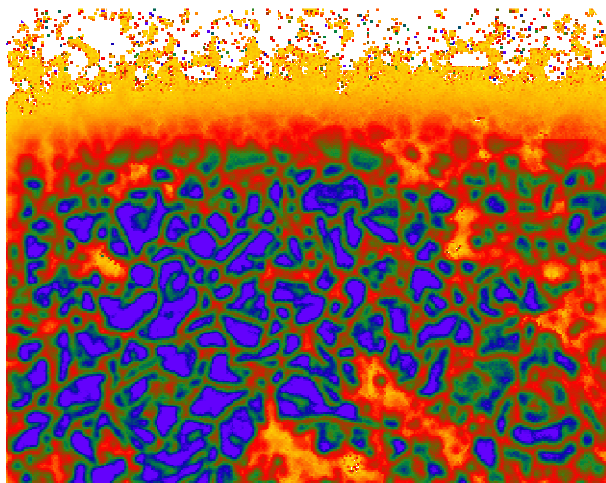


# **Multikristallines n-Typ Silizium: Materialcharakterisierung und Solarzellenprozessierung**

Joris Libal



Dissertation

Universität Konstanz

Fachbereich Physik



# **Multikristallines n-Typ Silizium: Materialcharakterisierung und Solarzellenprozessierung**

## **Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades  
des Doktors der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

an der Universität Konstanz  
Fachbereich Physik

vorgelegt von

**Joris Libal**

Tag der mündlichen Prüfung: 04.12.2006

Referent: Prof. Dr. Ernst Bucher

Referent: Prof. Dr. Ulrich Rüdiger



<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>1 Charakterisierung des multikristallinen n-Typ Siliziums</b>	<b>7</b>
1.1 In dieser Arbeit untersuchtes Material	8
1.2 Untersuchung des Materials im Ausgangszustand	10
1.2.1 Elektrische Leitfähigkeit der mc n-Typ Si Blöcke	10
1.2.2 Bestimmung der Hallmobilität	12
1.2.3 Lebensdauer der Minoritätsladungsträger	15
1.2.4 Meßmethode zur Bestimmung der Lebensdauer	18
1.2.5 Oberflächenpassivierung mit PECVD-SiN <sub>x</sub>	21
1.2.6 Oberflächenpassivierung mit Jod-Ethanol-Lösung	27
1.3 Gettern und Passivieren von Defekten in n-Typ mc-Si	29
1.3.1 Auswirkungen von P-Gettern auf mc n-Typ und p-Typ Si	32
1.4 Nachweis von Defekten mittels EBIC-Messungen	36
1.5 Zusammenfassung	39
<b>2 Solarzellenkonzepte auf n-Typ Si</b>	<b>43</b>
2.1 Existierende Konzepte auf monokristallinem n-Typ Si	43
2.1.1 Kommerziell hergestellte n-Typ Si Solarzellen	43
2.1.2 Im Labormaßstab hergestellte n-Typ Solarzellen	44
2.2 BSF-Solarzellen auf multikristallinem n-Typ Silizium	46
2.3 Simulationen zum BSF-Solarzellenkonzept	47
2.4 Zusammenfassung	53
<b>3 BSF-Solarzellen auf multikristallinem n-Typ Si: Prozessschritte</b>	<b>55</b>
3.1 Frontseite	55
3.1.1 Emitterdiffusion	55
3.1.2 Oberflächenpassivierung von p <sup>+</sup> -Si Oberflächen	64
3.1.3 Kontaktierung des p <sup>+</sup> -Emitters	78
3.2 Zellrückseite	79

3.2.1	Phosphor Back-Surface-Field .....	79
3.3	Einfluss der Solarzellenprozessschritte auf $\tau_{Volumen}$ von mc n-Typ Si.....	80
3.3.1	Auswirkungen der BBr <sub>3</sub> -Diffusion.....	80
3.3.2	Auswirkungen der POCl <sub>3</sub> -Diffusion .....	82
3.3.3	Auswirkungen der Oxidation .....	83
3.3.4	$\tau_{Volumen}$ in mc n-Typ Si nach verschiedenen Prozesssequenzen .....	84
3.4	Zusammenfassung .....	85
<b>4</b>	<b>BSF-Solarzellen auf mc n-Typ Si: Prozessierung und Ergebnisse .....</b>	<b>87</b>
4.1	Solarzellen ohne Emitterpassivierung .....	87
4.2	BSF-Zellen mit PECVD-SiN <sub>x</sub> -Beschichtung .....	89
4.3	BSF-Zellen mit Oxidpassivierung .....	91
4.3.1	Vorbehandlung und Sägen der Wafer .....	91
4.3.2	Emitter- und BSF- Diffusion .....	92
4.3.3	Oberflächenpassivierung des Bor-Emitters durch SiO <sub>2</sub> .....	92
4.3.4	Photolithographie und Aufbringen der Metallkontakte.....	93
4.3.5	Zellerggebnisse: BSF-Zellen mit SiO <sub>2</sub> -passiviertem Emitter .....	93
4.3.6	Auswirkung der Reihenfolge der Diffusionen .....	95
4.3.7	MIRHP-Behandlung von oxidpassivierten BSF-Zellen.....	97
4.4	Zusammenfassung .....	102
<b>5</b>	<b>Verbesserte mc n-Typ Si-Solarzellenkonzepte .....</b>	<b>105</b>
5.1	PERT-Zellen auf mc und Cz n-Typ Silizium.....	107
5.2	PERC-Zellen auf mc und Cz n-Typ-Silizium.....	109
5.3	Zusammenfassung .....	113
	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>115</b>

<b>Liste der Abkürzungen und Symbole</b>	.....118
<b>Anhang</b>	.....121
<b>Literaturverzeichnis</b>	.....123
<b>Eigene Publikationen</b>	.....131
<b>Danksagung</b>	.....133



