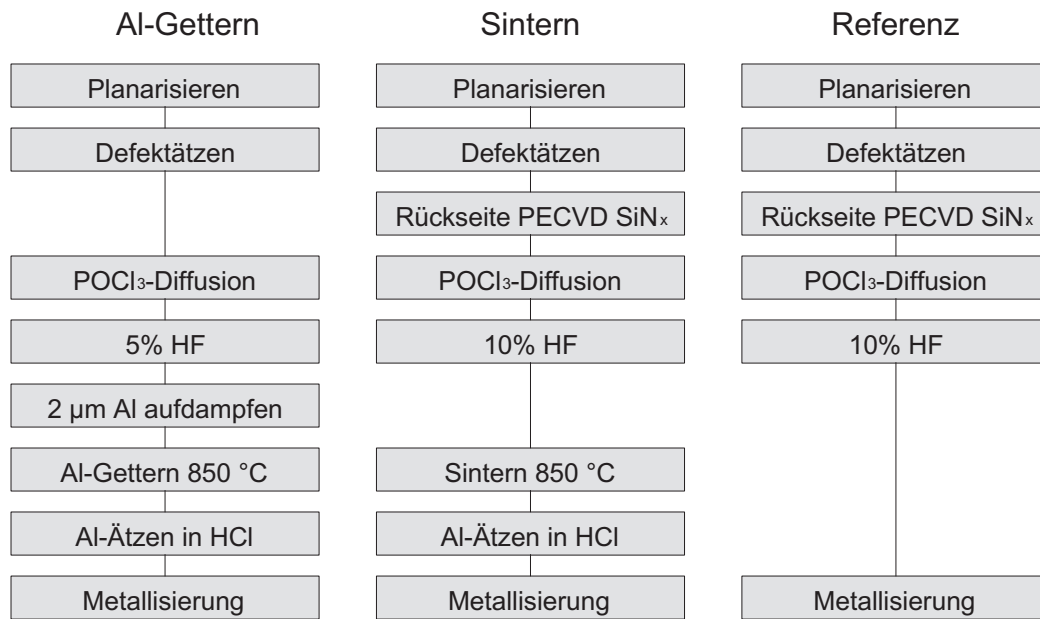


Abbildung 5.6: Prozeßflußdiagramm zur Untersuchung der Al-Getterwirkung an Solarzellen aus RGS-Rapidmaterial.

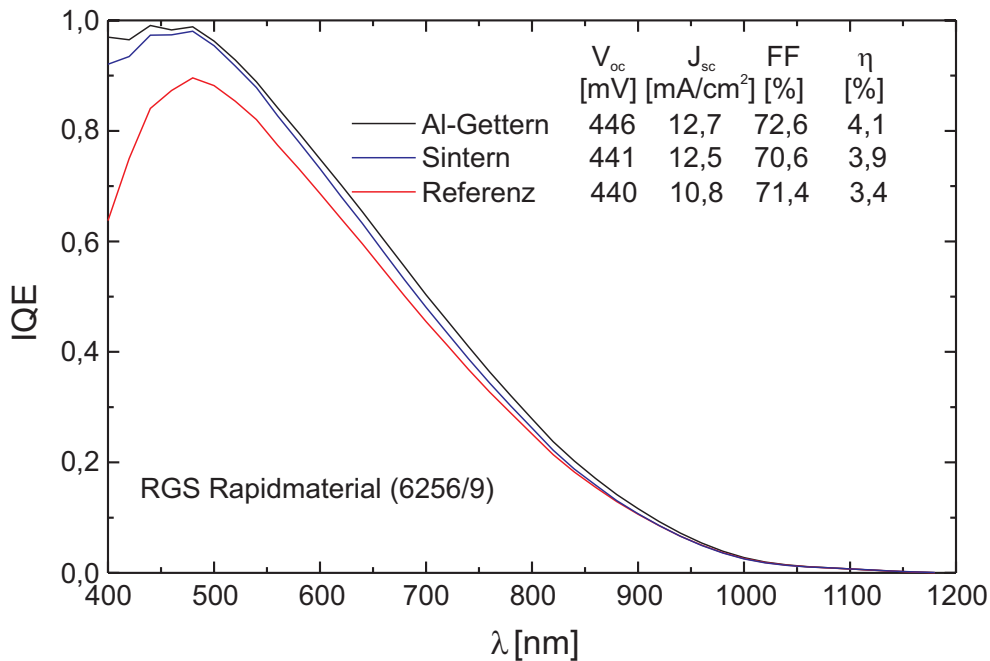


Abbildung 5.7: Interne Quantenausbeuten von Solarzellen aus RGS-Rapidmaterial (6256/9), die nach den in Abb. 5.6 gezeigten Sequenzen hergestellt wurden. Die Steigerung in J_{sc} kann hauptsächlich auf den Temperatureffekt zurückgeführt werden, während V_{oc} und Füllfaktor im wesentlichen durch den Getterschritt verbessert werden.

RGS-Haltepunktmaterial

Parallel zu den in Abb. 5.5 durchgeführten Experimenten an RGS-Rapidmaterial wurde auch RGS-Haltepunktmaterial untersucht. Hierbei waren die Schwankungen im Ma-

terial jedoch größer als die Unterschiede in den Zellen, die bei unterschiedlichen Temperaturen Al-gegettert wurden. Daher konnte für dieses Material keine optimale Al-Gettertemperatur ermittelt werden.

Generell scheint die P- und Al-Getterwirkung bei RGS nicht so effektiv zu sein, wie bei manchen der in Kapitel 2 untersuchten Materialien. Der Grund hierfür dürfte der hohe Gehalt an interstitiellem Sauerstoff sein, der auch schon in den dort präsentierten Untersuchungen für eine geringere Getterwirkung verantwortlich zu sein schien. Zusätzlich können in RGS-Haltepunktmaterial Verunreinigungen noch an Sauerstoffpräzipitaten intern gegettert werden. Dies sind Konkurrenzprozesse, die die externe Getterwirkung beeinträchtigen können.

5.2.3 P-Al-Cogettern

In Kapitel 2.4 und 2.6 konnte nachgewiesen werden, daß ein P-Al-Cogetterschritt effektiver ist als die Durchführung der beiden Einzelschritte nacheinander. Hier soll nun geprüft werden, ob durch einen solchen Schritt die Getterwirkung in RGS-Silizium gesteigert werden kann.

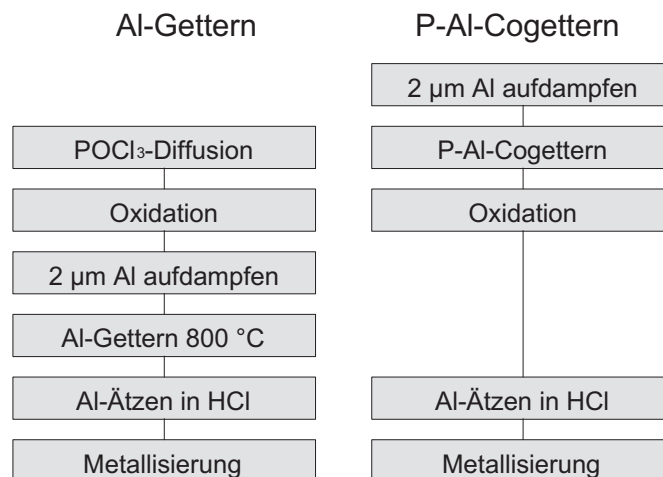


Abbildung 5.8: Prozeßflußdiagramm zur Untersuchung des P-Al-Cogetterns in RGS-Silizium.

Dazu wurden RGS-Solarzellen aus Rapid- und Haltepunktmaterial nach den in Abb. 5.8 gezeigten Prozeßsequenzen hergestellt. Die Solarzellenergebnisse sind in Abb. 5.9 wiedergegeben. Für beide RGS-Materialien sind in den Zellparametern keine signifikanten Unterschiede zu erkennen. Auch die Verläufe der IQE sind fast identisch, so daß keine Steigerungen der Diffusionslängen durch den P-Al-Cogetterschritt erreicht wurden. Dies steht im Gegensatz zu den in Kapitel 2 erzielten Ergebnissen für andere multikristalline Silizium-Materialien. Wiederum wird also deutlich, daß die Getterwirkung in RGS gehemmt ist.

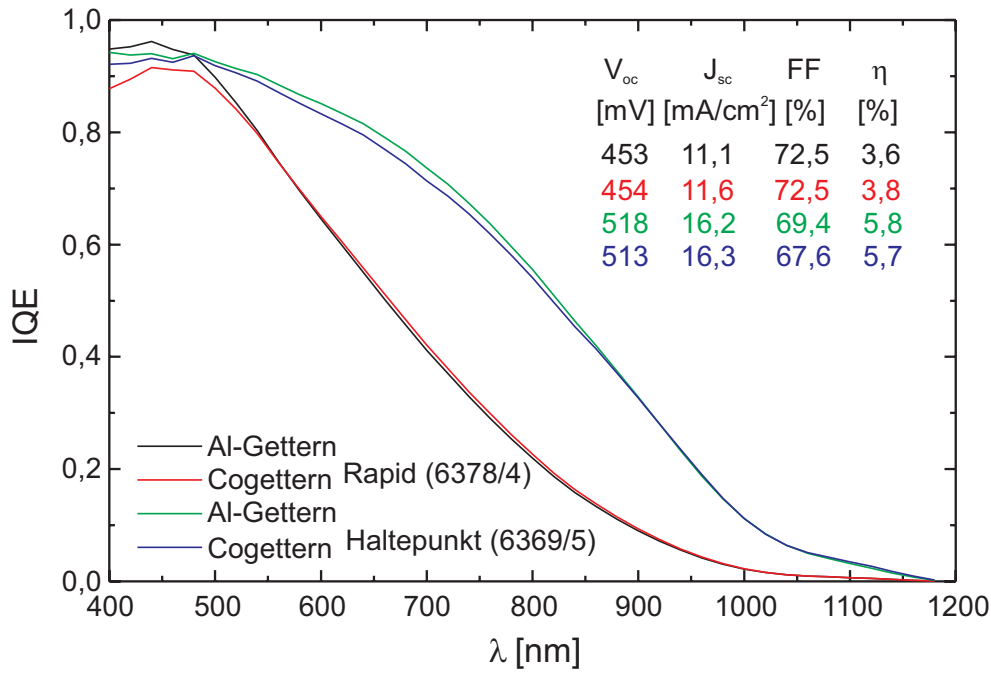


Abbildung 5.9: Interne Quantenausbeuten von Solarzellen aus RGS-Rapidmaterial (6378/4) und Haltepunktmaterial (6369/5) die nach den in Abb. 5.8 gezeigten Sequenzen hergestellt wurden.

5.2.4 Hochtemperaturbehandlung

In Kapitel 4.3.3 wurde nachgewiesen, daß die Diffusionslängen in Haltepunkt- und Rapidmaterial nach einem Ausheilschritt bei einer Temperatur von 1000 °C unter Ar/H₂-Atmosphäre deutlich ansteigen können. Hier soll untersucht werden, ob diese Steigerung auch an Solarzellen beobachtet werden kann, wenn der Ausheilschritt vor Beginn des Zellprozesses stattfindet.

Abb. 5.10 erläutert die getesteten Prozeßsequenzen. Es werden zwei verschiedene Hochtemperatursequenzen getestet. In Sequenz 1 findet der Ausheilschritt völlig getrennt vor der P-Diffusion statt. Bei Sequenz 2 ist er in den Diffusionsschritt integriert; nachdem sich

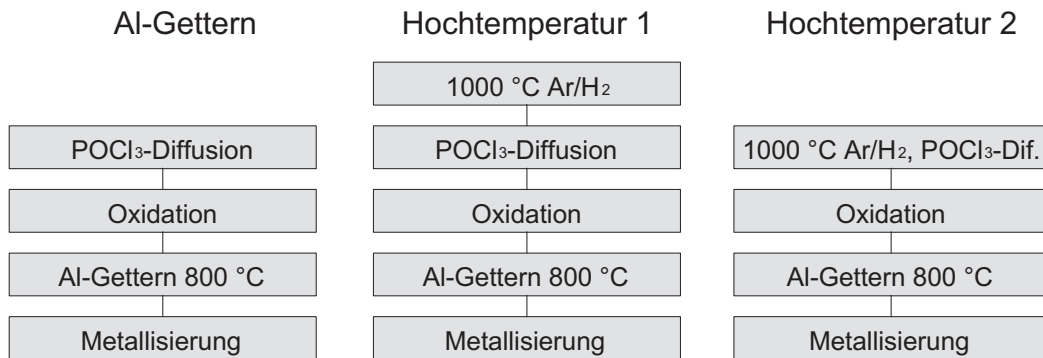


Abbildung 5.10: Prozeßflußdiagramm zur Untersuchung eines Ausheilschritts bei 1000 °C unter Ar/H₂-Atmosphäre vor dem Solarzellenprozeß bei RGS-Silizium.

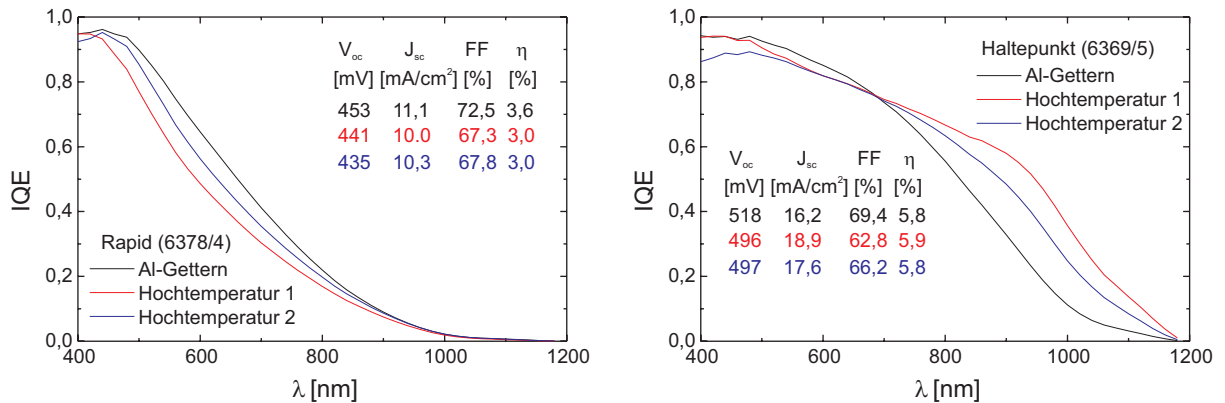


Abbildung 5.11: Interne Quantenausbeuten von Solarzellen aus RGS-Rapidmaterial (6378/4, links) und Haltepunktmaterial (6369/5, rechts) die nach den in Abb. 5.10 gezeigten Sequenzen zur Untersuchung eines Ausheilschritts bei 1000 °C vor dem Zellprozeß hergestellt wurden. Bei beiden Materialien ist ein deutlicher Einfluß auf die Zellparameter sichtbar.

die Wafer 2 h lang bei 1000 °C unter Ar/H₂ befanden, wird auf die Diffusionstemperatur von 820 °C abgekühlt, und die Emitterdiffusion erfolgt. Dies hat den Vorteil, daß die Wafer weniger Temperaturzyklen ausgesetzt sind. Als Vergleichsprozess dient die schon im letzten Abschnitt verwendete Al-Gettersequenz.

Die erhaltenen Ergebnisse entnimmt man Abb. 5.11. Sie sollen für die beiden Materialien getrennt diskutiert werden.

Hochtemperaturschritt im RGS-Rapidmaterial

Im Rapidmaterial ist eine Verschlechterung von allen Zellparametern sichtbar. Dabei sinkt J_{sc} stärker, wenn der Ausheilschritt nicht in Verbindung mit der P-Diffusion durchgeführt wird. Da bei der Sequenz Hochtemperatur 1 der Bereich zwischen 600–900 °C zweimal mehr durchfahren wird, können sich bei dieser Sequenz auch mehr Neue Donatoren bilden als bei der Sequenz Hochtemperatur 2 und zu einem Rückgang in J_{sc} führen.

Signifikant ist auch das Absinken des Füllfaktors bei beiden Ausheilschritten. Bei 1000 °C können sich Verunreinigungen umlagern und Kristalldefekte dekorieren. Die so leitfähig gemachten Defekte können zu lokalen Kurzschlüssen durch die Raumladungszone führen und gemäß der Darstellung in Kapitel 5.1.3 Füllfaktor und V_{oc} erniedrigen.

Wie auch am Verlauf der IQE ersichtlich, erfolgte durch die Ausheilschritte keine Steigerung der Diffusionslänge. In Kapitel 4.3.3 konnte jedoch nachgewiesen werden, daß die Diffusionslänge in RGS-Rapidmaterial durch einen Ausheilschritt alleine gesteigert werden kann. Daher muß während des Hochtemperaturschritts eine Umlagerung der Defekte oder eine Ausclustering erfolgen, die im Laufe des nachfolgenden Solarzellenprozesses zu einer Erniedrigung der Diffusionslänge führt.

Hochtemperaturschritt im RGS-Haltepunktmaterial

Auch im RGS-Haltepunktmaterial sinkt sowohl V_{oc} wie auch der Füllfaktor deutlich, wenn ein Ausheilschritt vor dem Zellprozeß durchgeführt wird. Die mögliche Erklärung dafür besteht wiederum darin, daß Defekte, die die Raumladungszone durchstoßen, während des Hochtemperaturschritts mit Verunreinigungen dekoriert werden, und so eine leitende Verbindung zwischen Emitter und Basis bilden. Allerdings ist im Haltepunktmaterial

eine deutliche Steigerung in J_{sc} für Zellen mit Ausheilschritt zu erkennen. Hier ist die Steigerung um so größer, je länger der Wafer sich bei hohen Temperaturen befindet, bei denen Verunreinigungen und Versetzungen beweglich sind.

Neben dem schon in Kapitel 4.1.2 beobachteten Rückgang der Versetzungsdichte nach einem Ausheilschritt kann auch die Anlagerung von Verunreinigungen an schon bestehende Defekte (Korngrenzen, Präzipitate) dazu führen, daß die Defektdichte in den Kristalliten zurückgeht. Dies hätte eine Steigerung der Diffusionslänge in den Kristalliten zur Folge. Auffällig in Abb. 5.11 ist der abgeflachte Verlauf der IQE zwischen 500–900 nm für die Zellen mit Ausheilschritt. Dieser Verlauf läßt sich unter der Annahme einer einheitlichen Diffusionslänge in der Zelle und einer zweidimensionalen Emittierstruktur nicht simulieren. Denkbar sind zwei Erklärungen:

- Die Diffusionslänge im Kristallvolumen ist tatsächlich auf den Wert angestiegen, den man anhand der IQE im langwelligen Bereich in Abb. 5.11 rechts vermuten könnte. Die Verunreinigungen haben sich an ausgedehnte Kristalldefekte angelagert und neu gebildete rekombinationsaktive Defekte in der Raumladungszone vermindern die IQE im mittleren Spektralbereich.
- Während des Hochtemperaturschritts haben sich Verunreinigungen an ausgedehnte Kristalldefekte (Korngrenzen, Versetzungen) angelagert, die nun n-leitend sind und eine Verlängerung des Emitters in die Tiefe darstellen. Damit können an den Stellen, an denen der Emitter in die Zelle hineinragt, auch Ladungsträger aus tieferen Regionen eingesammelt werden und zu einer höheren IQE im langwelligen Spektralbereich führen. Da dies nur lokal an den Orten der Defekte stattfindet und nicht notwendigerweise die Diffusionslänge an sich gesteigert wurde, ergibt sich qualitativ der in Abb. 5.11 rechts beobachtete Verlauf mit einer „Ausbuchtung“ bei längeren Wellenlängen.

Welche Erklärung gültig ist, kann mit dieser Untersuchung allein nicht entschieden werden. Denkbar ist auch eine Kombination der beiden Phänomene.

Die Untersuchungen zum Einfluß von Ausheilschritten auf die Solarzellenparameter haben demonstriert, daß sich zwar Effekte nachweisen lassen, aber letztlich keine signifikante Steigerung des Wirkungsgrads erreicht wird. Im günstigsten Fall erreicht man im Haltepunktmaterial eine Umverteilung der Solarzellenparameter, der Wirkungsgrad bleibt jedoch nahezu konstant.