## Einleitung

Angesichts der Endlichkeit der fossilen Brennstoffvorkommen und des bei ihrer Nutzung entstehenden Treibhausgases CO<sub>2</sub> wird eine grundlegende Änderung der Energieproduktion in nächster Zukunft unabdingbar, wenn der derzeitige Lebensstandard unserer Gesellschaft erhalten und dabei eine unumkehrbare globale Klimaerwärmung vermieden werden soll. Der politische Wille dazu drückt sich beispielsweise im Kyoto-Protokoll aus, in dem sich die teilnehmenden Staaten zur Reduktion der Erzeugung von Treibhausgasen verpflichten. Das Kyoto-Protokoll ist am 16. Februar 2005 in Kraft getreten und wurde inzwischen von 161 Staaten ratifiziert. Als treibhausgasfreie Alternativen zu den heutzutage immer noch wichtigsten fossilen Energieträgern Kohle und Öl steht zum einen die Kernspaltung zur Verfügung, deren dauerhafte Nutzung jedoch aufgrund des ungelösten Problems der Endlagerung der radioaktiven Abfälle und des Risikos von Unfällen mit verheerenden Auswirkungen (z.B. Tschernobyl im Jahre 1986) sehr bedenklich ist. Zum anderen wäre die Energiegewinnung durch Kernfusion zwar – im Gegensatz zur Kernspaltung – eine unerschöpfliche Energiequelle, jedoch gehen selbst optimistische Schätzungen davon aus, dass diese Technologie – falls sie jemals realisiert wird – frühestens in einigen Jahrzehnten kommerziell anwendbar sein wird [ITER06]. Außerdem besteht, ebenso wie bei Kernspaltungsreaktoren, bei einem Störfall die Gefahr einer radioaktiven Verseuchung der Umwelt und das Problem der Lagerung von radioaktiven Abfällen<sup>1</sup>. Ein weiterer Nachteil von Fusionsreaktoren wäre ihre enorme Größe, (mindestens 4000 MW/Einheit im Vergleich zu ca. 1000 MW Leistung eines durchschnittlichen KKW) welche bei Störfällen oder Sabotage die Versorgungssicherheit gefährden könnte.

Regenerative Energien, wie Wind-, Wasser- und Sonnenenergie sind im Gegensatz dazu unerschöpflich und stellen keinerlei globales ökologisches Risiko dar. Die Sonnenstrahlung kann durch zwei verschiedene Mechanismen zur Energiegewinnung genutzt werden. Bei der Solarthermie wird das einfallende Sonnenlicht direkt in Wärmeenergie umgewandelt. Dies kann zum Beispiel für die Warmwasserversorgung von Wohnhäusern genutzt werden. Mit konzentriertem Sonnenlicht ist es auch möglich, Wasser zu verdampfen und mit einer durch diesen Dampf angetriebenen Turbine elektrischen Strom zu erzeugen.

---

<sup>1</sup> Die Reaktorwände werden durch Neutronenbeschuss spröde und aufgrund der dabei auftretenden Neutronenaktivierung radioaktiv. Deshalb müssen sie als radioaktiver Abfall für eine Dauer von ca. 100 Jahren zwischengelagert werden [ITER06].

Die Photovoltaik hingegen nutzt den Photoeffekt, um mittels Solarzellen aus der Energie der Photonen des Sonnenlichts direkt elektrischen Strom zu erzeugen. Die Stromerzeugung mit Solarzellen hat enorme Vorteile:

- Die Module enthalten keinerlei bewegliche mechanische Teile und sind daher vollständig wartungsfrei und geräuschlos.
- Nach der Herstellung muss außer dem Sonnenlicht keine weitere Energie – z.B. in Form von Brennstoffen – zugeführt werden, womit man auch unabhängig von immer unsicherer und teurer werdenden Importen fossiler Brennstoffe wird.
- Die Größe eines Photovoltaikkraftwerks ist von wenigen kW<sub>peak</sub> Leistung bis zu Leistungen von einigen MW<sub>peak</sub> beliebig skalierbar. Dadurch erfolgt die Stromerzeugung dezentral, woraus sich geringere elektrische Transportverluste und eine höhere Versorgungssicherheit ergeben.
- Sie ermöglichen auch die Stromversorgung von abgelegenen Gebieten, für die die Installation eines Leitungsnetzes technisch und wirtschaftlich zu aufwändig wäre.

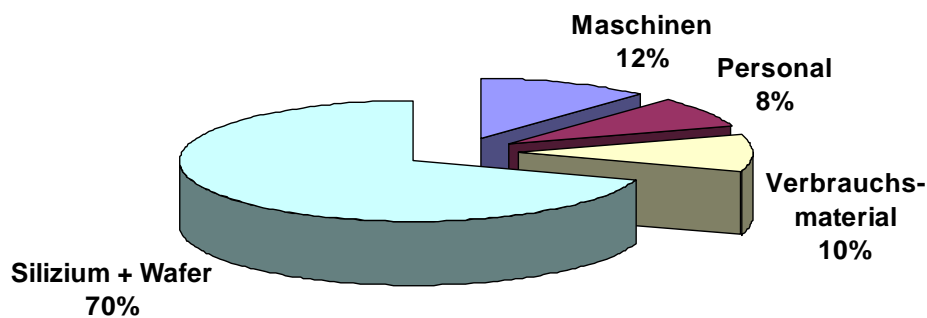
Ein entscheidender Grund dafür, dass Photovoltaik noch einen sehr geringen Anteil an der gesamten Stromerzeugung hat (0,15% im Jahre 2005 in Deutschland nach Angaben des Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, BMU) ist der relativ hohe Preis von 0,5 € je kWh erzeugtem Solarstrom im Vergleich zum Marktpreis von ca. 0,15 €/kWh für „konventionell“ erzeugten Strom aus Steinkohle und Kernkraft<sup>2</sup>. Um Solarstrom unter diesen Bedingungen wirtschaftlich konkurrenzfähig zu machen, müssen demnach die Kosten für seine Erzeugung weiter deutlich gesenkt werden. Dies ist letztendlich das Ziel der meisten Forschungsaktivitäten auf diesem Gebiet.

93,5% der aktuell industriell hergestellten Solarzellen basieren auf der Verwendung von kristallinem Silizium [Hirshman06]. Um zu verdeutlichen welche Möglichkeiten der Kostenreduktion hier bestehen, wird in Abb. 1 die Kostenstruktur einer kristallinen Si-Solarzelle unter Verwendung von Si-Wafertechnologie gezeigt. Hier zeigt sich, dass die Herstellung des Siliziumwafers der größte Kostenpunkt ist. Die Kosten hierfür umfassen den gesamten Prozess - von der Gewinnung des Siliziums aus Quarzsand und dessen Reinigung, über das Blockgießen für einen multikristallinen (mc) Si-Block, bis zum Sägen der Säulen und schließlich das Drahtsägen der Wafer. Um diese Kosten zu reduzieren gibt es mehrere Ansatzpunkte. So wird für die Gewinnung des gereinigten Siliziums (Feedstock) – welches als Rohmaterial zur Herstellung der Si-Wafer dient – bisher dieselbe Technologie eingesetzt, die auch das hochreine Silizium für die Elektronikindustrie liefert. Da aber für die Herstellung

---

<sup>2</sup> Wobei zu bemerken ist, dass bei diesem Marktpreis Kosten für Endlagerung von radioaktivem Abfall, Rücklagen für Katastrophen infolge von Kernreaktorunfällen und Folgeschäden der Klimaerwärmung – welche alle bei Nutzung der Photovoltaik nicht entstehen – nicht miteinbezogen sind.

von Solarzellen deutlich geringere Reinheitsgrade ausreichend wären, wird an der Erforschung spezieller Reinigungsverfahren gearbeitet, die mit geringerem Aufwand weniger reines, so genanntes „solar-grade“ (SoG)-Si, erzeugen (siehe z.B. Elkem [Peter05] und Solsilc [Geerligs06]). Die Erzeugung von SoG-Si ist auch wichtig um dafür zu sorgen, dass die Si-Produktion mit den starken Wachstumsraten der Photovoltaik-Industrie Schritt halten kann (weltweite Produktion 2003: 752 MW<sub>peak</sub>, 2004: 1256 MW<sub>peak</sub>, 2005: 1818 MW<sub>peak</sub>, [Hirshman06]).



**Abb. 1:** Beiträge der verschiedenen Prozessschritte zu den gesamten Herstellungskosten einer Solarzelle. Zu den Kosten eines Moduls tragen die Zellen wiederum etwa 66% bei. Der Kostenpunkt „Maschinen“ beinhaltet die Kosten für die Wartung und Abschreibung der zur Solarzellenfertigung eingesetzten Produktionsmaschinen (Zahlen aus [Lüdemann06]).

Die Materialverluste beim Sägen der Si-Blöcke lassen sich durch Verringern der Waferdicke von heute ca. 270  $\mu\text{m}$  auf 200  $\mu\text{m}$  oder darunter reduzieren. Mit den so genannten Foliensilizium-Materialien (EFG, RGS, String Ribbon) werden Sägeverluste komplett eliminiert, indem die Wafer direkt aus der Si-Schmelze gezogen oder gegossen werden. Ein Nachteil der Folienmaterialien ist die geringere elektronische Qualität (Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger  $L_{Diff}$ ) aufgrund von Verunreinigungen durch Fremdatome und Kristallversetzungen bedingt durch den speziellen Herstellungsprozess<sup>3</sup>. Deshalb liegen die damit erzielten Wirkungsgrade bisher unter denen mit blockgegossenen, gesägten mc-Si Wafern erzielten Wirkungsgraden. Die Waferkosten lassen sich also durch verringerten Aufwand bei der Feedstockgewinnung und durch Materialersparnis senken, wobei der Materialaufwand immer in Relation zur elektrischen Leistung der Solarzelle gesehen werden muss – er lässt sich also auch durch Steigerung des Wirkungsgrades senken.

Alle industriell hergestellten Solarzellen aus mc-Si bestehen heutzutage aus p-dotierten Si-Wafern. Ähnlich verhält es sich mit Solarzellen aus *monokristallinen* Cz-Wafern. Ausnahmen

<sup>3</sup> Außerdem kann für Folienmaterialien kein SoG-Si verwendet werden, da hier – im Gegensatz zum Blockgießen von mc-Si – keine gerichtete Erstarrung stattfindet, welche notwendig ist, um mittels Segregation die metallischen Verunreinigungen zu entfernen (siehe 1.2.1)

bilden hierbei das HIT-Konzept von Sanyo [Sawada94] und die IBC-Zelle von Sunpower [Verlinden97], welche monokristalline n-Typ Si Wafer verwenden. Dies hat vor allem historische Gründe, da die ersten „kommerziellen“ Solarzellen für die Weltraumfahrt zur Versorgung von Satelliten eingesetzt wurden und p-Typ Si Solarzellen eine höhere Resistenz gegenüber Schädigung durch hochenergetische Protonen und Elektronen, wie sie in der kosmische Strahlung auftreten, aufweisen [Rappaport62]. Infolgedessen ist die entsprechende Prozesstechnologie jahrzehntelang erforscht und weiterentwickelt worden, so dass auch Solarzellen für terrestrische Anwendungen weiterhin fast ausschließlich auf p-Typ Si Substraten hergestellt werden.

In jüngster Zeit wurde jedoch in mehreren Veröffentlichungen gezeigt [Cuevas02], [Cuevas03a], dass die Diffusionslänge in mc n-Typ Si größer sein kann als in vergleichbarem mc p-Typ Si und dass in mc n-Typ Si deutlich höhere Konzentrationen von in mc Si üblicherweise vorkommenden metallischen Verunreinigungen ohne Einbußen in der Diffusionslänge tolerierbar sind [Geerligs04]. Hier bietet sich also die Möglichkeit von weniger aufwändigen Reinigungsverfahren zur Gewinnung von SoG n-Typ Si Feedstock und einer damit verbundenen Kostensenkung. Dies wird zurzeit unter anderem in einem von der EU geförderten Projekt (FoXy, Ref. Nr. 019811-SES6-FOXY) untersucht.

Die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit entstanden hauptsächlich im Rahmen des EU Projektes NESSI (Ref. Nr. ENK6-CT2002-00660 – Vorgängerprojekt von FoXy) – einzelne Untersuchungen wurden im Rahmen des vom BMU geförderten Projektes Optiman (Ref. Nr. 0329844F) durchgeführt. Ziel des NESSI-Projektes war es zum einen, zu untersuchen, ob es möglich ist, aus hochdotierten n-Typ Si-Abfällen der Elektronik-Industrie einen Teil der Dotierstoffe abzdampfen, um diese Abfälle in zur Solarzellenherstellung geeignetes Si umzuwandeln. Aus dem so hergestellten Si-Feedstock wurde mc n-Typ Si hergestellt und dieses dann charakterisiert. Zum anderen wurde ein Solarzellenprozess unter Verwendung von mc n-Typ Si entwickelt.