5.3 MIRHP-Passivierung von RGS-Silizium

In Kapitel 1.2 wurde gezeigt, daß in Solarzellen aus verschiedenen multikristallinen Silizium-Materialien durch eine Passivierung von Kristalldefekten mit Wasserstoff Verbesserungen in allen Zellparametern erzielt werden können. Dies konnte in Kapitel 2.6 auch für besonders defektreiches Material demonstriert werden, wenn der Solarzellenprozeß auf eine H-Passivierung hin optimiert wird. Im vorliegenden Abschnitt soll der Einfluß der in Kapitel 1.2 beschriebenen MIRHP-Passivierung auf Solarzellen aus RGS-Silizium untersucht werden.

5.3.1 Optimierung der Passivierungsdauer

Bereits die in Kapitel 1.2.3 durchgeführten Untersuchungen bei konstanter Passivierungstemperatur von 350 °C an RGS-Haltepunktmaterial (Abb. 1.10) haben ergeben, daß bei der gewählten Temperatur auch nach 2 h Passivierungsdauer Steigerungen in J_{sc} auftreten und noch kein Sättigungswert erreicht ist. Dies läßt darauf schließen, daß die Diffusion von Wasserstoff gegenüber anderen multikristallinen Silizium-Materialien gehemmt wird. Bei der dortigen Untersuchung schien es einen Zusammenhang zwischen einem hohen Gehalt an interstitiellem Sauerstoff O_i im Silizium und einer langsameren Diffusion von Wasserstoff zu geben. Dies Verhalten sollte in RGS-Rapidmaterial mit einem deutlich höherem Gehalt an interstitiellem Sauerstoff noch ausgeprägter zu beobachten sein. Daher wurde auch an diesem Material der Verlauf der Zellparameter in Abhängigkeit der Passivierungsdauer bei konstanter Passivierungstemperatur untersucht.

Wie man in Abb. 5.12 erkennt, steigt J_{sc} auch nach 10 h Passivierungsdauer immer noch weiter an. Im Vergleich dazu konnte in Kapitel 1.2 nachgewiesen werden, daß in Silizium-Materialien mit einem geringeren O_i -Gehalt bereits nach 1–2 h keine Steigerungen in J_{sc} mehr zu beobachten sind. Beachtlich sind außerdem die absoluten Steigerungen, die auf Rapidmaterial mit einer H-Passivierung erreicht werden können. Beim hier verwendeten Standardzellprozeß mit homogener Emitterstruktur ist ein Absinken des Füllfaktors erst nach einer Passivierungsdauer von mehr als 4 h zu erkennen. Für andere Materialien mit geringerem O_i -Gehalt wurde ein Absinken des Füllfaktors bereits nach einer Passivierungsdauer von 1 h beobachtet. Falls der Grund des Rückgangs tatsächlich mit der

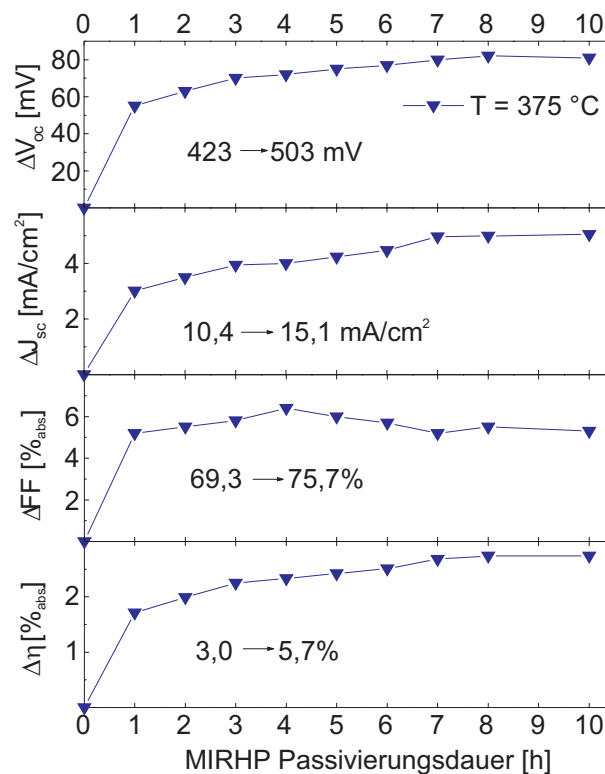


Abbildung 5.12: Einfluß der MIRHP-Passivierungsdauer auf eine RGS-Solarzelle aus Rapidmaterial. Durch den hohen Gehalt an interstitiellem Sauerstoff ist die Diffusion von Wasserstoff verlangsamt und J_{sc} steigt auch noch nach 10 h Passivierungsdauer weiter an. Angegeben sind außerdem die Höchstwerte der Zellparameter (ohne Antireflexionsschicht).

Freisetzung von Titan aus dem Frontkontakt und anschließender Diffusion in die Raumladungszone erklärt werden kann (Kapitel 1.2.3), würde damit auch die Diffusion von Titan bei höherem O_i -Gehalt gehemmt sein.

Die großen Steigerungen können neben der Passivierung von Korngrenzen und Versetzungen vor allem mit einer Absenkung der Konzentration von elektrisch aktiven Neuen Donatoren erklärt werden [117], die sich während des Zellprozesses gebildet haben.

5.3.2 Optimierung der Passivierungstemperatur

Nachdem bestätigt wurde, daß die Diffusion in RGS-Rapidmaterial gegenüber Materialien mit geringerem O_i -Gehalt verlangsamt ist, wird nun der Einfluß der Passivierungstemperatur untersucht. Dazu wurde die Untersuchung von Kapitel 5.3.1 bei drei weiteren Temperaturen wiederholt. Die verwendeten Solarzellen stammen alle vom selben RGS-Wafer (6378/3) und wurden identisch prozessiert. Die Ergebnisse sind in Abb. 5.13 aufgeführt. Auffällig sind vor allem drei Dinge:

- J_{sc} steigt mit zunehmender Passivierungstemperatur schneller an und strebt einem Sättigungswert zu. Die Begründung dafür ist die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskonstanten.
- Der Füllfaktor beginnt bei höheren Passivierungstemperaturen bereits nach kürzerer Passivierungsdauer merklich zu sinken. Dies kann im Rahmen des hier und in

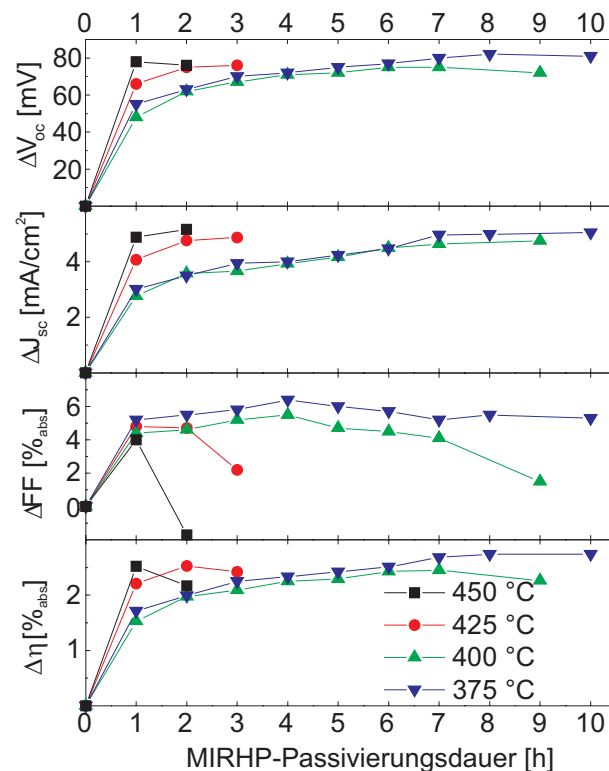


Abbildung 5.13: Einfluß der MIRHP-Passivierungstemperatur auf RGS-Solarzellen aus Rapidmaterial (6378/3). Höhere Temperaturen führen zu einer schnelleren Passivierung, aber auch zu einer früheren Degradation des Füllfaktors durch eine Verringerung des Parallelwiderstands.

[39] entwickelten Modells mit einer erhöhten Diffusivität von Titan bei höheren Temperaturen erklärt werden.

- V_{oc} steigt zunächst schneller bei höheren Temperaturen, fängt aber bereits zu einem Zeitpunkt zu sinken an, zu dem J_{sc} immer noch ansteigt. Als Ursache dafür kann ebenfalls gelten, daß Metall aus dem Frontgrid in den Bereich der Raumladungszone gelangt und den Parallelwiderstand der Solarzelle reduziert. Wenn die Passivierung vor der Metallisierung durchgeführt wird, kann der Abfall im Füllfaktor und in V_{oc} vermieden werden.

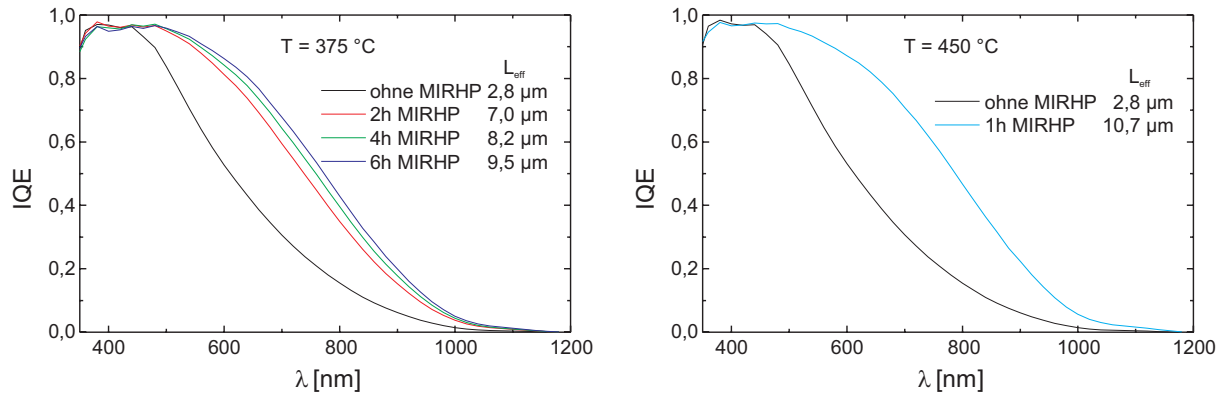


Abbildung 5.14: Einfluß der MIRHP-Passivierungsdauer und -temperatur (375 °C links, 450 °C rechts) auf die internen Quantenausbeuten von RGS-Solarzellen aus Rapidmaterial (6378/3). Angegeben sind außerdem die nach Basore ermittelten Werte L_{eff} der effektiven Diffusionslänge. Durch die höhere Diffusivität wächst L_{eff} bei zunehmender Temperatur schneller an.

Der Einfluß der H-Passivierung auf die interne Quantenausbeute ist in Abb. 5.14 dargestellt. Mit zunehmender Passivierungsdauer erhöht sich die IQE im langwelligeren Spektralbereich. Angegeben ist hier zusätzlich der nach Basore ermittelte Wert der effektiven Diffusionslänge. Wiederum zeigt sich die höhere Diffusivität von Wasserstoff bei höherer Passivierungstemperatur.

Auch die Dunkelkennlinien werden durch den MIRHP-Passivierungsschritt beeinflusst. In Abb. 5.15 links erkennt man, daß nach 1 h Passivierung der Parallelwiderstand deutlich absinkt. Dabei verändert sich auch die Form der Kennlinie in Sperrichtung. Die Kennlinie der unpassivierten Zelle ähnelt dem in Abb. 5.4 präsentierten Verlauf einer Zelle aus Haltepunktmaterial, der durch einen Shuntmechanismus durch die Raumladungszone geprägt war⁵. Die Kennlinien nach der MIRHP-Passivierung ergeben untereinander einen parallel verschobenen Verlauf, im Vergleich zur unpassivierten Zelle hat sich jedoch auch die Form der Kennlinie verändert. Dies kann wie folgt erklärt werden.

Im ersten Schritt werden Defekte in der Raumladungszone passiviert, die für den an einen Kurzschluß erinnernden Verlauf der Kennlinie verantwortlich sind. Es ist allerdings noch ungeklärt, um welche Art von Defekten es sich dabei handelt. Mit längerer Passivierungsdauer kann zunehmend Metall aus dem Frontkontakt eventuell entlang von Korngrenzen oder Versetzungen in die Raumladungszone gelangen und den Parallelwiderstand erniedrigen. Dieser „echte“ Kurzschluß sorgt dann dafür, daß die Kennlinie für negative Spannungen parallel nach oben verschoben wird. Gleichzeitig sinkt der Sättigungsstrom I_{01} durch die zunehmende Passivierung von Defekten im Kristallvolumen.

⁵Die dort abgebildete Kennlinie war ein Extremfall.

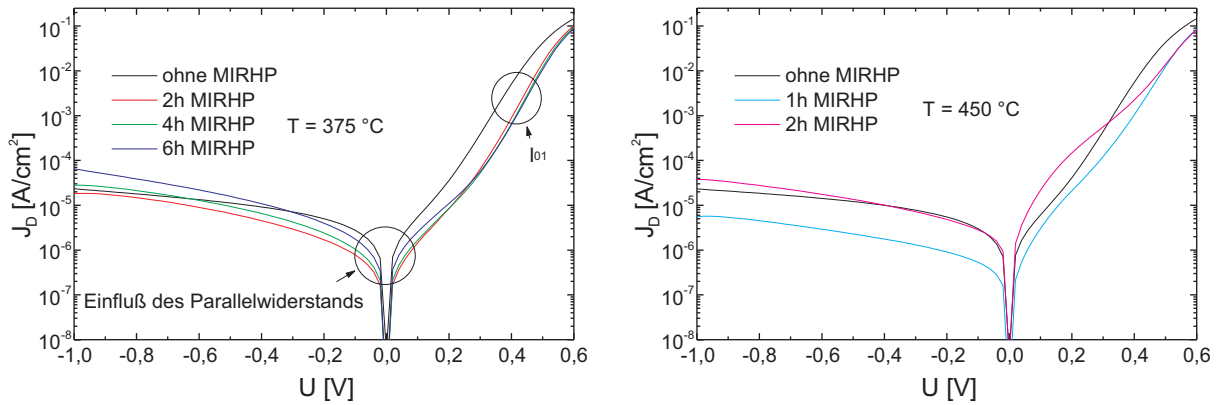


Abbildung 5.15: Einfluß der MIRHP-Passivierungsdauer und -temperatur (375 °C links, 450 °C rechts) auf die Dunkelkennlinien von RGS-Solarzellen aus Rapidmaterial (6378/3). Nachdem der Parallelwiderstand zunächst sinkt, wächst er mit zunehmender Passivierungsdauer wieder an.

5.3.3 D-Profilmessungen

In den beiden letzten Abschnitten konnte nachgewiesen werden, daß die MIRHP-Passivierung in RGS-Silizium deutlich langsamer vonstatten geht als in multikristallinen Silizium-Materialien mit einem geringeren Gehalt an interstitiellem Sauerstoff. Hier soll nun versucht werden, das Profil zu bestimmen, das sich während der Passivierung ausbildet. Dazu werden verschiedene Passivierungsdauern und -temperaturen sowohl an Haltepunkt- wie auch an Rapidmaterial untersucht. Als Nachweismethode dient die Sekundärionen-massenspektroskopie (SIMS), bei der mit einem Ionenstrahl Atome aus der Probe herausgeschossen und anschließend massenspektroskopisch aufgelöst detektiert werden⁶. Mit zunehmender Dauer wird so Schicht für Schicht abgetragen, und man erhält die Konzentration der Elemente in Abhängigkeit von der Tiefe. Da die Nachweisgrenze für Wasserstoff in SIMS-Anlagen relativ hoch ist⁷, wurde die Passivierung mit Deuterium durchgeführt. Es handelt sich also nicht mehr um eine MIRHP- sondern eine MIRDP-Passivierung. Da sich Wasserstoff und Deuterium in ihren Bindungsenergien mit anderen Elementen fast nicht unterscheiden⁸, ist der einzige Unterschied, daß die Diffusionskonstante von Deuterium im Vergleich zu Wasserstoff unter der Annahme von Fickscher Diffusion um den Faktor $\sqrt{2}$ reduziert ist [148].

Variation der Passivierungsdauer

Zunächst wurde der Einfluß der Passivierungsdauer auf das D-Diffusionsprofil untersucht. Dazu wurden für jedes Material vier Solarzellen passiviert, die jeweils vom gleichen RGS-Wafer stammen. Abb. 5.16 enthält die gemessenen D-Profile. Im Rapidmaterial existiert für alle Passivierungen ein Sättigungswert in der D-Konzentration von etwa $3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Dieser ist um eineinhalb Größenordnungen höher als bei der multikristallinen Solarzelle aus Baysix SOPLIN Material, die als Referenz diente. Der Unterschied liegt in der höheren Defektdichte im sehr homogenen RGS-Rapidmaterial begründet. Noch einmal wird die verlangsamte Diffusion sichtbar. Während der Baysix-Wafer bereits nach einer Passivierungsdauer von 1 h bei 375 °C passiviert wird (Zelldicke 300 μm), ist die Konzentration

⁶Die SIMS-Messungen der Deuteriumprofile wurden über die Bayer AG durchgeführt.

⁷Durch die Anwesenheit von Feuchtigkeit in der Umgebung.

⁸Der Unterschied der Bindungsenergien zwischen Si-H und Si-D ist <1% [147].

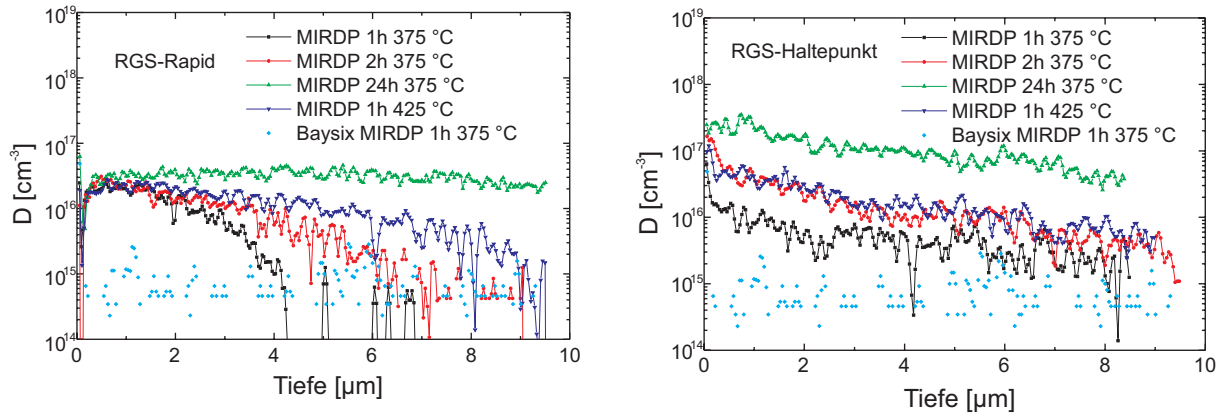


Abbildung 5.16: SIMS-Profile der Deuterium-Konzentration nach unterschiedlichen MIRDP-Passivierungen für Solarzellen aus Rapidmaterial (6379/7, links) und Haltepunktmaterial (6417/3, rechts). Während im Rapidmaterial ein Sättigungswert existiert, steigt die D-Peakkonzentration im Haltepunktmaterial mit der Passivierungsdauer.

von Deuterium im Rapidmaterial in 4 μm Tiefe bei gleicher Passivierungstemperatur bereits um mehr als eine Größenordnung gesunken. Mit einer Erhöhung der Passivierungstemperatur auf 425 °C kann eine deutlich schnellere Passivierung erreicht werden. Im RGS-Haltepunktmaterial wird bei den in Abb. 5.16 rechts angegebenen D-Profilen kein Sättigungswert erreicht. Vielmehr steigt hier die Peakkonzentration sowohl mit zunehmender Passivierungsdauer als auch mit der Passivierungstemperatur an. Die maximal erreichten Konzentrationen liegen dabei um fast eine Größenordnung über den (schon sehr hohen) Konzentrationen im RGS-Rapidmaterial. Da die Defektkonzentrationen in beiden Materialien ähnlich sein sollten (Korngröße, Versetzungsdichten) und eine Passivierung von Neuen Donatoren im Rapidmaterial dort zu eher höheren Werten führen sollte, muß im Haltepunktmaterial ein weiterer Einfangmechanismus für Deuterium gegeben sein. Dieser ist noch nicht aufgeklärt. Denkbar ist jedoch, daß Deuterium in oder an den Sauerstoffpräzipitaten angelagert wird, oder daß er in Hohlräume („voids“) eingelagert werden kann. Weiter ist zu erkennen, daß die Diffusivität im RGS-Haltepunktmaterial größer ist als im Rapidmaterial, in dem ein höherer Gehalt an interstitiellem Sauerstoff vorliegt.