Von der Firma Deutsche Solar AG in Freiberg wurden für das NESSI-Projekt verschiedene mc n-Typ Si-Blöcke hergestellt. Thema der vorliegenden Arbeit (und des NESSI-Projektes) war die Untersuchung der elektrischen Eigenschaften von mc n-Typ Si-Wafern aus diesen Blöcken und die Entwicklung eines auf das Material angepassten Solarzellenprozesses.

Im **ersten Kapitel** werden zunächst die elektrischen Eigenschaften der Si-Wafer im Ausgangszustand untersucht. Wichtige Parameter sind hierbei die Hallmobilität der Ladungsträger und die Lebensdauer der Minoritätsladungsträger und daraus abgeleitet, deren Diffusionslänge. Im Anschluss daran wird der Einfluss verschiedener Getter- und Passivierungsschritte, die auch bei einem Solarzellprozess zum Einsatz kommen könnten, untersucht: Al-Gettern, P-Diffusionsgettern und H-Passivierung von Defekten im Si-Volumen.

Im **zweiten Kapitel** werden auf n-Typ Si basierende Solarzellenkonzepte vorgestellt, die bereits im kommerziellen oder im Labormaßstab realisiert wurden. Solarzellen aus mc n-Typ Si wurden bisher nur mit rückseitigem Al-Emitter und nur im Labormaßstab hergestellt. Hier wird ein Zellkonzept mit frontseitigem Emitter, Back-Surface-Fiel (BSF) und vollständig kontaktierter Rückseite vorgeschlagen, welches bisher auf mc n-Typ Si noch nicht realisiert wurde. Um die optimalen Materialeigenschaften für dieses Zellkonzept zu ermitteln, werden Simulationen mit Hilfe des Simulationsprogramms PC1D [Basore00] durchgeführt.

Die Teilprozesse des BSF-Zellkonzepts, werden im **dritten Kapitel** ausführlich analysiert: der frontseitige  $\text{BBr}_3$ -diffundierte Emitter, die Passivierung seiner Oberfläche und Kontaktierung des Emitters sowie das rückseitige, mit  $\text{POCl}_3$  diffundierte BSF. Die Ergebnisse, die mit diesem Solarzellkonzept erzielt wurden, werden in **Kapitel vier** vorgestellt. Eine Analyse der BSF-Zellen zeigt Möglichkeiten auf, wie diese verbessert werden können. Wichtige Charakterisierungsmethoden sind hierbei die Kontrolle der Lebensdauer während des Zellprozesses und die Analyse der spektralen Antwort der Solarzellen.

Eine Möglichkeit zur Steigerung des Wirkungsgrades von n-Typ Zellen mit frontseitigem Emitter sind die in **Kapitel fünf** vorgestellten Zellkonzepte mit Rückseitenpassivierung und lokalen Rückseitenkontakten.



# 1 Charakterisierung des multikristallinen n-Typ Siliziums

Ein großer Teil der Forschungsaktivitäten im Bereich der kristallinen Siliziumsolarzellen hat letztendlich das Ziel, die Kosten für den durch Photovoltaik erzeugten elektrischen Strom und den Energieaufwand für die Produktion der Solarmodule (inklusive Zellen) zu verringern. In [Knapp00] sind die Energiebeiträge der verschiedenen Produktionsschritte zu den Gesamtkosten eines Solarmoduls bei Verwendung von Electronic Grade (EG) Silizium aufgeschlüsselt. Dabei entfallen 59% auf die Herstellung des multikristallinen Si-Blocks. Durch die Entwicklung von Prozessen zur Herstellung von SoG Silizium kann dieser Energiebeitrag deutlich verringert werden (z.B. mit dem Verfahren von Elkem [Peter05]). Besonders vorteilhaft könnte hierbei die Verwendung von n-dotiertem mc SoG Silizium sein, was im Folgenden erläutert wird.

Praktisch alle heutzutage kommerziell hergestellten Solarzellen bestehen aus einem p-dotierten Si-Wafer, auf dem mittels Phosphor-Diffusion auf der dem Licht zugewandten Seite eine dünne n-dotierte Schicht erzeugt wird. Diese Dominanz der p-Typ Si-Solarzellen hat zum Teil historische Gründe – lange Zeit waren Satelliten die wichtigste Anwendung der Photovoltaik und p-Typ Si besitzt eine höhere Resistenz gegenüber hochenergetischer Teilchenstrahlung [Rappaport62]. Zusätzlich hat eine Phosphor-Diffusion einen für das weniger reine mc-Si sehr wichtigen Gettereffekt. Durch diesen werden Verunreinigungen aus dem Wafervolumen entfernt und damit die Ladungsträgerrekombination verringert. Jedoch gibt es wichtige Argumente, die dafür sprechen, n-dotiertes mc-Si als Substrat für die Herstellung von Solarzellen näher zu untersuchen:

- Viele in mc-Si häufig vorkommende metallische Verunreinigungen weisen deutlich geringere Einfangquerschnitte  $\sigma_p$  für die Löcher als für die Elektronen auf [Geerligs04]. Deshalb sind in n-Typ Si höhere Diffusionslängen der Minoritätsladungsträger  $L_{Diff}$  bei gleicher (Un-)Reinheit zu erwarten als bei p-Typ Si. Die Größe von  $L_{Diff}$  ist einer der wichtigsten Parameter für die Qualität eines Siliziumsubstrats für Solarzellen (siehe 1.2.3). Damit sind unter Umständen auch Zellen mit rückseitigem Emitter auf mc-Si möglich.

- Da n-Typ Substrate nicht bordotiert sind, treten B-O- und B-Fe-Komplexe [Schmidt97] in viel geringerem Maße auf. Somit gibt es praktisch keine lichtinduzierte Degradation bei n-Typ Solarzellen [Kopecek06]<sup>4</sup>.
- Die Verwendung von n-dotiertem Si erschließt zudem zwei zusätzliche Feedstockquellen:
  - a) n-dotierte Si-Abfälle aus der Elektronik-Industrie.
  - b) SoG-Si, welches – wenn es n-dotiert ist<sup>5</sup> – weniger aufwändig gereinigt werden muss (siehe oben) und daher möglicherweise einfacher, billiger und mit einem geringeren Energieaufwand herstellbar wäre.

In diesem Kapitel werden mc n-Typ Si Wafer zunächst hinsichtlich ihrer elektronischen Eigenschaften im Ausgangszustand untersucht. Anschließend folgen Untersuchungen über die Einflüsse von verschiedenen, für die Prozessierung von Solarzellen relevanten Prozessschritten auf die Lebensdauer der Minoritätsladungsträger.

## 1.1 In dieser Arbeit untersuchtes Material

Das in dieser Arbeit untersuchte mc n-Typ Si wurde von der Firma Deutsche Solar AG hergestellt. Um möglichst in der Frühphase des Projekts mc n-Typ Si Wafer mit guten elektronischen Eigenschaften zur Verfügung stellen zu können und damit die Entwicklung eines Solarzellenprozesses zu ermöglichen, wurde hochreines „electronic grade“-Si als Feedstock verwendet, welchem dann der entsprechende Dotierstoff beigemischt wurde (Tab. 1.1).

Bei allen Blöcken kam die so genannte gerichtete Erstarrung zum Einsatz, bei der durch gezielte Steuerung der Heizzonen die Grenzfläche zwischen festem und flüssigem Si kontrolliert von unten nach oben durch den Tiegel gefahren wird. Diese Methode hat den Vorteil, dass sich Fremdatome aufgrund der Segregation in der Schmelze immer mehr anreichern und somit am obersten Ende des Blocks ihre höchste Konzentration erreichen. Auf diese Weise ergibt sich ein Reinigungseffekt für den mc-Si Block. Aufgrund von Diffusion aus den Tiegelnwänden liegt auch am unteren Rand eine hohe Konzentration von Verunreinigungen vor. Deshalb wird nach der Erstarrung der oberste und unterste Rand abgesägt und nicht für die Solarzellenherstellung verwendet. Der nur 20×30 cm<sup>2</sup> große Block Nr. 1 (ca. 30 kg schwer) wurde im Blockgussverfahren (Abb. 1.1) hergestellt, bei dem das Ausgangsmaterial in einem Tiegel aufgeschmolzen wird und dann in einen anderen Tiegel, in

---

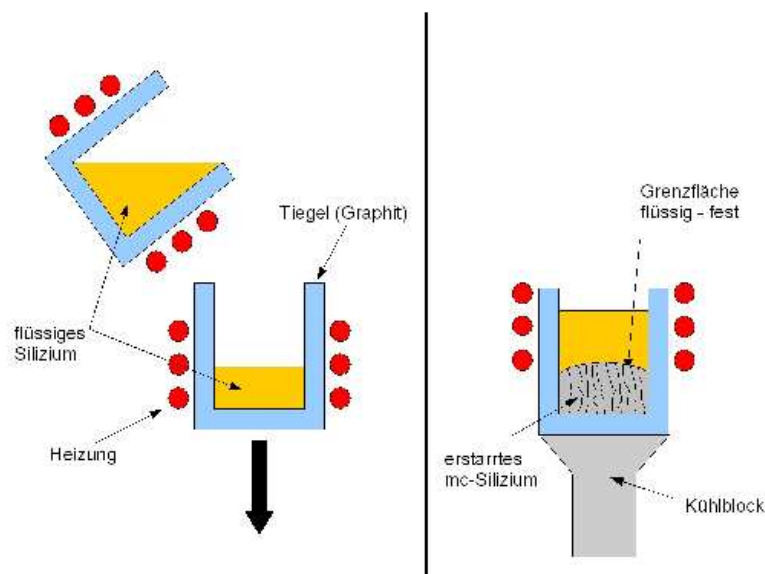
<sup>4</sup> Diese ist zwar aufgrund seines höheren Sauerstoffgehalts für Cz besonders hoch, sie ist aber auch bei p-Typ mc-Si eine deutlich messbarer Effekt (z.B. [Herguth06], [Bothe05]).

<sup>5</sup> Mit dem Solsilc-Verfahren (z.B. [Geerligs06]) zur Herstellung von SoG-Si ist es bisher einfacher, n-Typ Si herzustellen als p-Typ Si. Beim „Vapour to Liquid Deposition“-Verfahren von Tokuyama entsteht zunächst auch n-Typ Si, da aus den dabei eingesetzten Graphitelektroden Phosphor ausdiffundiert und die Bordotierung überkompensiert [Oda06]

dem die Erstarrung stattfindet, gegossen wird. Bei den restlichen Blöcken (jeweils ca. 240 kg) kam das so genannte Heat Exchange Method (HEM)-Verfahren zum Einsatz. Hierbei wird das Si in ein und demselben Tiegel aufgeschmolzen und zur Erstarrung gebracht (Abb. 1.1.). Dies ist heutzutage das am weitesten verbreitete Verfahren zur industriellen Herstellung von mc-Si Blöcken für die Photovoltaik.

Block	1	2	3	4	5	6
Dotierstoff	P	Sb	As	P	Sb	Sb
Dicke [ $\mu\text{m}$ ]	330	275	275	350	270	270
Gewicht [kg]	25-30	ca. 240	ca. 240	ca. 240	ca. 240	ca. 240
Dotierung [ $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ]	0,25	0,57	32	0,94	0,01	0,3
$\text{O}_i$ -Gehalt [ppma] <sup>6</sup>	10	2,7	1,1	2,2	< 0,5	< 0,5
$\text{C}_s$ -Gehalt [ppma]	5	3,4	5,2	3,9	3,0	5,5
$\rho$ [ $\Omega\text{cm}$ ]	0,4 - 2,9	0,3 - 1,2	0,03 – 0,04	0,2 -0,7	1,4 - 800	0,5 – 2,1
$\mu_{\text{Hall}}$ [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ]	900	1198	510	1043	-	-
$\tau_{\text{Volumen}}$ [ $\mu\text{s}$ ]	90	110	< 1	70	260	180

**Tab. 1.1:** Übersicht über die im NESSI-Projekt hergestellten mc n-Typ Si-Blöcke. Block 1, 2, 4 und 6 wurden im Rahmen dieser Arbeit detailliert charakterisiert.