Variation der Passivierungstemperatur

Um den Einfluß der Passivierungstemperatur auf das D-Profil zu untersuchen, wurden MIRDP-Passivierungen bei unterschiedlichen Temperaturen aber konstanter Dauer vorgenommen. Die Ergebnisse sind Abb. 5.17 zu entnehmen. Im Rapidmaterial ist wiederum eine Sättigung bei in etwa dem gleichen Wert wie in Abb. 5.16 links zu erkennen. Dies spricht wiederum für die Homogenität des RGS-Rapidmaterials. Allerdings ist ein leichter Rückgang dieses Sättigungswerts mit steigender Temperatur zu beobachten. Als Ursache hierfür kann Ausdiffusion von Deuterium bei höheren Temperaturen angenommen werden [39].

Die Solarzellen aus RGS-Haltepunktmaterial, deren D-Profile in Abb. 5.17 rechts abgebildet sind, wiesen vor der D-Passivierung nicht so homogene Zellparameter auf, wie die in Abb. 5.16 rechts untersuchten Zellen. Danach ist zu vermuten, daß in diesem Wafer veränderte Defektstrukturen vorliegen. Daher können die Werte der beiden Untersuchungen auf Haltepunktmaterial nicht direkt miteinander verglichen werden. Sichtbar ist ein

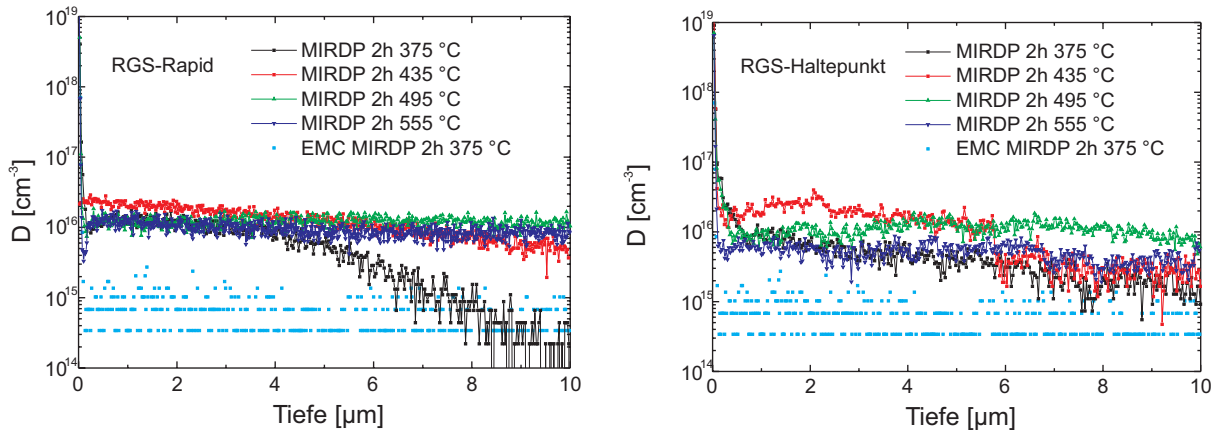


Abbildung 5.17: SIMS-Profile der Deuterium-Konzentration in Abhängigkeit der Passivierungstemperatur für Solarzellen aus Rapidmaterial (6448/4, links) und Haltepunktmaterial (6356/6, rechts). Bei beiden Materialien ist ein Absinken der Peakkonzentration mit zunehmender Passivierungstemperatur zu erkennen, der mit der Ausdiffusion von Deuterium erklärt werden kann.

Anstieg der Peakkonzentration bis zu einer Passivierungstemperatur von 435 °C. Danach sinkt die Peakkonzentration von D wieder, was wiederum auf das Ausdiffundieren von Deuterium aus dem Wafer zurückzuführen ist⁹

Das bedeutet, daß die Passivierungstemperatur nicht willkürlich erhöht werden kann, um eine schnellere Passivierung zu erzielen. Vielmehr ergeben sich optimale Temperaturen, bei denen noch keine Ausdiffusion auftritt. Ob ein Absinken der Peakkonzentration toleriert werden kann, da eventuell bereits mit einer niedrigeren Konzentration alle passivierbaren Defekte deaktiviert werden können, ist noch nicht geklärt. Es handelt sich hierbei um einen wichtigen Punkt, der noch untersucht werden muß.

5.3.4 LBIC-Untersuchungen

Nachdem die letzten beiden Abschnitte deutlich gemacht haben, daß Wasserstoff in verhältnismäßig großer Menge in RGS-Silizium gebunden wird, soll nun geklärt werden, welche Gebiete in der Zelle passiviert werden. Abb. 5.18 enthält die Werte der effektiven Diffusionslänge L_{eff} für zwei benachbarte RGS-Solarzellen aus Haltepunktmaterial vor und nach einer MIRHP-Passivierung (1 h, 400 °C). Wie aus Abb. 5.16 rechts entnommen werden kann, ist bei dieser Passivierungsdauer der Wafer noch nicht vollständig passiviert. Sichtbar sind Steigerungen von L_{eff} in allen Gebieten der Zelle. Dennoch sind nach der MIRHP-Passivierung ähnliche Strukturen erkennbar, daß heißt, in Gebieten mit niedrigen Diffusionslängen vor der MIRHP-Passivierung finden sich auch nach der Passivierung die niedrigsten Werte. Insgesamt ist dabei eine Verbreiterung im Histogramm ersichtlich. Es hat also den Anschein, als ob in defektreichen Gebieten mit hoher Rekombination vor der Passivierung die Diffusion von Wasserstoff gegenüber den Gebieten mit weniger Rekombination verlangsamt ist. Bei der verwendeten Laserfleckgröße von etwa 50 μm sollten sich Korngrenzeneffekte im RGS-Material nicht mehr bemerkbar machen.

⁹Neueste Ergebnisse zur Ausdiffusion von Wasserstoff aus MIRHP-passivierten RGS-Solarzellen aus Rapid- und Haltepunktmaterial haben ergeben, daß die Ausdiffusion von Wasserstoff in Rapidmaterial bei höheren Temperaturen als im Haltepunktmaterial beginnt [149], was im Einklang mit den hier gezeigten Ergebnissen für Deuterium steht.

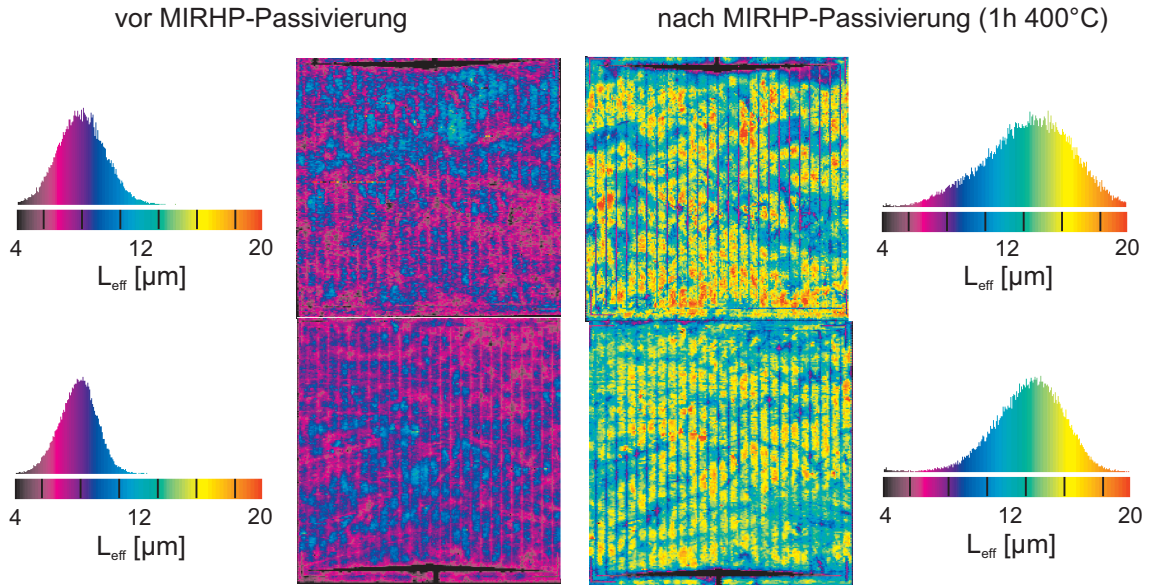


Abbildung 5.18: Einfluß der MIRHP-Passivierung auf die effektive Diffusionslänge L_{eff} für zwei benachbarte RGS-Solarzellen aus Haltepunktmaterial (6412/3). Verbesserungen finden in allen Regionen statt.

Bestimmung der Diffusionskonstante der Minoritätsladungsträger

In Kapitel 4.2.2 wurde nachgewiesen, daß die Hall-Beweglichkeit der Majoritätsladungsträger in p-dotiertem RGS-Silizium geringer ist als in monokristallinem Silizium. Auch nach einer H-Passivierung bleibt die Beweglichkeit bei Raumtemperatur um einen Faktor 2–3 unter dem Literaturwert von einkristallinem Silizium (Kapitel 4.2.3). Nach Gleichung 4.17 ist damit auch die Diffusionskonstante D der Majoritäten um den gleichen Faktor verringert.

Es kann vermutet werden, daß für Majoritäten und Minoritäten die gleichen Streumechanismen in RGS-Silizium vorliegen. Dennoch soll hier versucht werden, die Diffusionskonstante D_n der Minoritäten unabhängig von den erzielten Ergebnissen aus Kapitel 4.2 zu bestimmen, da diese für die Parameter in der Solarzelle von Bedeutung ist.

Abb. 5.19 zeigt links die mit einer LBIC-Messung bestimmten Werte der effektiven Diffusionslänge L_{eff} in einer MIRHP-passivierten RGS-Solarzelle aus Haltepunktmaterial. Die Werte von L_{eff} sind quadratisch skaliert. Im rechten Teil sind die an dieser Zelle gemessenen Werte der effektiven Lebensdauer τ_{eff} gegeben, nachdem die Metallisierung abgeätzt wurde. Die Messung wurde in Niedriginjektion mit einer Laserintensität von $20 \cdot 10^{12}$ Photonen/($\text{cm}^2 \cdot \text{Puls}$) durchgeführt. Dabei war die Oberfläche der Zelle noch durch den p/n-Übergang und das thermische Oxid passiviert¹⁰. Daher sollten die Werte von τ_{eff} in guter Näherung den wahren Lebensdauern im Kristallvolumen τ_b entsprechen. Für geringe Werte von L_{eff} liefert der Basore-Fit ebenfalls in guter Näherung die wahre Diffusionslänge L_{diff} der Minoritätsladungsträger [26].

Wie man erkennt, entsprechen Bereiche höherer Lebensdauer den Gebieten, in denen eine größere Diffusionslänge gemessen wird. Mit Hilfe von Gleichung 2.5 kann somit aus den beiden Messungen die Diffusionskonstante der Elektronen im p-dotierten RGS-Haltepunktmaterial nach dem Zellprozeß einschließlich MIRHP-Passivierung bestimmt

¹⁰Vergleiche mit den Messungen in Abb. 4.18 und 4.19.

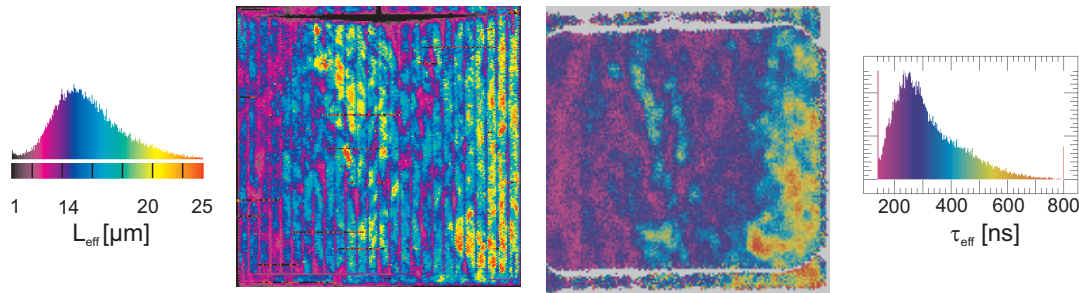


Abbildung 5.19: Vergleich der effektiven Diffusionslängen L_{eff} (bestimmt mit LBIC-Messung) und effektiven Lebensdauern τ_{eff} (bestimmt mit MW-PCD) der Minoritätsladungsträger in RGS-Haltepunktmaterial (6417/3) nach dem Zellprozeß einschließlich H-Passivierung. Gebiete mit hoher Lebensdauer entsprechen eindeutig Bereichen mit hoher Diffusionslänge.

werden. Danach ergibt sich für die Werte mit der größten Häufigkeit ($15,5 \mu\text{m}$ und 245 ns) ein Wert von $9,8 \text{ cm}^2/\text{s}$ für die Diffusionskonstante D_n der Elektronen. Gegenüber dem Literaturwert von etwa $31 \text{ cm}^2/\text{s}$ bei einer Dotierung von $3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ [139] ergibt sich also eine Reduktion der Diffusionskonstante der Elektronen um etwa den Faktor 3 in RGS-Haltepunktmaterial.

5.4 Mechanische V-Textur

In Solarzellen gibt es zwei wesentliche Aspekte, die bedacht werden müssen, wenn eine hohe Effizienz erreicht werden soll:

- Die einfallenden Photonen sollen möglichst alle in das Kristallvolumen eindringen und dort ihre Energie durch die Bildung von Elektron-Loch Paaren abgeben. Das bedeutet, daß die Zelle eine geringe Reflektivität und eine ausreichende effektive Dicke haben muß, damit alle Photonen absorbiert werden.
- Die so entstandenen Minoritätsladungsträger müssen durch Diffusion und Drift den p/n-Übergang erreichen, damit sie eingesammelt werden und zum Strom beitragen können. Das setzt eine hohe Diffusionslänge im Silizium bzw. eine geringe Entfernung zwischen dem Ort der Generation der Ladungsträger und dem Emitter voraus. Außerdem dürfen die Ladungsträger nicht an den Oberflächen rekombinieren.

In monokristallinem Silizium wird eine geringe Reflektivität durch die chemische Behandlung der Oberfläche mit anisotropen Ätzlösungen erzielt, wobei invertierte oder aufrechte Pyramiden gebildet werden [4]. In multikristallinem Silizium ist dieses Verfahren weniger geeignet, da die statistische Verteilung der Kornorientierungen eine effektive chemische Oberflächentextur verhindert. Auch ist die Diffusionslänge in multikristallinem Silizium normalerweise durch Kristalldefekte (Korngrenzen, höhere Versetzungsdichten und Konzentrationen von Verunreinigungen) geringer als in Silizium-Einkristallen. Mit einer mechanischen Oberflächentextur lassen sich diese Probleme teilweise lösen [150–152].

Für die Untersuchungen in dieser Arbeit wurde zur makroskopischen mechanischen Texturierung eine konventionelle Wafersäge (DISCO DAD320) mit angeschrägtem Sägeblatt verwendet, das ein V-Profil in den Wafer schneidet.

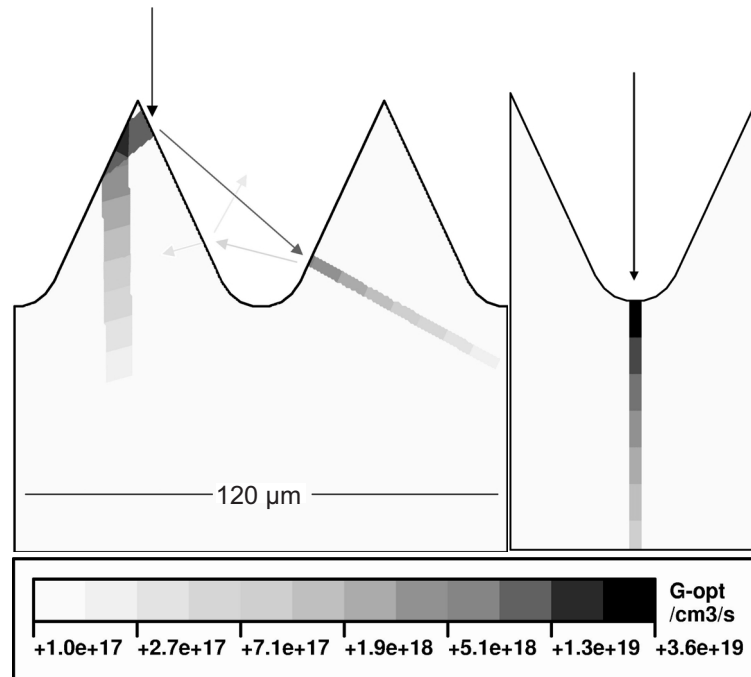


Abbildung 5.20: Generationsprofil für zwei senkrecht auf eine mechanisch V-texturierte Solarzellenoberfläche einfallende Lichtstrahlen. Lichtstrahlen, die auf eine V-Spitze einfallen, sorgen durch die schräge Einkopplung für eine erhöhte Generationsrate im Bereich der V-Spitze [153].

5.4.1 Simulationen

Generationsprofil

In multikristallinem Silizium mit geringer Diffusionslänge spielt die Entfernung des Generationsorts der Ladungsträger vom Emitter eine entscheidende Rolle, wenn möglichst viele Ladungsträger eingesammelt werden sollen. Daher ist bei einer Oberflächentextur auch das Generationsprofil zu beachten, das durch die schräge in die Zelle eingekoppelten Photonen im Vergleich zu einer untexturierten Oberfläche verändert wird. In Abb. 5.20 ist das simulierte Generationsprofil für zwei senkrecht einfallende Lichtstrahlen auf eine mechanisch texturierte Oberfläche zu erkennen. Zum einen wird sichtbar, daß durch Mehrfachreflexion die Einkopplungswahrscheinlichkeit steigt und die Reflektivität erniedrigt wird. Außerdem werden Lichtstrahlen, die auf eine V-Spitze einfallen, schräge in die Zelle eingekoppelt und sorgen dafür, daß die Generation von Ladungsträgern in der V-Spitze erhöht wird. Abb. 5.21 zeigt eine Simulation des kompletten Generationsprofils bei homogener senkrechter Beleuchtung. Hier erkennt man, daß ein Großteil der Ladungsträger in der V-Spitze erzeugt wird.

Einsammelwahrscheinlichkeit

Der Abstand zwischen Generationsort und Emitter bestimmt die Wahrscheinlichkeit, mit der die Ladungsträger eingesammelt werden. Wie aus Abb. 5.20 und 5.21 ersichtlich wird, ist durch das schräge Einkoppeln der Photonen und den Verlauf des Emitters auf der texturierten Oberfläche der Abstand zur am nächsten gelegenen Oberfläche¹¹ im Bereich der

¹¹Und damit zum Emitter.



Abbildung 5.21: Generationsprofil für senkrechten Lichteinfall auf eine V-texturierte Solarzelle. Ein Großteil der Ladungsträger wird im Bereich der V-Spitze generiert [153].

V-Spitze erniedrigt. Wenn die Photonen im Bereich des V-Grabens in die Zelle eindringen, werden Ladungsträger allerdings weniger effektiv eingesammelt (Abb. 5.20 rechts).

In Abb. 5.22 wurde die interne Quantenausbeute bei 833 nm für eine Solarzelle mit 25 μm Diffusionslänge und einer mechanischen V-Textur, wie sie in Abb. 5.20 sichtbar ist, ortsaufgelöst simuliert [153]. Dabei wird der Lichtstrahl, der die Ladungsträger generiert, senkrecht zum Verlauf der V-Textur bewegt.

Man erkennt, daß die interne Quantenausbeute im Vergleich zu einer flachen Referenzzelle deutlich erhöht wird, wenn die Photonen im Bereich der V-Spitze eingekoppelt werden. Umgekehrt sinkt die IQE gegenüber der flachen Zelle leicht, wenn der Lichtstrahl den gerundeten Graben des V-Profiles trifft¹². Insgesamt wird dadurch die IQE der V-texturierten Zelle bei 833 nm jedoch erhöht, was sich in einem gesteigerten Wert von J_{sc} äußert.