**Abb. 1.1:** Verfahren zur Herstellung von multikristallinem Silizium für die Photovoltaik: links das Blockgussverfahren und rechts das HEM –Verfahren.

<sup>6</sup> Die Konzentration von interstitiellem Sauerstoff ( $\text{O}_i$ ) und substitutionellem Kohlenstoff ( $\text{C}_s$ ) wurde mittels Fourier-Transformierter InfraRot Spektroskopie (FTIR) von M. Acciarri und S. Binetti (Universität di Milano-Bicocca) bestimmt.

## 1.2 Untersuchung des Materials im Ausgangszustand

Um mehr über das, im Vergleich zu mc p-Typ Si wenig untersuchte, mc n-Typ Si zu erfahren und um seine Eignung zur Herstellung von Solarzellen zu prüfen, wurden die folgenden elektronischen Eigenschaften in unterschiedlichen Höhen der verschiedenen Blöcke gemessen:

- Spezifischer Widerstand  $\rho$  durch Vierpunktmessungen,
- Hallbeweglichkeit der Ladungsträger  $\mu_{Hall}$  mittels Hall-Effekt,
- Lebensdauer  $\tau$  der Minoritätsladungsträger.

Die Leitfähigkeitsmessung dient in erster Linie dazu, festzustellen, ob ein bestimmter Bereich des betreffenden mc-Si Blocks für das gewünschte Solarzellkonzept prinzipiell geeignet ist<sup>7</sup>. Die Beweglichkeit der Majoritätsladungsträger stellt den Hauptbeitrag zu  $\mu_{Hall}$ , so dass deren Messung vor allem Informationen über für die Majoritäten wirksamen Streuzentren liefert. Auf diese Weise erlaubt eine Hallmessung erste Rückschlüsse auf die elektronische Qualität des Materials. Auf die Lebensdauermessungen wird wegen der Wichtigkeit der Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger in Abschnitt 1.2.3 ausführlich eingegangen.

### 1.2.1 Elektrische Leitfähigkeit der mc n-Typ Si Blöcke

Der spezifische Widerstand wurde mittels Vierpunktmessung an Wafern aus verschiedenen Höhen innerhalb der mc n-Typ Si Blöcke gemessen. Aufgrund der unterschiedlichen Segregationskoeffizienten von P, Sb und As ergeben sich verschiedene Abhängigkeiten des spezifischen Widerstands von der Höhe im mc-Si Block. Der Segregationskoeffizient  $k_0$  gibt das Verhältnis der Dotierstoffkonzentration im bereits erstarrten Kristall  $C_s$  zur Konzentration in der Schmelze  $C_l$  an:

$$k_0 = \frac{C_s}{C_l} \quad (1-1)$$

Mit fortschreitendem Kristallwachstum reichern sich also alle Stoffe mit  $k < 1$  in der Schmelze an – dies trifft sowohl für die Dotierstoffe als auch für die meisten Verunreinigungen zu. Für die Dotierstoffkonzentration an der Erstarrungsgrenze gilt:

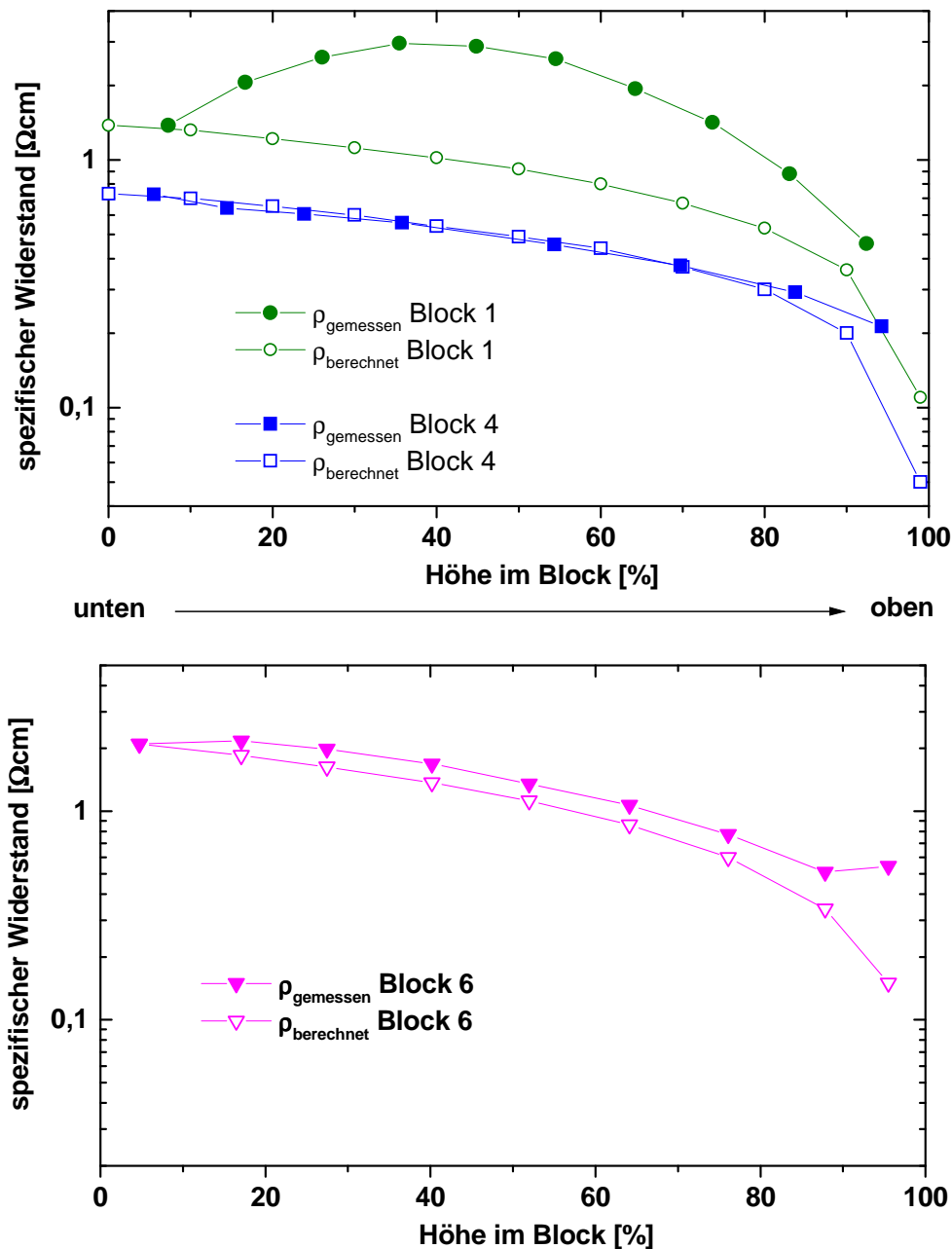
$$C_x = k_0 \cdot C_0 (1-x)^{k_0-1} \quad (1-2)$$

wobei  $C_0$  die Dotierstoffkonzentration in der Ausgangsschmelze und  $x$  der Anteil des bereits erstarrten Kristalls ist. Die Zuordnung  $C_x \rightarrow \rho(x)$  erfolgt über entsprechende Tabellen bzw. Diagramme (siehe z.B. [Green95]). Auf diese Weise lässt sich für einen konkreten Dotierstoff

---

<sup>7</sup> zu den Anforderungen an das n-Typ Si: siehe Abschnitt 2.3

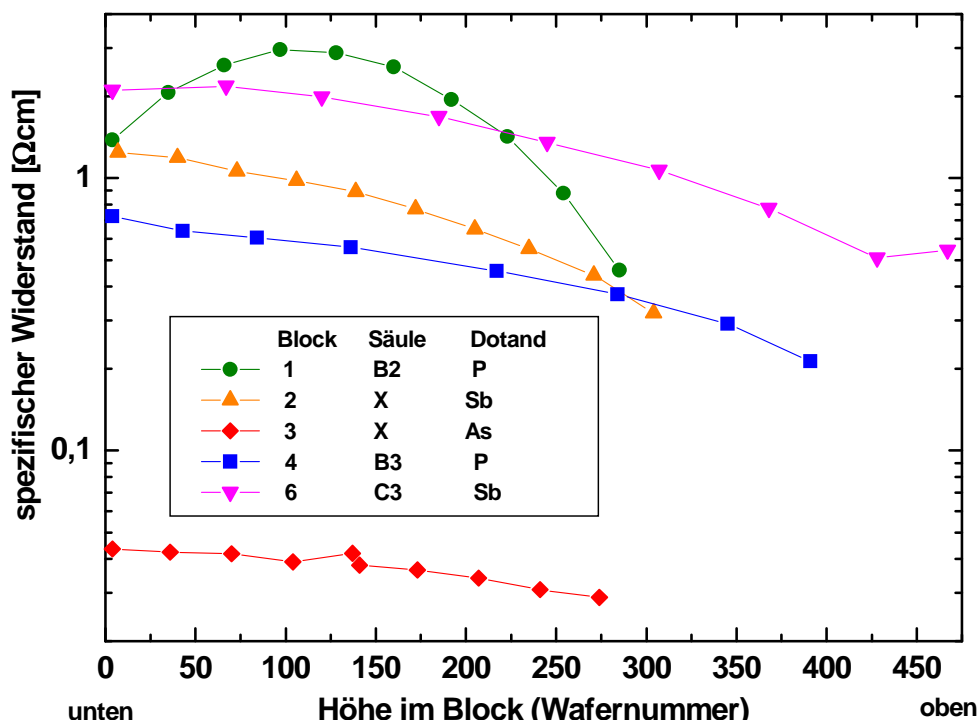
der zu erwartende spezifische Widerstand in Abhängigkeit von der Höhe innerhalb des Blocks berechnen. Dies wurde hier beispielhaft für Phosphor (P,  $k_0 = 0,35$ ) und Antimon (Sb,  $k_0 = 0,023$ ) durchgeführt und die Ergebnisse zusammen mit den an den Blöcken gemessenen Werten in Abb. 1.2 (unten) gegenübergestellt.



**Abb. 1.2:** Gemessener und berechneter spezifischer Widerstand  $\rho$  in verschiedenen Höhen der beiden mit P dotierten Blöcke 1 und 4 (oben) und des Sb-dotierten Block 6 (unten).

Zwischen den berechneten und den tatsächlich beobachteten Verläufen der Widerstandskurven treten mehr oder weniger große Abweichungen auf, insbesondere bei den hier vorgestellten experimentellen Blöcken (z.B. wegen inhomogener Dotierstoffverteilung im hochdotierten n-Typ Si-Feedstock und aufgrund der langen Hochtemperaturbehandlung für das Abdampfen

des Dotierstoffs). Block 1 wurde in einem kleinen experimentellen Tiegel ( $20 \times 30 \text{ cm}^2$ ) hergestellt und weist eine hohe Konzentration von interstitiellem Sauerstoff  $O_i$  – insbesondere im unteren Bereich des Blocks - auf (siehe Tab. 1.1). Das bedeutet, dass bei der Erstarrung und Erhaltung dieses mc-Si Blocks vermutlich eine relativ hohe Konzentration von thermischen Donatoren (siehe z.B. [Ruiz90]) entstanden ist, die den untypischen Verlauf des spezifischen Widerstands für Block 1 erklären könnte. Bei Block 4 und Block 6, die in einem Tiegel mit industriellen Abmessungen (240 kg Si) hergestellt wurden, ist die Übereinstimmung zwischen theoretischer und gemessener Kurve sehr gut (Abb. 1.2). Eine Übersicht über alle im Rahmen dieser Arbeit untersuchten mc n-Typ Si Blöcke zeigt Abb. 1.3.



**Abb. 1.3:** Spezifischer Widerstand in unterschiedlichen Höhen von 5 verschiedenen mc n-Typ Si Blöcken. Wafer 1 stammt jeweils vom Boden des Blocks, die hohen Wafernummern aus dem oberen Bereich der Blöcke.