Einfluß der mechanischen V-Textur auf die Zellparameter

Die geringere Reflexion, das schräge Einkoppeln der Photonen¹³ sowie die geringere Distanz zwischen Generationsort und Emitter erhöhen J_{sc} der makroskopisch mechanisch V-texturierten Solarzelle. Andererseits hat die größere Emitterfläche höhere Rekombinationsverluste zur Folge. Daher kann V_{oc} in texturierten Solarzellen im Vergleich zu flachen Zellen sinken.

Abb. 5.23 zeigt das Ergebnis einer Simulation, die diese Effekte quantitativ untersucht. Es werden flache und V-texturierte Zellen mit der Geometrie von Abb. 5.20 und folgenden

¹²In diesem Fall wird die Distanz zwischen Generationsort und Emitter größer (Abb. 5.20).

¹³Und damit das veränderte Generationsprofil.

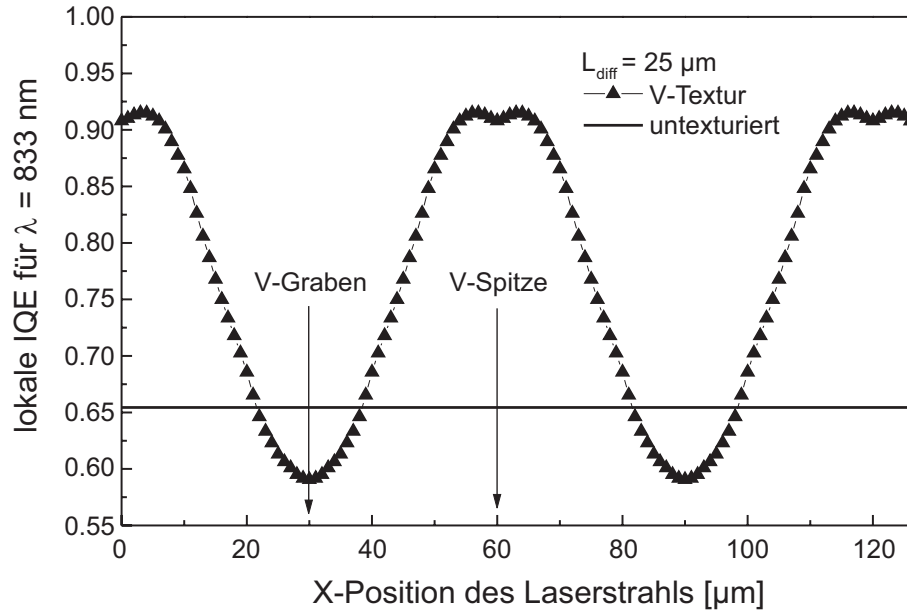


Abbildung 5.22: Simulierte räumlich aufgelöste interne Quantenausbeuten bei 833 nm für eine V-texturierte (Abb. 5.20) und eine flache Solarzelle mit einer Diffusionslänge von $25 \mu\text{m}$. Die V-texturierte Zelle besitzt im Bereich der V-Spitzen eine gegenüber der flachen Referenz deutlich erhöhte IQE aufgrund des veränderten Generationsprofils und der dreidimensionalen Emittierstruktur [153].

Eigenschaften miteinander verglichen: p-Typ $1 \Omega\text{cm}$ Wafer ($300 \mu\text{m}$), Schichtwiderstand $34 \Omega/\text{sq.}$, Emittersättigungsstrom $J_{0e} = 0,5 \text{ pA}/\text{cm}^2$, Doppelantireflexionsschicht, Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit an der Rückseite $S_b = 1000 \text{ cm}/\text{s}$, Serienwiderstand $R_s = 0,7 \Omega\text{cm}^2$, unendlich hoher Parallelwiderstand.

Man erkennt, daß für alle Diffusionslängen J_{sc} durch die oben beschriebenen Effekte in den V-texturierten Zellen deutlich ansteigt. Bei den hier angenommenen Simulationsparametern sinkt V_{oc} aufgrund der größeren Emittierfläche bei allen Diffusionslängen¹⁴. Dennoch ist ein Nettogewinn im Wirkungsgrad bei allen Diffusionslängen zu erzielen.

Die Unterschiede in J_{sc} und im Wirkungsgrad η sind noch einmal in Abb. 5.24 aufgeführt. Gerade für Zellen mit geringen Werten von L_{diff} kann der Wirkungsgrad deutlich gesteigert werden. Die Höhe des Zugewinns in J_{sc} nimmt mit steigender Diffusionslänge ab, da die erhöhte Generation in der V-Spitze und der geringe Abstand zwischen Generationsort und Oberfläche (Emittier) dabei zunehmend an Bedeutung verlieren. Für große Wellenlängen gewinnt neben der weiterhin geringeren Reflexion auch die durch die schräge Einkopplung der Photonen größere effektive Zelldicke an Einfluß. Für dünne Zellen kann dies eine entscheidende Rolle spielen.

5.4.2 RGS-Solarzellen mit mechanischer V-Textur

Verminderte Reflexion

Durch die Möglichkeit der Mehrfachreflexion wird in V-texturierten Solarzellen die Reflexion erniedrigt (Abb. 5.20). In Abb. 5.25 sind die Reflexionen einer flachen und einer mechanisch V-texturierten RGS-Zelle vor und nach dem Aufbringen einer ZnS/MgF_2 -Dop-

¹⁴In Simulationen mit einem modifizierten Modell und anderen Parametern konnte nachgewiesen werden, daß V_{oc} für $L_{diff} > 100 \mu\text{m}$ in V-texturierten Zellen auch ansteigen kann [136].

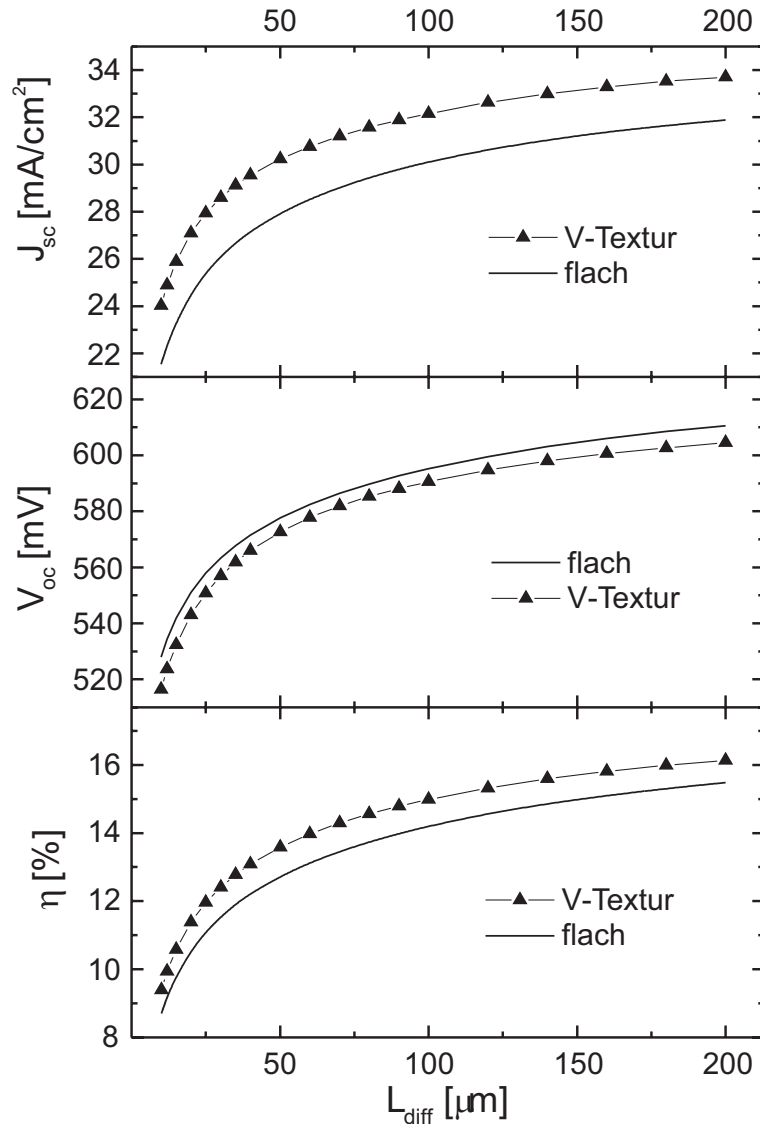


Abbildung 5.23: Simulation der Zellparameter von flachen und makroskopisch mechanisch V-texturierten Solarzellen in Abhängigkeit der Diffusionslänge L_{diff} . Die Zellen haben eine Doppelantireflexionsschicht und die Geometrie der V-Textur ist in Abb. 5.20 sichtbar [153].

pelantireflexionsschicht (DAR) gegeben. Auch mit DAR ergibt sich für die V-texturierte gegenüber der untexturierten Zelle eine deutlich geringere Reflexion¹⁵, die sich in einem Zugewinn in J_{sc} bemerkbar macht. Bei beiden Zellen wurde die Reflexion der Metallfinger mitgemessen, die für eine Reflexion von fast 2% verantwortlich sind. Wird dieser Offset für die in Abb. 5.25 gegebenen Kurven noch abgezogen, so erkennt man, daß die V-texturierte Zelle mit DAR zwischen 450–850 nm nur noch eine Restreflexion <1,5% aufweist. Durch eine makroskopische mechanische V-Textur in Verbindung mit einer ZnS/MgF₂-DAR können die Reflexionsverluste einer Solarzelle demnach minimiert werden. Weitere Verbesserungen in diese Richtung sind kaum noch möglich.

¹⁵Gemittelt über den Wellenlängenbereich 400–1000 nm ist die Reflexion der V-texturierten Zelle etwa 3% niedriger als die der flachen Zelle.

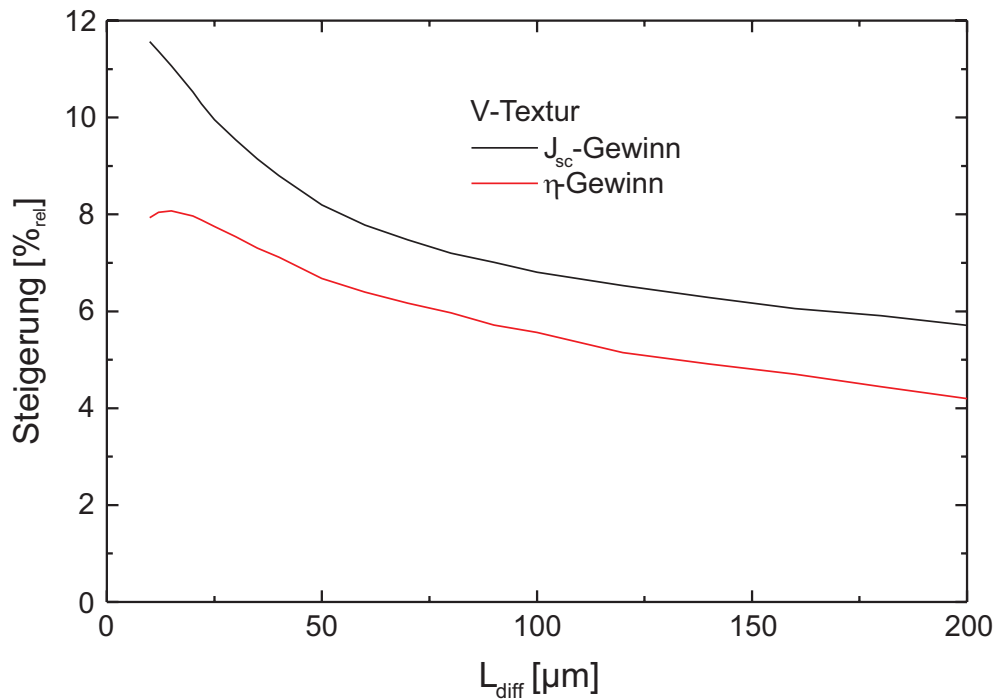


Abbildung 5.24: Zugewinn in J_{sc} und Wirkungsgrad η durch eine mechanische V-Textur im Vergleich zu Zellen mit flachen Oberflächen in Abhängigkeit der Diffusionslänge. Gerade für Zellen mit geringer Diffusionslänge kann der Wirkungsgrad deutlich gesteigert werden. Die Daten wurden auf der Basis der Ergebnisse von Abb. 5.23 gewonnen.

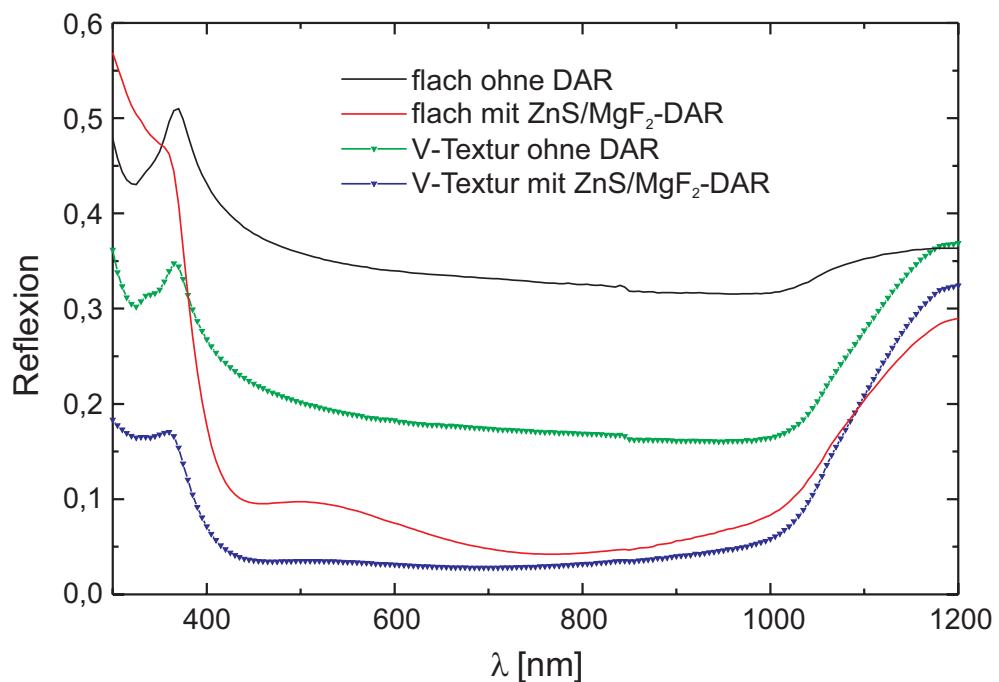


Abbildung 5.25: Reflexion einer flachen und V-texturierten RGS-Solarzelle vor und nach Aufbringen einer Doppelantireflexionsschicht (DAR). Auch mit DAR zeigt die V-texturierte Zelle im Vergleich zur untexturierten eine deutlich geringere Reflexion.

Erhöhte IQE im langwelligen Spektralbereich

Wie durch die Simulationen in Abb. 5.22 nachgewiesen werden konnte, steigt durch die makroskopische V-Textur die interne Quantenausbeute im langwelligen Spektralbereich.

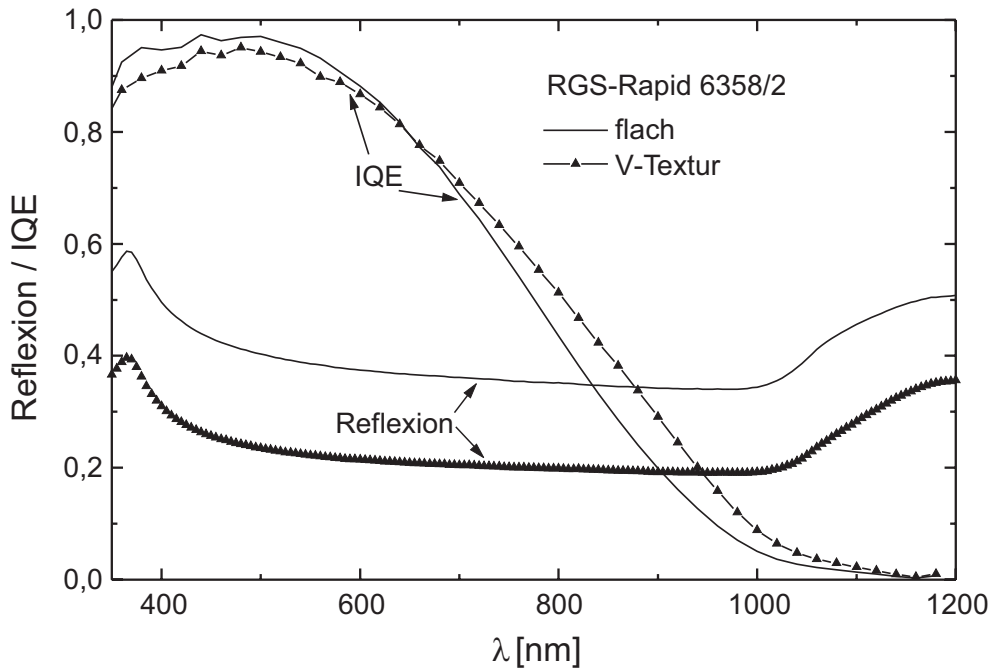


Abbildung 5.26: Interne Quantenausbeuten einer flachen und V-texturierten RGS-Solarzelle. Beide stammen vom Wafer 6358/2 und wurden identisch prozessiert. Im langwelligen Spektralbereich führt die V-Textur zu einer Erhöhung der IQE. Die IQE im kurzwelligen Bereich ist erniedrigt, da bei dieser Zelle Probleme bei der Metallisierung auftraten.

Abb. 5.26 enthält ein Beispiel dafür. Die hier erkennbare Erniedrigung in der IQE bei kleinen Wellenlängen ist auf Probleme bei der Metallisierung zurückzuführen, die bei dieser Zelle während des Fotolithographieschritts auftraten.

Abb. 5.27 verdeutlicht noch einmal den Einfluß der makroskopischen V-Textur auf die interne Quantenausbeute in einer RGS-Solarzelle. Angegeben ist die räumlich aufgelöste interne Quantenausbeute bei 833 nm für einen kleinen Ausschnitt der Zelle, für die durch Messung der Spektralen Empfindlichkeit eine Diffusionslänge von 20–25 μm bestimmt wurde. Am linken Bildrand ist im dunklen Kontrast ein Gridfinger zu erkennen, der auf einem untexturierten Plateau verläuft. Die Steigerungen in den V-Spitzen entsprechen in sehr guter Übereinstimmung den in Abb. 5.22 vorhergesagten Werten, die mit einer angenommenen Diffusionslänge von 25 μm erhalten wurden.

H-Passivierung von V-texturierten RGS-Solarzellen

Die Auswirkungen einer MIRHP-Passivierung auf die charakteristischen Zelldaten einer mechanisch V-texturierten Solarzelle sind in Abb. 5.28 verdeutlicht. Man sieht, daß die interne Quantenausbeute im langwelligen Bereich durch die Steigerung der Diffusionslänge nach der MIRHP-Passivierung zunimmt. Dadurch steigt J_{sc} um 2,8 mA/cm^2 . Sichtbar wird die Verbesserung im Kristallvolumen nach der Wasserstoffpassivierung auch am Absinken des Sättigungsstroms der ersten Diode I_{01} . Der Verlauf der Dunkelkennlinie in Abb. 5.28 rechts ergibt auch, daß der Parallelwiderstand R_{shunt} mit zunehmender Passivierungsdauer abnimmt, was durch das Eindiffundieren von Metall aus dem Frontgrid in die Raumladungszone erklärt werden kann. Dadurch steigt auch die Rekombination in der Raumladungszone und der Sättigungsstrom der zweiten Diode I_{02} wird erhöht. Näher

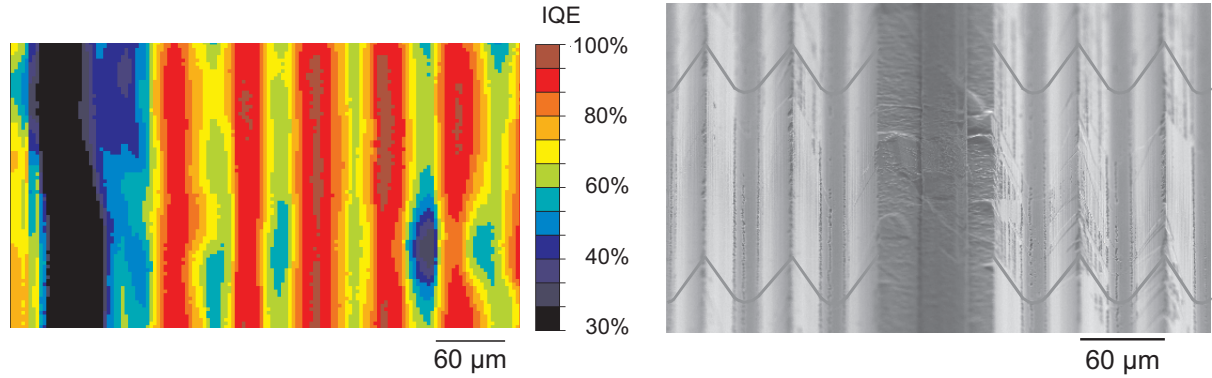


Abbildung 5.27: Links: Räumlich aufgelöste Werte der internen Quantenausbeuten bei 833 nm einer V-texturierten RGS-Solarzelle [155]. In den V-Spitzen ist ein drastisch erhöhter Wert erkennbar, während er in den V-Gräben absinkt. Dieses Bild ist direkt mit der in Abb. 5.22 gezeigten Simulation vergleichbar und eine sehr gute Übereinstimmung ist sichtbar. Rechts ist eine REM-Aufnahme der Zelle zu sehen. Zur Verdeutlichung wurde der Verlauf des V-Profiles nachgezeichnet.

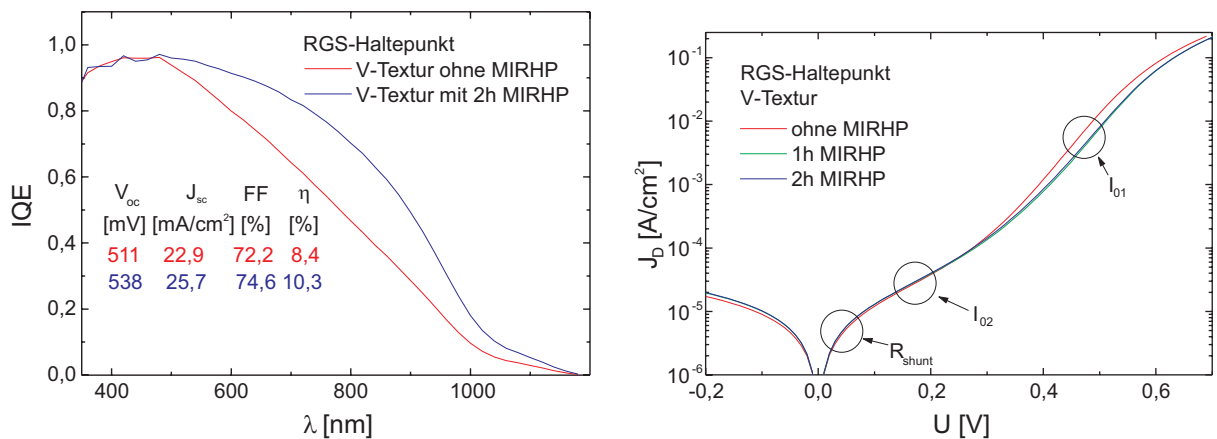


Abbildung 5.28: Einfluß der MIRHP-Passivierung auf eine V-texturierte RGS-Solarzelle aus Haltepunkt-Material. Links: Höhere IQE im langwelligen Spektralbereich durch Verbesserung der Diffusionslänge. Rechts: Geringerer Wert von I_{01} durch Verbesserung der Diffusionslänge, Erhöhung von I_{02} und R_{shunt} mit zunehmender Passivierungsdauer durch Diffusion von Metall aus dem Frontkontakt in die Raumladungszone. Die Zellen haben keine Antireflexionsschicht.

auf dieses Phänomen wurde bereits in Kapitel 5.3 eingegangen.

5.5 Optimierter Solarzellenprozeß

In den Kapiteln 5.2, 5.3 und 5.4 wurden einige Untersuchungen durchgeführt, die die Optimierung des Solarzellenprozesses für RGS-Silizium zum Ziel hatten. Im wesentlichen können drei Punkte zur Steigerung des Wirkungsgrads von RGS-Solarzellen beitragen.

- Leichte Verbesserungen lassen sich durch die Optimierung des Al-Getterschritts herbeiführen, wenngleich die Gettereffektivität wahrscheinlich auch durch den hohen Gehalt an interstitiellem Sauerstoff stark gehemmt wird.
- Die Passivierung von Kristalldefekten durch eine MIRHP-Passivierung mit atomarem Wasserstoff ergibt in RGS-Silizium Verbesserungen in allen Zellparametern.

Wiederum durch den hohen Gehalt an interstitiellem Sauerstoff im Material ist zur vollständigen Passivierung jedoch eine im Vergleich zu anderen multikristallinen Silizium-Materialien höhere Passivierungstemperatur und längere -dauer erforderlich.

- Eine makroskopische mechanische V-Textur bewirkt eine Steigerung von J_{sc} auf dreierlei Weise. Durch die Möglichkeit der Mehrfachreflexion sinkt die Gesamtreflexion der Zelle, das schräge Einkoppeln der Photonen führt zu einem günstigeren Generationsprofil, und der Verlauf des Emitters auf der texturierten Oberfläche verkürzt die Distanz vom Ort der Generation der Ladungsträger zum nächstgelegenen p/n-Übergang, was die Einsammelwahrscheinlichkeit erhöht.

Mit diesen Ergebnissen wurde versucht, den Standardprozeß in einigen Parametern dem RGS-Material anzupassen. So wurde der Wafer nach dem Planarisierungsschritt mechanisch V-texturiert, der Getterschritt betrug wie beim Standardprozeß 800 °C, und die MIRHP-Passivierung wurde bei 375 °C für einige Stunden durchgeführt. Abschließend wurde eine ZnS/MgF₂-Doppelantireflexschicht aufgebracht.

5.5.1 Ergebnisse

Stellvertretend für alle Zellen sollen hier die Ergebnisse der besten Zelle dieses Herstellungsprozesses näher erläutert werden. Abb. 5.29 enthält die internen Quantenausbeuten der besten Zelle vor und nach Aufbringen der ZnS/MgF₂-Doppelantireflexschicht. Die IQE im kurzwelligen Bereich ist nach Aufbringen der DAR leicht erniedrigt, was durch geringe Absorption im ZnS oder eine leichte Strahlenschädigung verursacht durch den

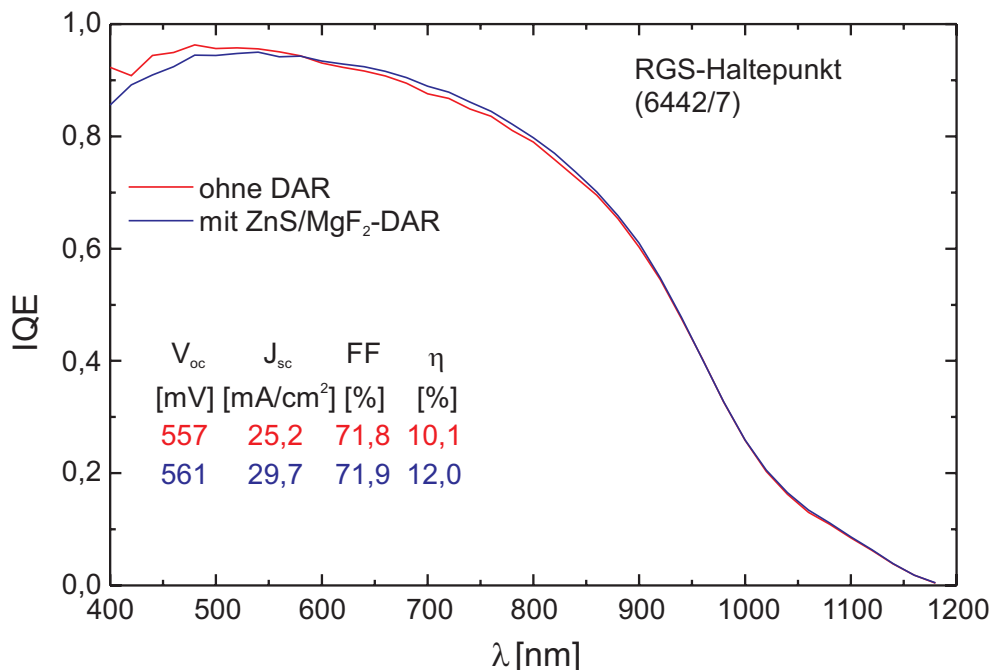


Abbildung 5.29: Interne Quantenausbeuten der besten hergestellten RGS-Zelle vor und nach Aufbringen der ZnS/MgF₂-Doppelantireflexionsschicht. Wie man erkennt, sinkt die IQE im kurzwelligen Spektralbereich nur minimal. Gründe dafür können geringe Absorption im ZnS oder eine leichte Strahlenschädigung verursacht durch den Elektronenstrahlverdampfer sein.

Elektronenstrahlverdampfer erklärt werden kann. Die Reflexion der Zelle wurde bereits in Abb. 5.25 gezeigt und ist nur noch minimal.

Abb. 5.30 gibt die räumlich aufgelöste IQE der Zelle bei 905 nm wieder. Sichtbar sind vor allem in der linken Hälfte der Zelle Gebiete mit hohen Werten der IQE auch im untexturierten Gebiet. Bislang ist noch ungeklärt, ob es sich dabei um besonders defektarme Gebiete handelt oder ob ein anderer Mechanismus dafür sorgt, daß hier Minoritätsladungsträger auch aus tieferen Regionen in der Zelle eingesammelt werden können.

In Abb. 5.31 ist die räumlich aufgelöste IQE bei 905 nm von einem Viertel der Zelle gezeigt (Region 1 in Abb. 5.30). Die Größe des Laserflecks bei dieser Messung betrug $5\ \mu\text{m}$ (FWHM). Im texturierten Bereich ist in den V-Spitzen die deutlich erhöhte IQE im Vergleich zu den untexturierten Gebieten sichtbar. Orte starker Rekombination sind vor allem die Korngrenzen. Aber die Materialqualität schwankt auch innerhalb der Körner, wie im untexturierten oberen Bereich zu erkennen ist. Dies könnten Anzeichen dafür sein, daß entweder die H-Passivierung in diesen Gebieten nicht ausreichend war oder daß die dort anwesenden Rekombinationszentren weniger effektiv H-passivierbar sind.

Abb. 5.32 enthält zwei vergrößerte Ausschnitte aus Abb. 5.31 (Region 2 und 3 aus Abb. 5.30). Im linken Bild erkennt man das in Abb. 5.22 simulierte Verhalten. Die IQE sinkt im V-Graben geringfügig im Vergleich zum untexturierten Gebiet, während sie in der V-Spitze stark ansteigt. Dies ist besonders gut direkt am Übergang zwischen untexturiertem und V-texturiertem Gebiet zu erkennen. Sichtbar ist auch, daß hauptsächlich Korngrenzen die Orte mit erhöhter Rekombination sind. Aber auch innerhalb der einzelnen Kristallite schwankt die Rekombinationsaktivität. Dies ist wahrscheinlich auf die inhomogene Defektverteilung innerhalb des RGS-Wafers zurückzuführen¹⁶. Im rechten Bild ist ein Gebiet wiedergegeben, in dem die Korngrenzen eine relativ hohe Rekombinationsaktivität besitzen. Die MIRHP-Passivierung hat hier nicht so effektiv gewirkt, da die Versetzungen möglicherweise dekoriert sind. Versetzungen in anderen Gebieten der Zelle sind dagegen weniger rekombinationsaktiv.

5.5.2 Historie

Durch den in Kapitel 5.5 beschriebenen optimierten Solarzellenprozeß war es möglich, den Wirkungsgrad auf 12,0% zu steigern¹⁷. Dies stellt den mit Abstand höchsten Wert dar, der jemals auf RGS-Silizium erzielt wurde [157]. In Abb. 5.33 ist die zeitliche Entwicklung der Wirkungsgrade aufgezeigt, wie sie im Rahmen dieser Arbeit erzielt worden sind. Jeder eingezeichnete Wert war zum erzielten Zeitpunkt ein absoluter Höchstwert auf RGS-Silizium. Neben der kontinuierlichen Weiterentwicklung und Optimierung des Solarzellenprozesses war diese Steigerung auch durch die Veränderungen im RGS-Herstellungsprozeß mitgeprägt. Im Laufe der für diese Arbeit zur Verfügung stehenden drei Jahre konnte die Reinheit des Materials bei der Herstellung so erhöht werden, daß stärkere Verbesserungen durch eine MIRHP-Passivierung möglich wurden.

Mit Tab. 5.2 soll ein abschließender Überblick der mit verschiedenen Prozessen erreichten Wirkungsgrade auf RGS-Haltepunkt- und Rapidmaterial gegeben werden. Die Werte sind allerdings nicht direkt untereinander vergleichbar, da die Zellen zu unterschiedlichen Zeitpunkten hergestellt wurden und sich die Qualität des RGS-Ausgangsmaterials verändert

¹⁶Vergleiche auch mit Abb. 4.4.

¹⁷Eine unabhängige Messung im Kalibrierlabor des FhG ISE in Freiburg ergab für diese Zelle einen Wirkungsgrad von $11,9 \pm 0,3\%$ [156].

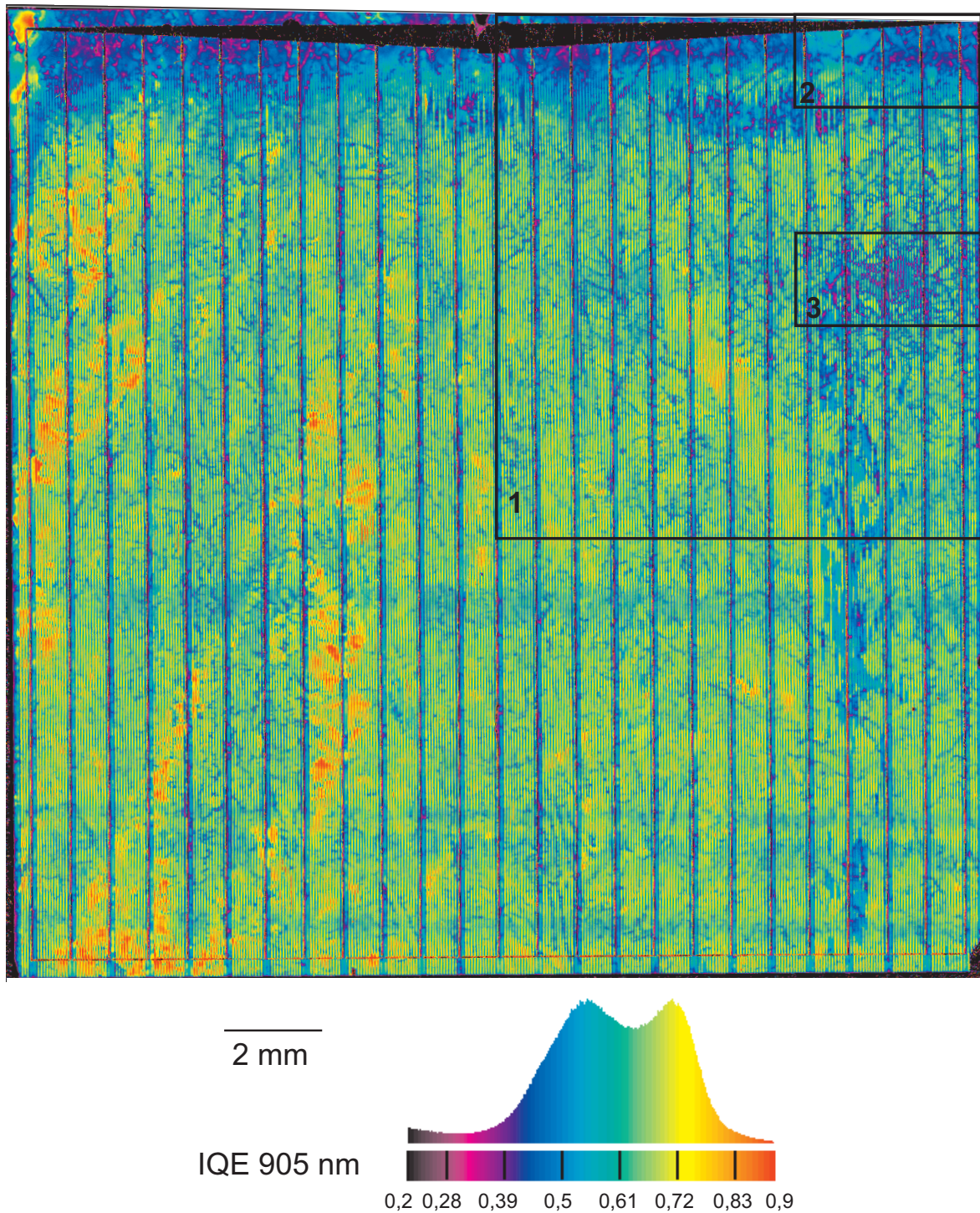


Abbildung 5.30: Räumlich aufgelöste IQE bei 905 nm der besten hergestellten RGS-Solarzelle nach Aufbringen der DAR. Vor allem in der linken Bildhälfte sind auch in untexturierten Gebieten Bereiche mit ungewöhnlich hohen Werten der IQE sichtbar.

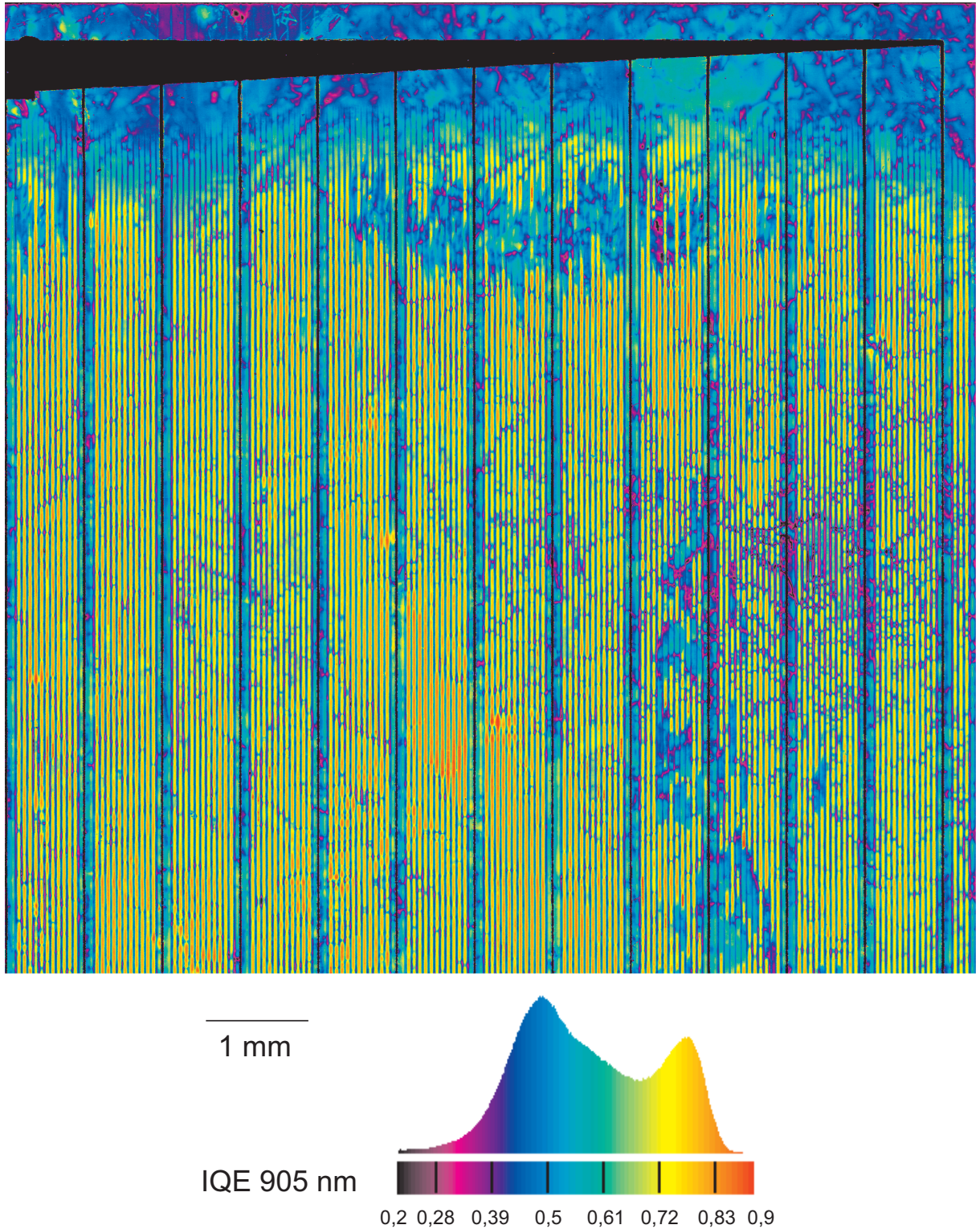


Abbildung 5.31: Räumlich aufgelöste IQE bei 905 nm der besten hergestellten RGS-Solarzelle nach Aufbringen der DAR. Man erkennt die stark erhöhte IQE in den V-Spitzen im texturierten Bereich. An Korngrenzen ist eine erhöhte Rekombination sichtbar.

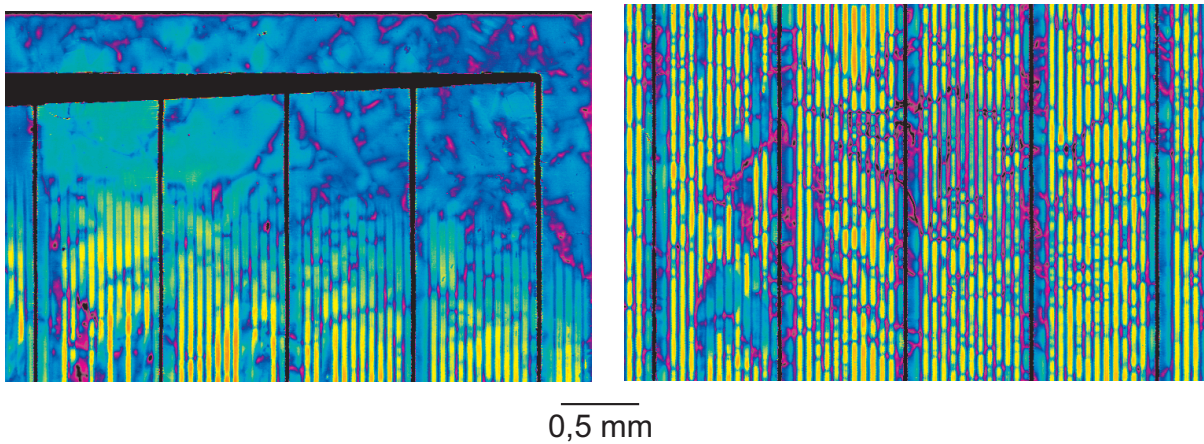


Abbildung 5.32: Ausschnitte aus Abb. 5.30. Links ist am Übergang von untexturiertem zu V-texturiertem Gebiet noch einmal der in Abb. 5.22 gezeigte Effekt zu erkennen: Im V-Graben sinkt die IQE geringfügig, dafür steigt sie in der V-Spitze stark an. Rechts ist ein Gebiet zu erkennen, in dem die Korngrenzen eine hohe Rekombinationsaktivität besitzen. Die Skalierung ist mit der in Abb. 5.31 identisch.

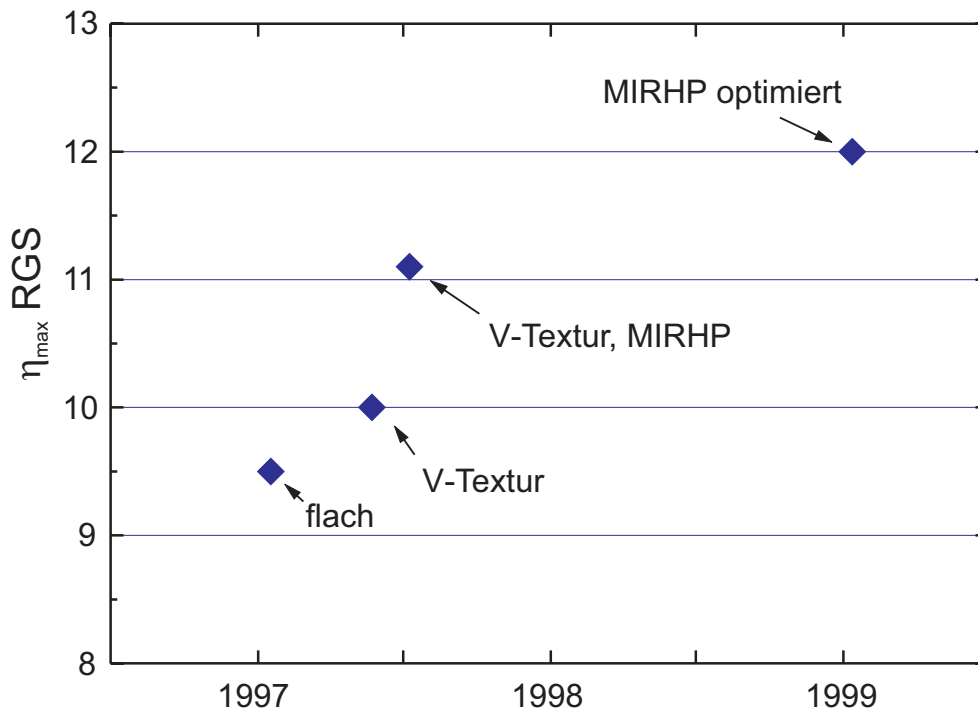


Abbildung 5.33: Entwicklung der maximalen Wirkungsgrade auf RGS-Silizium. Alle eingezeichneten Werte stellen absolute Rekordwerte auf diesem Material dar.

hat. Dennoch lassen sich einige Tendenzen ablesen. Beim Haltepunktmaterial sind vor allem die starken Steigerungen in V_{oc} durch die MIRHP-Passivierung bemerkenswert. Der hier erzielte Spitzenwert von 568 mV stellt für RGS-Material ein sehr gutes Ergebnis dar. Steigerungen im Füllfaktor könnten auf V-texturierten Zellen noch zu weiteren Verbesserungen führen.

Im Rapidmaterial wird sowohl V_{oc} als auch J_{sc} durch die MIRHP-Passivierung beeinflusst. Leider waren die Steigerungen im Füllfaktor bei den hier präsentierten besten Zellen nicht so ausgeprägt wie in anderen Untersuchungen, daher sollten gerade auf Rapidmaterial

Prozeß	RGS-Haltepunkt				RGS-Rapid			
	V_{oc} [mV]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF [%]	η [%]	V_{oc} [mV]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF [%]	η [%]
Flach ohne MIRHP	526	26,1	69,2	9,5	446	12,7	72,6	4,1 (6,0)
Flach mit MIRHP	568	26,3	75,3	11,2	516	16,1	72,2	6,0 (8,8)
Textur ohne MIRHP	517	27,1	71,2	10,0	430	17,4	67,2	5,0 (5,9)
Textur mit MIRHP	561	29,7	71,9	12,0	523	22,0	71,8	8,3 (9,9)

Tabelle 5.2: Überblick der besten mit unterschiedlichen Prozessen erzielten Wirkungsgrade auf Haltepunkt- und Rapidmaterial. Alle Zellen aus Rapidmaterial haben keine Antireflexionsschicht. Bei den eingeklammerten Wirkungsgraden handelt es sich um berechnete Werte mit einer Doppelantireflexionsschicht. Die Zellen sind nicht direkt vergleichbar, da sie aus unterschiedlichen Wafern mit wechselnder Materialqualität hergestellt wurden.

noch Steigerungen im Wirkungsgrad auf Werte zwischen 10–11% in näherer Zukunft zu erreichen sein.

5.6 Zusammenfassung

Der Solarzellenprozeß für RGS-Silizium unterscheidet sich geringfügig von dem in Kapitel 1 beschriebenen Standardprozeß. RGS-Wafer haben eine unebene Oberfläche, daher wird der Wafer durch einen Planarisierungsschritt mechanisch eingeebnet. Dies ermöglicht die Anwendung der Fotolithografie zur Metallisierung des Frontkontakts.

Die Qualität der RGS-Wafer, die aus einer experimentellen Laboranlage stammen, kann Schwankungen unterworfen sein. Daher dürfen für Prozeßoptimierungen nur Zellen miteinander verglichen werden, die vom gleichen RGS-Wafer stammen. Dies hat vor allem Auswirkungen auf die statistische Zuverlässigkeit, die man mit der Auswertung von RGS-Solarzellen erzielen kann.

Besonders im Haltepunktmaterial ergibt sich eine erhöhte Rekombination in der Raumladungszone und damit ein hoher Sättigungsstrom I_{02} der zweiten Diode. Dies wird höchstwahrscheinlich durch schwach leitende Verbindungen zwischen Emitter und Basis entlang ausgedehnter Kristalldefekte verursacht.

Getteruntersuchungen auf Rapidmaterial machen deutlich, daß die Gettereffizienz vermutlich durch den hohen Gehalt an interstitiellem Sauerstoff stark vermindert wird. Auch mit einem P-Al-Cogetterschritt lassen sich keine besseren Ergebnisse erzielen.

Wird vor dem Zellprozeß ein Ausheilschritt bei 1000 °C durchgeführt, so sinkt vor allem der Füllfaktor deutlich, weil ausgedehnte Kristalldefekte in der Raumladungszone dekoziert werden können. Im Haltepunktmaterial läßt sich so zwar J_{sc} erhöhen, eine signifikante Steigerung des Wirkungsgrads ist jedoch nicht zu beobachten.

Für eine optimale MIRHP-Passivierung sind im RGS-Material längere Passivierungsdauern und höhere -temperaturen erforderlich. Dies erklärt sich mit der geringeren Diffusivität von Wasserstoff in Silizium-Materialien mit einem hohen Gehalt an Sauerstoff in interstitieller Form. In beiden RGS-Materialien sind deutliche Steigerungen nach einer MIRHP-Passivierung nachgewiesen worden.

Der Vergleich von Diffusionslängen und Lebensdauern in RGS-Solarzellen hat ergeben, daß die Diffusionskonstante der Minoritätsladungsträger (Elektronen) nur etwa ein Drittel des

Literaturwerts von monokristallinem Silizium gleicher Dotierung beträgt. Dies bestätigt die Ergebnisse für die Majoritätsladungsträger aus Kapitel 4.2 und läßt vermuten, daß für beide Ladungsträgerarten im p-Typ Material die gleichen Streumechanismen vorliegen.

Eine makroskopische mechanische V-Textur verbessert durch verminderte Reflexion, verändertes Generationsprofil und höhere Einsammelwahrscheinlichkeit der Minoritätsladungsträger J_{sc} und damit den Wirkungsgrad von RGS-Solarzellen.

Auf der Grundlage der in diesem und im vorherigen Kapitel erzielten Ergebnisse und Optimierungen war es möglich, die höchsten jemals erreichten Wirkungsgrade auf RGS-Silizium zu realisieren. Mit einem Wirkungsgrad von 12,0% (unabhängig bestätigt $11,9 \pm 0,3\%$) wurde bereits im ersten Versuch ein Ergebnis erreicht, daß durch Weiterentwicklung des RGS-Gießverfahrens und des Zellprozesses noch steigerungsfähig sein sollte.

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das von der Firma Bayer AG versuchsweise hergestellte RGS (Ribbon Growth on Substrate)-Silizium charakterisiert, um mit den gewonnenen Erkenntnissen RGS-Solarzellen mit möglichst hohem Wirkungsgrad zu prozessieren. Der schnelle Herstellungsprozeß und die gute Materialausnutzung lassen für RGS-Silizium deutliche Einsparpotentiale der Waferkosten erwarten. Im Vergleich zu blockgegossenem multikristallinem Silizium liegen hier jedoch höhere Defektdichten vor. Dies erforderte eine genaue Materialanalyse, um den Zellprozeß auf die Besonderheiten von RGS-Silizium abzustimmen. Zur Solarzellenfertigung stand die Prozeßlinie der Universität Konstanz zur Verfügung, in der alle vorgestellten Solarzellen unter Reinraumbedingungen vollständig prozessiert wurden.

Der verwendete Standardprozeß beinhaltet eine POCl_3 -Emitterdiffusion, eine thermische Oxidation zur Passivierung der Oberfläche, einen Al-Getterschritt mit gleichzeitiger Bildung eines Back Surface Fields sowie die Anwendung eines Fotolithografieschritts zur Definierung des Frontkontakts. Ausgehend von diesem Standardprozeß wurden material-spezifische Anpassungen vorgenommen.

In einer MIRHP (Microwave Induced Remote Hydrogen Plasma)-Anlage konnte anschließend an den Zellprozeß eine Passivierung von Defekten im Kristallvolumen erfolgen. Untersuchungen an verschiedenen multikristallinen Silizium-Materialien haben gezeigt, daß die einzelnen Materialien unterschiedliche Passivierungsparameter erfordern. Besonders der Gehalt an interstitiellem Sauerstoff und substitutionellem Kohlenstoff im Silizium beeinflusst das Verhalten der wichtigsten Parameter wie Passivierungsdauer und -temperatur entscheidend, wobei Materialien mit höherem Sauerstoffgehalt längere Passivierungszeiten und/oder höhere -temperaturen benötigen.

Zur Erhöhung der Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger wurden Getterstudien an verschiedenen multikristallinen Silizium-Materialien durchgeführt. Diese Experimente machten wiederum deutlich, daß die Optimierungen für jedes Material einzeln vorgenommen werden müssen. Sowohl durch Al- als auch durch P-Gettern konnten Verunreinigungen entfernt werden, wobei in Materialien mit geringem Sauerstoffgehalt bessere Ergebnisse möglich waren. Anhand des Eurosil-Materials der Firma Eurosolare wurde die Diffusionslänge durch die Anwendung beider Gettertechniken, als Einzelschritte hintereinander angewandt, weiter gesteigert. Die effektivste Entfernung der Verunreinigungen aus dem Kristallvolumen konnte jedoch nach Anpassung der Temperaturführung durch Vereinigung der beiden Schritte zu einem P-Al-Cogetterschritt erreicht werden.

Wurde die Oberfläche nach einem angepaßten P-Al-Cogetterschritt mittels einer thermischen Oxidation passiviert, konnten Diffusionslängen von bis zu $400 \mu\text{m}$ in prozessierten Solarzellen aus Eurosil-Material nachgewiesen werden.

An defektreichem Material aus dem Bodenbereich des Ingots konnte demonstriert werden, daß sich die durch Gettern und H-Passivierung erzielbaren positiven Effekte addieren lassen, wenn der Zellprozeß auf dieses Material hin abgestimmt wird. In diesem Fall ließen sich fast die gleichen Wirkungsgrade wie mit Standardmaterial aus der Mitte des Ingots erreichen.

In allen Untersuchungen waren die Optimierungen materialspezifisch. Es existiert also kein Standardprozeß, der für alle multikristallinen Silizium-Arten beste Ergebnisse liefert. Gerade der Sauerstoff- und Kohlenstoffgehalt im Material beeinflussen das Verhalten während der Zellherstellung.

Mit den in diesen Abschnitten gewonnenen Kenntnissen wurde der Solarzellenprozeß auf RGS-Silizium angepaßt.

Im Vergleich zu blockgegossenem multikristallinem Silizium liegen in RGS höhere Defektdichten vor. Herstellungsbedingt lassen sich hohe Konzentrationen von Kohlenstoff und Sauerstoff im Moment nicht vermeiden. Zusätzlich beeinflußt eine inhomogene Verteilung von Versetzungen, Korngrößen <1 mm sowie die Anwesenheit von Sauerstoffpräzipitaten und -clustern das Verhalten des Materials.

Temperaturabhängige Hallmessungen der elektrischen Transporteigenschaften offenbarten ein im Vergleich zu monokristallinem Silizium anomales Verhalten der Hall-Beweglichkeiten der Majoritätsladungsträger. Das beobachtete Minimum in der Beweglichkeit bei Temperaturen zwischen 100–300 K ließ sich mit akzeptorartigen Trapniveaus erklären, die mit ausgedehnten Kristalldefekten verknüpft sind. Durch eine H-Passivierung konnten diese Zustände fast vollständig abgesättigt werden und das beobachtete Minimum verschwand. Dennoch blieb die Beweglichkeit der Majoritäten um einen Faktor 2–3 unter dem Wert, der für monokristallines Silizium gleicher Dotierung bestimmt wurde.

Die effektiven Lebensdauern der Minoritäten in RGS konnten durch Mikrowellenreflexionsmessungen mit hoher Ortsauflösung ermittelt werden. Den gemessenen Werten von etwa 100 ns stehen durch Messung der Oberflächenphotospannung erhaltene Diffusionslängen von ungefähr 10 μm gegenüber.

Zur Prozessierung von Solarzellen aus RGS-Material wurde die unebene Oberfläche mit Hilfe einer konventionellen Wafersäge mechanisch eingeebnet. Danach konnte der Standardprozeß inklusive Fotolithografie angewandt werden. Da die Qualität der RGS-Versuchswafer Schwankungen unterlag, durften für Optimierungen von Prozeßparametern nur Solarzellen miteinander verglichen werden, die vom selben RGS-Ausgangswafer stammten. Dies wiederum begrenzte die statistische Aussagekraft der Ergebnisse und erforderte eine genaue Planung der Experimente.

Besonders in RGS-Material mit Sauerstoffpräzipitaten trat ein relativ hoher Sättigungsstrom der zweiten Diode auf, der höchstwahrscheinlich durch schwach leitende Verbindungen zwischen Emitter und Basis entlang ausgedehnter Kristalldefekte verursacht wird.

Getteruntersuchungen an RGS-Solarzellen mit hohem Sauerstoffgehalt machten deutlich, daß die Gettereffizienz in diesem Material stark vermindert ist und sich auch durch P-Al-Cogetterschritte nicht steigern läßt. Außerdem verursachte die Bildung Neuer Donatoren eine stärkere Rekombination.

Ein Ausheilschritt bei Temperaturen von 1000 °C vor dem Zellprozeß konnte zwar die Diffusionslänge und damit die Kurzschlußstromdichte steigern, führte aber gleichzeitig zu einem Absinken des Füllfaktors und der offenen Klemmspannung und damit nicht zu besseren Wirkungsgraden.

Intensive Untersuchungen zur MIRHP-Passivierung von RGS-Solarzellen ergaben, daß die Eindiffusion von Wasserstoff im Vergleich zu anderen Materialien in RGS durch den höheren Sauerstoffgehalt verlangsamt ist. Dennoch ließen sich deutliche Verbesserungen in allen Zellparametern erzielen.

Der Vergleich von Diffusionslängen und Lebensdauern in RGS-Solarzellen hat gezeigt, daß die Diffusionskonstante der Elektronen als Minoritätsladungsträger auf etwa ein Drittel des Literaturwerts von monokristallinem Silizium gleicher Dotierung erniedrigt ist. Dies bestätigt die Ergebnisse einer geringeren Mobilität der Majoritäten und legt nahe, daß für beide Ladungsträgerarten die gleichen Streumechanismen vorliegen.

In RGS-Solarzellen mit einer makroskopischen mechanischen V-Textur konnte durch die verminderte Reflexion, das veränderte Generationsprofil und die größere Einsammelwahrscheinlichkeit der Minoritätsladungsträger die Kurzschlußstromdichte und damit der Wirkungsgrad erhöht werden. In Verbindung mit einer optimierten MIRHP-Passivierung konnte somit ein Wirkungsgrad auf RGS-Silizium von 12,0% (unabhängig bestätigte Messung $11,9 \pm 0,3\%$) erzielt werden. Dies ist der mit Abstand höchste auf diesem Material bisher erreichte Wert [157].

Die vorgestellten Ergebnisse konnten nur realisiert werden, weil begleitend zur Prozessierung von Solarzellen eine intensive Charakterisierung des RGS-Ausgangsmaterials erfolgte. So wurden durch ein verbessertes Materialverständnis sinnvolle Optimierungen möglich. Die Weiterentwicklung sowohl des RGS-Herstellungs- als auch des Solarzellenprozesses sollte in Zukunft noch höhere Wirkungsgrade ermöglichen.

Literaturverzeichnis

- [1] Rahmenübereinkommen der Vereinten Nationen über Klimaänderungen (1992), Artikel 4, 1.c, in K. Heinloth, Die Energiefrage, Vieweg (1997)
- [2] Rahmenübereinkommen der Vereinten Nationen über Klimaänderungen (1992), Präambel, in K. Heinloth, Die Energiefrage, Vieweg (1997)
- [3] O. Langniß, J. Luther, J. Nitsch, E. Wiemken, Strategien für eine nachhaltige Energieversorgung — Ein solares Langfristszenario für Deutschland, DLR Institut für Technische Thermodynamik und FhG Institut für Solare Energiesysteme, Freiburg, Stuttgart (1997)
- [4] J. Szlufcik, S. Sivoththaman, J. F. Nijs, R. P. Mertens, R. van Overstraten, Low-Cost Industrial Technologies of Crystalline Silicon Solar Cells, Proc. of the IEEE **85** (5) (1997), 709
- [5] A. Goetzberger, B. Voß, J. Knobloch, Sonnenergie: Photovoltaik, B. G. Teubner, Stuttgart (1994)
- [6] A. F. Bogenschütz, Ätzpraxis für Halbleiter, Carl Hauser Verlag, München (1967)
- [7] M. Meuris, P. W. Mertens, A. Opdebeek, H. F. Schmidt, M. Depas, G. Veerecke, A. Phillipossian, The IMEC clean: A new concept for particle and metal removal on Si surfaces, Solid State Tech (1995), 109
- [8] R. S. Ronen, P. H. Robinson, Hydrogen Chloride and Chlorine Gettering: An Effective Technique for Improving Performance of Silicon Devices, J. Electrochem. Soc. **119** (1972), 747
- [9] S. C. Tsai, Shallow Phosphorus Diffusion Profiles in Silicon, Proc. of the IEEE **57** (1969), 1499
- [10] J. Knobloch, A. Aberle, B. Voß, Cost effective processes for silicon solar cells with high performance, Proc. 9th EC PVSEC, Freiburg 1989, 777
- [11] A. W. Blakers, J. Zhao, A. Wang, A. M. Milne, X. Dai, M. A. Green, 23% efficient silicon solar cell, Proc. 9th EC PVSEC, Freiburg 1989, 328
- [12] B. Bitnar, Oberflächenpassivierung von kristallinen Silizium Solarzellen, Dissertation, Universität Konstanz 1998

- [13] S. M. Sze, VLSI technology, McGraw-Hill Book Company (1983), 315
- [14] M. J. L. Tamasi, J. C. Plá, C. G. Bolzi, M. G. Martínez Bogado, G. L. Venier, J. C. Durán, Comparison of different simple fabrication processes for high efficiency silicon solar cells, Proc. 2nd WC PVSEC, Wien 1998, 1874
- [15] J. Mandelkorn, J. H. Lamneck, A new electric field effect in silicon solar cells, J. Appl. Phys. **44** (1973), 4785
- [16] T. Koval, J. Wohlgemuth, B. Kinsey, Dependence of cell performance on wafer thickness for BSF and non-BSF cells, Proc. 25th IEEE PVSC, Washington 1996, 505
- [17] P. Lölgen, Surface and Volume Recombination in Silicon Solar Cells, Dissertation, Universität Utrecht 1995
- [18] A. Rohatgi, S. Narasimha, Design, Fabrication and Analysis of Greater than 18% Efficient Multicrystalline Silicon Solar Cells, Proc. 9th PVSEC, Miyazaki 1996, 85
- [19] J. A. Amick, F. J. Bottari, J. Hanoka, The Effect of Al Thickness on Solar Cell Performance, J. Electrochem. Soc. **141** (1994), 1577
- [20] J. Kopp, W. Warta, A. Aberle, S. Glunz, J. Knobloch, Impact of metallization techniques on 20% efficient silicon solar cells, Proc. 22nd IEEE PVSC, Las Vegas 1991, 278
- [21] S. Keller, Optoelektronische Charakterisierung von kristallinen Silizium Solarzellen, Diplomarbeit, Universität Konstanz 1997
- [22] P. A. Basore, Numerical Modeling of textured silicon solar cells using PC1D, IEEE Trans. Electron Devices **ED-37** (1990), 337
- [23] W. Jooß, Getterstudien an multikristallinem Silizium für Solarzellen, Diplomarbeit, Universität Konstanz 1998
- [24] P. A. Basore, D. A. Clugston, PC1D Version 4 for windows: from analysis to design, Proc. 25th IEEE PVSC, Washington 1996, 377
- [25] R. Brendel, R. Plieninger, IQE1D, Program for the Analysis of Solar Cell Quantum Efficiency Measurements, IQE1D Manual, Vertrieb Garching Innovation GmbH, München (1996)
- [26] S. Keller, M. Spiegel, P. Fath, G. Willeke, E. Bucher, A Critical Evaluation of the Effective Diffusion Length Determination in Crystalline Silicon Solar Cells from an Extended Spectral Analysis, IEEE Trans. Electron Devices **45** (7) (1998), 1569
- [27] D. Jousse, S. L. Delage, S. S. Iyer, Grain-boundary states and hydrogenation of fine-grained polycrystalline silicon films deposited by molecular beams, Phil. Mag. B **63** (1989), 443
- [28] W. B. Jackson, N. M. Johnson, C. C. Tsai, I. W. Wu, A. Chiang, D. Smith, Hydrogen diffusion in polycrystalline silicon thin films, Appl. Phys. Lett. **61** (1992), 1670

- [29] B. L. Sopori, Silicon solar cell materials research: current progress and future needs, *Sol. En. Mat. And Solar Cells* **30** (1991), 373
- [30] J. E. Johnson, J. I. Hanoka, J. A. Gregory, Continuous mode hydrogen passivation, *Proc. 18th IEEE PVSC*, New York 1985, 1112
- [31] B. L. Sopori, X. Deng, S. Narayanan, S. Roncin, Hydrogenation for impurity/defect passivation of silicon solar cells, *Proc. 11th EC PVSEC*, Chur 1992, 246
- [32] J. C. Muller, Temperature parameter in hydrogen passivation of multicrystalline silicon solar cells, *Solar Cells* **25** (1988), 109
- [33] S. Sivoththaman, M. Rodot, J. C. Muller, B. Hartiti, M. Ghannam, H. E. Elgamel, J. Nijs, D. Sarti, Enhancement of diffusion length of pregettered multicrystalline silicon solar cells by hydrogen ion implantation at the end of the process, *Appl. Phys. Lett.* **62** (24) (1993), 3172
- [34] B. Sopori, M. L. Symko, R. Reedy, K. Jones, R. Matson, Mechanism(s) of hydrogen diffusion in silicon solar cells during forming gas anneal, *Proc. 26th IEEE PVSC*, Anaheim 1997, 25
- [35] Z. Chen, A. Rohatgi, R. O. Bell, J. P. Kalejs, Defect passivation in multicrystalline-Si materials by plasma-enhanced chemical vapor deposition of SiO₂/SiN coatings, *Appl. Phys. Lett.* **65** (16) (1994), 2078
- [36] L. Cai, A. Rohatgi, Effect of post-PECVD photo-assisted anneal on multicrystalline silicon solar cells, *IEEE Trans. Electron Devices* **44** (1) (1997), 97
- [37] C. H. Seager, D. S. Ginley, Studies of the hydrogen passivation of silicon grain boundaries, *J. Appl. Phys.* **52** (2) (1981), 1050
- [38] W. L. Hansen, S. J. Pearton, E. E. Haller, Bulk acceptor compensation produced in p-type silicon at near-ambient temperatures by a H₂O plasma, *Appl. Phys. Lett.* **44** (1984), 606
- [39] M. Spiegel, Microwave induced remote hydrogen plasma (MIRHP) passivation of multicrystalline silicon solar cells, Dissertation, Universität Konstanz 1998
- [40] M. Spiegel, Wasserstoffpassivierung von multikristallinen Siliziumsolarzellen, Diplomarbeit, Universität Konstanz 1995
- [41] M. Spiegel, P. Fath, K. Peter, B. Buck, G. Willeke, E. Bucher, Detailed Study on Microwave Induced Remote Hydrogen Plasma Passivation of Multicrystalline Silicon, *Proc. 13th EC PVSEC*, Nizza 1995, 421
- [42] R. Lüdemann, R. R. Bilyalov, C. Schetter, Evaluation of different hydrogen passivation methods, *Proc. 14th EC PVSEC*, Barcelona 1997, 780
- [43] A. Tikart, Verlustanalyse und Optimierung von Emitter Wrap Through Solarzellen, Diplomarbeit, Universität Konstanz 1999
- [44] H. Nußbaumer, persönliche Mitteilung (1997)

- [45] C. Häbler, persönliche Mitteilung (1997)
- [46] S. Narayanan, persönliche Mitteilung (1997)
- [47] K. Kaneko, Proc. 1st E.U.-International Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells, Madrid 1994
- [48] B. Pivac, M. Amiotti, A. Borghesi, A. Sassella, J. Kalejs, Effect of annealing on carbon concentration in edge-defined film-fed grown polycrystalline silicon, *J. Appl. Phys.* **71** (8) (1992), 3785
- [49] M. Spiegel, G. Hahn, W. Jooß, S. Keller, P. Fath, G. Willeke, E. Bucher, Investigation of hydrogen diffusion, effusion and passivation in solar cells using different multicrystalline silicon base materials, Proc. 2nd WC PVSEC, Wien 1998, 1685
- [50] M. Spiegel, S. Keller, P. Fath, G. Willeke, E. Bucher, Microwave induced remote hydrogen plasma (MIRHP) passivation of solar cells using different silicon base materials, Proc. 14th EC PVSEC, Barcelona 1997, 743
- [51] G. Hahn, C. Zechner, M. Spiegel, W. Jooß, P. Fath, G. Willeke, E. Bucher, Mechanical texturisation and hydrogen passivation of RGS (Ribbon Growth on Substrate) silicon solar cells, Proc. 2nd WC PVSEC, Wien 1998, 1840
- [52] F. Duerinckx, J. Szlufcik, A. Ziebakowski, J. Nijs, R. Mertens, Simple and efficient screen printing process for multicrystalline silicon solar cells based on firing through silicon nitride, Proc. 14th EC PVSEC, Barcelona 1997, 792
- [53] F. Duerinckx, J. Szlufcik, J. Nijs, R. Mertens, C. Gerhards, C. Marckmann, P. Fath, G. Willeke, High efficiency, mechanically V-textured, screenprinted multicrystalline silicon solar cells with silicon nitride passivation, Proc. 2nd WC PVSEC, Wien 1998, 1248
- [54] G. Santana, A. Morales-Acevedo, Determination of the optimum silane to ammonia ratio for PECVD SiN:H films used as passivation layers in silicon solar cells, Proc. 2nd WC PVSEC, Wien 1998, 2422
- [55] G. Hahn, W. Jooß, M. Spiegel, P. Fath, G. Willeke, E. Bucher, Improvement of mc silicon solar cells by Al-gettering and hydrogen passivation, Proc. 26th IEEE PVSC, Anaheim 1997, 75
- [56] G. Hahn, C. Zechner, B. Bitnar, M. Spiegel, W. Jooß, P. Fath, G. Willeke, E. Bucher, H.-U. Höfs, Solar Cells with 11% Efficiency on Ribbon-growth-on-substrate (RGS) Silicon, *Progr. Photovolt.* **6** (3) (1998), 163
- [57] H. Nagel, A. G. Aberle, R. Hezel, Determination of optical constants of semitransparent films and substrates for silicon solar cell applications, Proc. 2nd WC PVSEC, Wien 1998, 1422
- [58] Ellipsometriemessungen von G. Kragler, persönliche Mitteilung

- [59] W. Schröter, M. Seibt, D. Gilles, High Temperature Properties of 3d Transition Elements in Silicon, in *Electronic Structure and Properties of Semiconductors, Materials Science and Engineering: A Comprehensive Treatment*, Hrsg.: R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Cramer, VCH, New York (1991), **4**, 539
- [60] A. Luque, A. Moehlecke, R. Lagos, C. del Canzio, Segregation Model for Si Gettering by Al, *Phys. Stat. Sol. (a)* **151** (1996), 43
- [61] J. S. Kang, D. K. Schröter, Gettering in Silicon, *J. Appl. Phys.* **65** (1989) 2974
- [62] S. Martinuzzi, O. Porre, I. Périchaud, M. Pasquinelle, Aluminium Gettering in Silicon Wafers, *J. Phys. III France* **5** (1995), 1337
- [63] R. D. Thompson, K. N. Tu, Low temperature gettering of Cu, Ag and Au across a wafer of Si by Al, *Appl. Phys. Lett.* **41** (1982), 440
- [64] M. Apel, I. Hanke, R. Schindler, W. Schröter, Aluminium gettering of Cobalt in silicon, *J. Appl. Phys.* **76** (1994), 4432
- [65] R. Sundaresan, D. E. Burk, F. G. Fossum, Potential improvement of polysilicon solar cells by grain boundary and intragrain diffusion of aluminium, *J. Appl. Phys.* **55** (4) (1983), 1162
- [66] A. Ourmazd, W. Schröter, Phosphorous gettering and intrinsic gettering of nickel in silicon, *Appl. Phys. Lett.* **45** (7) (1984), 781
- [67] W. Schröter, R. Kühnapfel, Model describing phosphorous diffusion gettering of transition elements in silicon, *Appl. Phys. Lett.* **56** (22) (1990), 2207
- [68] A. Cuevas, M. Stocks, S. Armand, M. Stuckings, F. Ferrazza, High minority carrier lifetime in phosphorous-gettered multicrystalline silicon, *Appl. Phys. Lett.* **70** (8) (1997), 1017
- [69] K. H. Yang, T. Y. Tan, On the Interaction of intrinsic and extrinsic gettering schemes in silicon, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **36** (1985), 223
- [70] D. Pomerantz, A Cause and Cure of Stacking Faults in Silicon epitaxial Layers, *J. Appl. Phys.* **38** (1967), 5020
- [71] M. D. de Coteau, P. R. Wilshaw, R. Falster, Gettering of copper in silicon: precipitation at extended surface defects, *Inst. Phys. Conf. Ser.* **117** (4) (1991), 231
- [72] A. G. Nassibian, B. Golja, Comparison of Al-, O-, and Cl-ion implant-damage gettering of gold from silicon using metal oxide silicon techniques, *J. Appl. Phys.* **53** (1982), 6168
- [73] F. Namavar, J. I. Budnick, F. A. Otter, Gettering of impurities during high dose implantation of Al or Cr into Si and the resulting effect on structure and composition, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **36** (1985), 55
- [74] S. C. Choo, L. S. Tan, Theory of the photovoltage at semiconductor surfaces and its application to diffusion length measurements, *Solid-State Electronics* **35** (3) (1992), 269

- [75] J. Lagowski, P. Edelman, M. Dexter, W. Henley, Non-contact mapping of heavy metal contamination for silicon IC fabrication, *Semicond. Sci. Technol.* **7** (1992), A185
- [76] B. Buck, Oberflächenphotospannungsmessungen an kristallinem Silizium für Solarzellen, Diplomarbeit, Universität Konstanz 1996
- [77] M. Saritas, H. D. McKell, Diffusion length studies in silicon by the surface photovoltage method, *Solid-State Electronics* **31** (5) (1988), 835
- [78] K. Peter, Schnell wachsende kristalline Silizium-Dünnschichten, Dissertation, Universität Konstanz 1997
- [79] W. Shockley, Electrons and holes in semiconductors, D. Van Nostrand Company, New York (1966)
- [80] J. Schmidt, A. G. Aberle, New method for the accurate determination of bulk carrier lifetimes of crystalline silicon wafers for solar cells, *Proc. 14th EC PVSEC*, Barcelona 1997, 2396
- [81] E. Yablonovitch, D. L. Allara, C. C. Chang, T. Gmitter, T. B. Bright, Unusually Low Surface-Recombination Velocity on Silicon and Germanium Surfaces, *Phys. Rev. Lett.* **57** (1) (1986), 249
- [82] T. S. Horányi, T. Pavelka, P. Tüttö, In situ bulk lifetime measurement on silicon with a chemically passivated surface, *Appl. Surf. Sci.* **63** (1993), 306
- [83] S. M. Joshi, U. M. Gösele, Improvement of minority carrier diffusion length in Si by Al gettering, *J. Appl. Phys.* **77** (1995), 3858
- [84] P. Sana, A. Rohatgi, J. P. Kalejs, R. O. Bell, Gettering and hydrogen passivation of edge-defined film-fed grown multicrystalline silicon solar cells by Al diffusion and forming gas anneal, *Appl. Phys. Lett.* **64** (1994), 97
- [85] S. Martinuzzi, H. Poitevin, M. Zehaf, C. Zurletto, Improvement of electron diffusion lengths in polycrystalline silicon wafers by aluminium, *Phys. Ref. Appl.* **22** (1987), 645
- [86] I. Perichaud, S. Martinuzzi, Effet getter dans des plaquettes de silicium multicristallin par diffusion de phosphore, *J. Phys. III France* **2** (1992), 313
- [87] B. L. Sopori, L. Jastrebski, T. Tan, A comparison of gettering in single- and multicrystalline silicon for solar cells, *Proc. 25th IEEE PVSC*, Washington 1996, 625
- [88] I. Perichaud, F. Floret, S. Martinuzzi, Limiting Factors of Phosphorus External Gettering Efficiency in Multicrystalline Silicon, *Proc. 23rd IEEE PVSC*, Louisville 1993, 243
- [89] Y. Kamiura, F. Hashimoto, M. Yoneta, Formation of New Donors and Structural Defects during Low-Temperature Oxygen Precipitation in CZ-Grown Silicon, *Phys. Stat. Sol. (a)* **123** (1991), 357

- [90] P. Fath, Optimierung von kristallinen Silizium-Solarzellen, Diplomarbeit, Universität Konstanz 1994
- [91] H. Nagel, J. Schmidt, A. G. Aberle, R. Hezel, Exceptionally high minority-carrier lifetimes in block-cast multicrystalline silicon, Proc. 14th EC PVSEC, Barcelona 1997, 762
- [92] U. M. Gösele, T. Y. Yan, Equilibria, Nonequilibria, Diffusion, and Precipitation, in Electronic Structure and Properties of Semiconductors, Materials Science and Engineering: A Comprehensive Treatment, Hrsg.: R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Cramer, VCH, New York (1991), **4**, 197
- [93] L. Baldi, G. F. Cerofolini, G. Ferla, G. Frigerio, Gold Solubility and Gettering by Phosphorous, Phys. Stat. Sol. (a) **48** (1978), 523
- [94] H. Lautenschlager, F. Lutz, C. Schetter, U. Schubert, R. Schindler, Mc-Silicon solar cells with >17 % efficiency, Proc. 26th IEEE PVSC, Anaheim 1997, 7
- [95] E. Sveinbjörnsson, O. Engström, Phosphorus diffusion gettering of gold in silicon: The reversibility of the gettering process, J. Appl. Phys. **73** (1993), 7311
- [96] R. Schindler, The art of living with defects in silicon: Gettering and passivation, Solid State Phenomena **37-38** (1994), 343
- [97] M. Loghmarti, K. Mahfoud, J. Kopp, J. C. Muller, D. Sayah, High Phosphorus Gettering Efficiency in Polycrystalline Silicon by Optimisation of Classical Thermal Annealing Conditions, Phys. Stat. Sol. (a) **151** (1995), 379
- [98] M. Stocks, A. Cuevas, A. Blakers, Minority Carrier Lifetimes of multicrystalline Silicon during Solar Cell Processing, Proc. 14th EC PVSEC, Barcelona 1997, 770
- [99] J. M. Gee, R. R. King, J. H. Reiss, K. W. Mitchell, S. Narayanan, The Effect of Oxidations on Phosphorus-Diffused Crystalline-Silicon Substrates, Proc. 14th EC PVSEC, Barcelona 1997, 119
- [100] S. Narasimha, S. Kamra, A. Rohatgi, A. P. Khattak, D. Ruby, The optimization and fabrication of high efficiency HEM multicrystalline solar cells, Proc. 25th IEEE PVSC, Washington 1996, 449
- [101] C. Häßler, W. Koch, W. Krumbe, S. Thurm, A. Müller, I. A. Schwirtlich, Multicrystalline BAYSIX silicon for high-efficient solar cells from the new Freiberg production facility, Proc. 2nd WC PVSEC, Wien 1998, 1886
- [102] T. Pernau, Lebensdauerbestimmung und orts aufgelöste Messung der Quantenausbeute an kristallinem Silizium, Diplomarbeit, Universität Konstanz 1999
- [103] H. Nussbaumer, Herstellung und Eigenschaften rekristallisierter Siliziumschichten, Dissertation, Universität Konstanz 1996
- [104] T. F. Ciszek, Techniques for Crystal Growth of Silicon Ingots and Ribbons, J. Crystal Growth **66** (1984), 655

- [105] Schlußreport des EU-Projekts Multi-megawatt upscaling of silicon and thin film solar cell and module manufacturing, Music FM - APAS RENA CT94, European Community Project Report, wird veröffentlicht
- [106] I. A. Schwirtlich, P. Knauth, C. Eh, Ein schnelles Folienziehverfahren für die Photovoltaik, Statusreport 1990 Photovoltaik, Projektträger Biologie, Energie, Ökologie (BEO), Forschungszentrum Jülich (1990), 5
- [107] H.-U. Höfs, W. Koch, C. Eh, Entwicklung eines kontinuierlichen Verfahrens zur Herstellung selbsttragender kristalliner Dünnschichten aus Silicium für Solarzellen, RGS Verfahren, Statusreport 1993 Photovoltaik, Projektträger Biologie, Energie, Ökologie (BEO), Forschungszentrum Jülich (1993), 5
- [108] H. Lange, I. A. Schwirtlich, Ribbon Growth on Substrate (RGS) — A new approach to high speed growth of silicon ribbons for photovoltaics, *J. Crystal Growth* **104** (1990), 108
- [109] H.-U. Höfs, C. Häßler, S. Thurm, W. Koch, Entwicklung eines kontinuierlichen Verfahrens zur Herstellung selbsttragender kristalliner Dünnschichten aus Silicium für Solarzellen, RGS-Foliengießverfahren, Statusreport 1996 Photovoltaik, Projektträger Biologie, Energie, Ökologie (BEO), Forschungszentrum Jülich (1996), 3
- [110] W. Koch, H.-U. Höfs, C. Häßler, S. Thurm, Preparation, characterisation and cell processing of Bayer RGS silicon foils (Ribbon Growth on Substrate), Proc. 2nd WC PVSEC, Wien 1998, 1254
- [111] Die Abbildung wurde freundlicherweise von H.-U. Höfs (Bayer AG) zur Verfügung gestellt.
- [112] G. F. Cerofolini, L. Meda, Physical Chemistry of, in and on Silicon, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York (1989), 29
- [113] A. R. Bean, R. C. Newman, The effect of carbon on thermal donor formation in heat treated pulled silicon crystals, *J. Phys. Chem. Solids* **33** (1972), 255
- [114] J. C. Mikkelsen, The chemistry of oxygen in silicon, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **36** (1985), 205
- [115] V. Cazcarra, P. Zunino, Influence of oxygen on silicon resistivity, *J. Appl. Phys.* **51** (1980), 4206
- [116] A. Kanamori, M. Kanamori, Comparison of two kinds of oxygen donors in silicon by resistivity measurements, *J. Appl. Phys.* **50** (12) (1979), 8095
- [117] D. Karg, A. Voigt, J. Krinke, C. Häßler, H.-U. Höfs, G. Pensl, M. Schulz, H. P. Strunk, Formation And Annihilation Of New Donors In Ribbon Growth On Substrate (RGS) Silicon, Int. Conf. on Polycrystalline Semiconductors (POLYSE98), Schwäbisch Gmünd, Germany, wird veröffentlicht
- [118] Die Abbildung wurde freundlicherweise von Dr. C. Häßler (Bayer AG) zur Verfügung gestellt.

- [119] H. Bethge, J. Heydenreich, Elektronenmikroskopie in der Festkörperphysik, Springer-Verlag (1982)
- [120] L. Reimer, Transmission Electron Microscopy, Springer-Verlag (1993)
- [121] G. Hahn, Transmissionselektronenmikroskopie an Halbleiter-Heterostrukturen, Diplomarbeit, Universität Stuttgart 1995
- [122] M. Rühle, M. Wilkens, Transmission Electron Microscopy, in Physical Metallurgy, Elsevier Science Publishers BV (1983)
- [123] G. Hahn, M. Spiegel, S. Keller, A. Boueke, P. Fath, G. Willeke, E. Bucher, C. Häßler, H.-U. Höfs, S. Thurm, Characterisation of RGS (Ribbon Growth on Substrate) silicon material and solar cells, Proc. 14th EC PVSEC, Barcelona 1997, 81
- [124] H. J. Möller, Semiconductors for Solar Cells, Artech House Boston London (1993)
- [125] F. Secco D'Arogona, Dislocation Etch for (100) Planes in Silicon, J. Electrochem. Soc. **119** (1972), 948
- [126] A. Borghesi, B. Pivac, A. Sassela, A. Stella, Oxygen Precipitation in Silicon, J. Appl. Phys. **77** (1995), 4169
- [127] H. J. Möller, M. Gosh, M. Rinio, S. Riedel, D. Yang, Oxygen-induced microdefects in multicrystalline silicon, Proc. 13th EC PVSEC, Nizza 1995, 1390
- [128] L. J. van der Pauw, A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape, Philips Research Reports, **13** (1) (1958)
- [129] R. Henschel, Elektronische Eigenschaften von mikrokristallinem Silizium, Diplomarbeit, Universität Konstanz 1993
- [130] F. Baumgartner, Herstellung, Eigenschaften und Anwendungen von CdSiAs₂- und CdGeAs₂-Einkristallen, Dissertation, Universität Konstanz 1992
- [131] C. Weißmantel, C. Hamann, Grundlagen der Festkörperphysik, Springer-Verlag (1979)
- [132] E. Bucher, W. Rehwald, Einführung in die Halbleiterphysik, Universität Konstanz (1991/92)
- [133] J. S. Blakemore, Semiconductor Statistics, Pergamon Press (1962)
- [134] M. A. Green, Intrinsic concentration, effective densities of states, and effective mass in silicon, J. Appl. Phys. **67** (1990), 2944
- [135] K. Seeger, Semiconductor Physics, Springer-Verlag (1973)
- [136] P. Fath, Processing, Characterisation and Simulation of Mechanically Textured Crystalline Silicon Solar Cells, Dissertation, Universität Konstanz 1998
- [137] T. Kamins, Polycrystalline Silicon for Integrated Circuit Applications, Kluwer Academic Publishers (1988)

- [138] M. A. Green, Silicon solar cells advanced principles & practice, Centre for Photovoltaic Devices and Systems, National Library of Australia (1995)
- [139] D. K. Schroder, Semiconductor Material and Device Characterization, John Wiley & Sons, Inc. (1990)
- [140] I. Perichaud, S. Martinuzzi, Prediction of the behaviour of multicrystalline silicon wafer during processing steps by LBIC scan maps at 80 K, Proc. 2nd WC PVSEC, Wien 1998, 1290
- [141] J. Schmidt, Untersuchungen zur Ladungsträgerrekombination an den Oberflächen und im Volumen von kristallinen Silicium-Solarzellen, Dissertation, Universität Hannover 1998
- [142] A. B. Sproul, Dimensionless solution of the equation describing the effect of surface recombination on carrier decay in semiconductors, J. Appl. Phys. **76** (5) (1994), 2851
- [143] J.-L. Maurice, Microstructure and Electrical Properties of Grain Boundaries in Elemental Semiconductors, in Springer Proceedings in Physics **54**, Polycrystalline Semiconductors II, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg (1991), 166
- [144] S. Pizzini, N. Buttá, M. Acciarri, Surface and Internal Surface Effects in Polycrystalline Semiconductors, in Springer Proceedings in Physics **54**, Polycrystalline Semiconductors II, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg (1991), 178
- [145] M. Pasquinelli, S. Martinuzzi, Interactions of Grain Boundaries, Dislocations and Dissolved Impurities in Multicrystalline Silicon Wafers, in Springer Proceedings in Physics **54**, Polycrystalline Semiconductors II, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg (1991), 190
- [146] J. L. Mariani, B. Pichaud, F. Minari, S. Martinuzzi, Influence of Some Physical and Chemical Parameters on the Recombining Activity of Dislocations in Silicon, in Springer Proceedings in Physics **54**, Polycrystalline Semiconductors II, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg (1991), 211
- [147] W. Beyer, Hydrogen effusion: a probe for surface desorption and diffusion, Physica B **170** (1991), 105
- [148] S. J. Pearton, J. W. Corbett, M. Stavola, Hydrogen in crystalline semiconductors, Springer-Verlag (1992)
- [149] G. Hahn, M. Spiegel, bislang unveröffentlichte Ergebnisse
- [150] G. Willeke, H. Nussbaumer, H. Bender, E. Bucher, A simple and effective light trapping technique for polycrystalline silicon solar cells, Sol. En. Mat. And Solar Cells **26** (1992), 345
- [151] H. Bender, J. Szlufcik, H. Nussbaumer, G. Palmers, O. Evrard, J. Nijs, R. Mertens, E. Bucher, G. Willeke, Polycrystalline silicon solar cells with a mechanically formed texturization, Appl. Phys. Lett. **62** (1993), 2941

- [152] H. Nussbaumer, G. Willeke, E. Bucher, Optical behaviour of textured silicon, *J. Appl. Phys.* **75** (4) (1994), 2202
- [153] Die Simulation wurde von C. Zechner unter Verwendung des Simulationsprogramms SONNE [154] durchgeführt.
- [154] C. Zechner, P. Fath, G. Willeke, E. Bucher, Two- and three-dimensional optical carrier generation determination in crystalline silicon solar cells, *Sol. En. Mat. And Solar Cells* **51** (1997), 255
- [155] Die Messung wurde von M. Rinio an der TU Freiberg durchgeführt.
- [156] <http://www.ise.fhg.de/kallab/Pvcharts.html>
- [157] H.-U. Höfs, persönliche Mitteilung (Mai 1999)

Publikationen

G. Hahn, K. Zieger, T. Forner, G. Frankowsky, D. Haase, A. Dörnen, A. Hangleiter, F. Phillipp, F. Scholz, Untersuchungen zur Versetzungsreduktion durch verspannte Zwischenschichten bei der Heteroepitaxie von GaAs auf Si, Beitrag zur Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Berlin 1995

K. Zieger, G. Hahn, T. Forner, J. S. Im, A. Hangleiter, D. Haase, A. Dörnen, F. Phillipp, F. Scholz, V. Frese, J. Hilgarth, M. Braun, Dislocation reduction and optimization of selectively grown GaAs/Si solar cells, Proc. 13th EC PVSEC, Nizza 1995

K. Zieger, G. Hahn, T. Forner, A. Hangleiter, D. Haase, A. Dörnen, F. Phillipp, F. Scholz, Investigation of dislocation reduction by strained-layer superlattices on planar and selectively grown GaAs on Si, Proc. 6th European Workshop on MOVPE, Gent 1995, E6

C. Geng, P. Ernst, D. Haase, G. Hahn, F. Phillipp, A. Dörnen, H. Schweizer, F. Scholz, GaInP Order/Disorder Homojunctions, Proc. 6th European Workshop on MOVPE, Gent 1995

K. Zieger, G. Hahn, J. S. Im, A. Hangleiter, D. Haase, A. Dörnen, F. Phillipp, F. Scholz, Dislocation Reduction of Planar and Selectively Grown GaAs Layers on Si Substrates, Vortrag Materials Research Society, 1996 Spring Meeting, San Francisco

A. Mühe, G. Hahn, C. Geng, P. Ernst, F. Scholz, F. Phillipp, TEM-Untersuchungen an geordnetem GaInP, Beitrag zur Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Regensburg 1996

C. Geng, P. Ernst, D. Haase, G. Hahn, F. Phillipp, A. Dörnen, H. Schweizer, F. Scholz, Band alignment between differently ordered regions in GaInP, Int. Conf. On Ternary and Multinary Compounds 10, Stuttgart 1995, Crys. Res. Technol. **31** (1996), 301

P. Ernst, C. Geng, G. Hahn, F. Phillipp, F. Scholz, H. Schweizer, A. Mascarenhas, Influence of domain size on optical properties of ordered GaInP₂, J. Appl. Phys. **79** (1996), 2633

G. Hahn, C. Geng, P. Ernst, H. Schweizer, F. Scholz, F. Phillipp, Investigations on domain boundaries in ordered GaInP using stereo transmission electron microscopy, Superlattices and Microstructures **22** (3) (1997), 301

G. Hahn, M. Spiegel, S. Keller, A. Boueke, P. Fath, G. Willeke, E. Bucher, C. Häßler, H.-U. Höfs, S. Thurm, Characterisation of RGS (Ribbon Growth on Substrate) silicon material and solar cells, Proc. 14th EC PVSEC, Barcelona 1997, 81

G. Hahn, W. Jooss, M. Spiegel, P. Fath, G. Willeke, E. Bucher, Improvement of mc Si solar cells by Al-gettering and hydrogen passivation, Proc. 26th IEEE PVSC, Anaheim 1997, 75

C. Zechner, G. Hahn, W. Jooss, M. Wibrall, B. Bitnar, S. Keller, M. Spiegel, P. Fath, G. Willeke, E. Bucher, Systematic study towards high efficiency multicrystalline silicon solar cells with mechanical surface texturization, Proc. 26th IEEE PVSC, Anaheim 1997, 243

G. Hahn, W. Jooss, C. Zechner, M. Spiegel, P. Fath, G. Willeke, E. Bucher, Defektuntersuchungen in RGS Foliensilizium und Solarzellenergebnisse, Beitrag zur Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Regensburg 1998

M. Spiegel, G. Hahn, P. Fath, G. Willeke, E. Bucher, Wasserstoffpassivierung von multikristallinen Si-Solarzellen, Beitrag zur Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Regensburg 1998

G. Hahn, C. Zechner, B. Bitnar, M. Spiegel, W. Jooss, P. Fath, G. Willeke, E. Bucher, H.-U. Höfs, Solar Cells with 11% Efficiency on Ribbon-growth-on-substrate (RGS) Silicon, Prog. Photovolt. Res. Appl. **6** (1998), 163

G. Hahn, C. Zechner, M. Spiegel, W. Jooss, P. Fath, G. Willeke, E. Bucher, Mechanical texturisation and hydrogen passivation of RGS (Ribbon Growth on Substrate) silicon solar cells, Proc. 2nd WC PVSEC, Wien 1998, 1840

M. Spiegel, G. Hahn, W. Jooss, S. Keller, P. Fath, G. Willeke, E. Bucher, Investigation of hydrogen diffusion, effusion and passivation in solar cells using different multicrystalline silicon base materials, Proc. 2nd WC PVSEC, Wien 1998, 1685

W. Jooss, G. Hahn, P. Fath, G. Willeke, E. Bucher, Improvement of diffusion lengths in multicrystalline Si by P-Al co-gettering during solar cell processing, Proc. 2nd WC PVSEC, Wien 1998, 1689

M. Spiegel, C. Zechner, B. Bitnar, G. Hahn, W. Jooss, P. Fath, G. Willeke, E. Bucher, H.-U. Höfs, C. Häßler, Ribbon growth on substrate (RGS) silicon solar cells with microwave-induced remote hydrogen plasma passivation and efficiencies exceeding 11%, Sol. En. Mat. And Solar Cells 55 (4) (1998), 331

G. Hahn, C. Zechner, M. Rinio, P. Fath, G. Willeke, E. Bucher, Enhanced carrier collection observed in mechanically structured silicon with small diffusion length, eingereicht bei J. Appl. Phys.

Danksagung

Zum Gelingen dieser Arbeit haben viele Leute beigetragen, die ich an dieser Stelle nicht vergessen möchte. Ohne sie wäre die Doktorarbeit in der vorliegenden Form nicht möglich gewesen.

Mein Dank gilt ...

PROF. ERNST BUCHER, der mir durch die Aufnahme an seinen Lehrstuhl die Möglichkeit gab, diese Promotion durchführen zu können.

PROF. WOLFRAM WETTLING für die Übernahme des Koreferats.

PD GERHARD WILLEKE für die Beantragung des HEXSI EU-Projekts, in dessen Rahmen diese Arbeit angefertigt wurde. Sein Interesse an den Ergebnissen und die von ihm formulierten Projektziele sorgten dafür, daß es nie an Motivation mangelte.

PETER FATH für das große Engagement in der Silizium-Solarzellengruppe, Begeisterungsfähigkeit in fachlichen Diskussionen und sportlichen Auseinandersetzungen sowie die gute Zusammenarbeit.

WOLFGANG JOOSS, THOMAS PERNAU und PATRIC GEIGER, die im Rahmen ihrer Diplomarbeiten mit großem Einsatz die Arbeit unterstützten. Ohne Euch wären nicht so viele schöne Ergebnisse erzielt worden!

MARKUS SPIEGEL für viele MIRHP-Passivierungen und SiN_x -Schichten in der ersten Zeit der Arbeit und die stets freundschaftliche Zusammenarbeit.

CHRISTOPH ZECHNER, dem Ronaldo der Computersimulationen zur V-Textur. Ob am Computer, beim Trecken auf Hawaii, im Pubquiz oder auf dem Fußballplatz, es war immer lustig und meistens erfolgreich!

HANS-ULRICH HÖFS und CHRISTIAN HÄSSLER von der Bayer AG, die mich mit RGS-Silizium versorgten sowie einige Lebensdauer- und SIMS-Messungen ermöglichten. Die unkomplizierte Art der Zusammenarbeit und die vielen Diskussionen halfen über so manchen Tiefpunkt hinweg und trugen zu einem besseren Materialverständnis bei.

FRANCESCA FERRAZZA, FILIP DUERINCKX und ANTONIO VALLERA, die als weitere Projektpartner von Eurosolare, IMEC und der Uni Lissabon jedes Projekttreffen zu einer willkommenen menschlichen Begegnung machten und mir die Projektorganisation erleichterten.

FRITZ PHILLIPP, der mir die Gelegenheit gab, die Transmissionselektronenmikroskope am MPI für Metallforschung in Stuttgart zur Jagd nach Defekten in RGS zu benutzen.

RICHARD MURPHY und SEAN HEARNE, die mir im Rahmen des LSF-Projekts der EU SIMS-Messungen am NMRC in Cork (Irland) ermöglichten.

MARTIN STEINER, STEPHAN KÜHNE und STEFFEN SCHEIBENSTOCK für Bilder aus dem Rasterelektronenmikroskop und viel, viel Unterstützung bei allen Computerproblemen!

MANFRED KEIL für unzählige Ofenprozesse und Hilfen bei technischen Fragen.

STEFFEN KELLER für das perfekte „in Schuß halten“ des I-V-Meßstands und der Spectral-Response-Anlage.

JOCHEN HÖTZEL, meinem „Gegenüber“, der mich drei Jahre lang mit viel Geduld, Kollegialität und Witz ertragen hat.

WOLFGANG JOOSS, PETER FATH, NATASCHA SELJE, HANS-ULRICH HÖFS, BARBARA TERHEIDEN und MEINEM VATER für das Entdecken (zu vieler) Fehler während des Korrekturlesens!

ANGELA SCHELLINGER, unserer Sekretärin, die durch ihre freundliche und hilfsbereite Art ein sehr angenehmes Klima schaffte.

ALLEN ANDEREN MITARBEITERN DES LEHRSTUHLs für sämtliche Hilfen und Erklärungen sowie die angenehme und kollegiale Arbeitsatmosphäre, die viel dazu beigetragen hat, daß ich mich in dieser Zeit sehr wohlfühlt habe und nicht nur die gemeinsamen Fußballabende genossen habe.

der „Originalbesetzung“ mit NATASCHA, BARBARA und CHRISTOPH sowie YASMIN für viele lustige, feucht-fröhliche, mehr oder weniger tiefschürfende Doppelkopfrunden, ohne die mir einiges gefehlt hätte!

nicht zuletzt MEINEN ELTERN, die mir das Physikstudium ermöglichten und mich immer unterstützten.

Allen noch einmal ein herzliches Dankeschön!