### 1.2.2 Bestimmung der Hallmobilität

Durch die Messung der Hall-Spannung  $U_H$  lässt sich bei bekanntem Magnetfeld  $B$  und bekanntem durch die Probe fließenden Strom  $I$  (Abb. 1.4), die Hall-Konstante  $R_H$  bestimmen:

$$U_H = R_H \frac{I \cdot B}{d} \quad (d: \text{Probendicke}) \quad (1-3)$$

Die Hall-Beweglichkeit ist über  $R_H$  und über die Leitfähigkeit  $\sigma$  als

$$\mu_{Hall} = R_H \sigma = R_H e(n\mu_n + p\mu_p) \quad (1-4)$$

definiert. Hierbei sind  $\mu_n$  und  $\mu_p$  jeweils die Driftbeweglichkeiten der Elektronen und Löcher. An der Probe (Abb. 1.4) wird eine 4-Punkt-Messung zur separaten Bestimmung von  $\rho = \frac{1}{\sigma}$  durchgeführt. Da für einen extrinsischen, n-dotierten Halbleiter  $n \gg p$  und für einen p-dotierten  $p \gg n$  gilt, lässt sich aus (1-4) nach Messung von  $R_H$  die Ladungsträgerkonzentration  $n$  bzw.  $p$  bestimmen. Unter der Annahme, dass für Löcher und Elektronen dieselben Streumechanismen gelten, sowie für kleine Magnetfelder<sup>8</sup> ergibt sich für einen extrinsischen, n-dotierten Halbleiter wegen  $n \gg p$ :

$$\mu_{Hall} = r\mu_n. \quad (1-5)$$

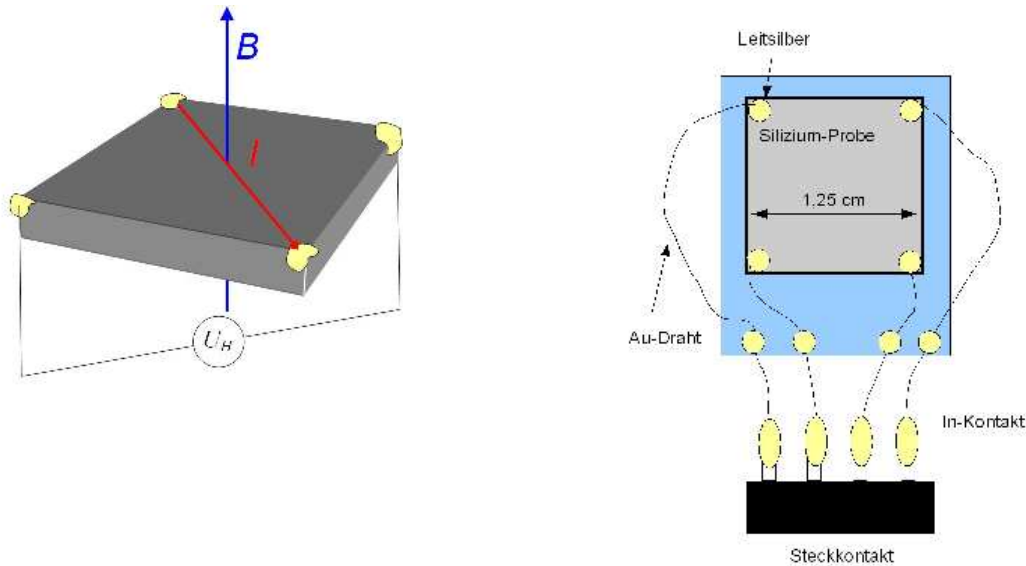
Das heißt, dass  $\mu_{Hall}$  überwiegend durch die Beweglichkeit der Majoritätsladungsträger bestimmt wird. Der Streufaktor  $r$  hängt von den auftretenden Streumechanismen ab – so beträgt sein Wert für Streuung am Kristallgitter (Phononenstreuung)  $r = \frac{3\pi}{8} \approx 1,18$ , bei Streuung an Störstellen  $r = 1,93$  und bei Streuung an neutralen Fremdatomen  $r = 1$  [Schroder98]. Aus dem experimentell bestimmten Zusammenhang zwischen  $\mu_n$  und der Dotierstoffkonzentration  $N_D$  (siehe z.B. [Thurber80] und [Green95]) ergeben sich unter der Annahme, dass in hochreinem monokristallinem Silizium als Streumechanismus nur Phononenstreuung auftritt, die in Abb. 1.5 dargestellten theoretischen Verläufe für  $\mu_{Hall}$  in Abhängigkeit von  $N_A$  bzw.  $N_D$  bei p- und bei n-dotiertem Si.

### 1.2.2.1 Experimenteller Aufbau der Hallmessungen

Um am vorliegenden Si-Material Hall-Messungen durchzuführen, wurden Proben mit Kontakten in der so genannten van der Pauw Geometrie hergestellt (Abb. 1.4). Vom zu untersuchenden Wafer wird hierfür zunächst der Sägeschaden mit CP6-Ätzlösung (Zusammensetzung: siehe Anhang) entfernt. Aus den  $10 \times 10 \text{ cm}^2$  oder  $12,5 \times 12,5 \text{ cm}^2$  großen Wafern werden anschließend  $1,25 \times 1,25 \text{ cm}^2$  große Proben ausgesägt. Um ohmsche Kontakte zu erhalten, wird an den vier Eckpunkten eine Metallpaste aufgetragen, wie sie für die Siebdruckkontakte von industriell gefertigten Solarzellen üblicherweise verwendet wird. Widerstandsmessungen an den so hergestellten Proben zeigten, dass für p-Typ Si eine Al-Paste und für n-Typ Si eine Ag-Paste am besten geeignet ist, um einen Kontakt herzustellen, der ohmsch ist und zugleich einen niedrigen Kontaktwiderstand aufweist. Die Paste wird während 30 Minuten bei einer Temperatur von  $700^\circ\text{C}$  unter Ar/H<sub>2</sub>-Atmosphäre gefeuert. Anschließend werden die Pastenreste entfernt und an den so entstandenen dotierten Kontaktflächen Golddrähte mit Hilfe von Leitsilber befestigt und deren anderes Ende mit reinem Indium (gewöhnliches Lötzinn ist nicht vakuumtauglich) mit einem Steckkontakt

<sup>8</sup> Für die in Si auftretenden Beweglichkeiten ist dies für  $B \ll 10 \text{ T}$  erfüllt. In den hier vorgestellten Messungen gilt  $B = 0,5 \text{ T}$ .

verlötet. Diese Probe wird dann in einen heliumgekühlten Kryostaten eingebaut, um temperaturabhängige Hallmessungen (bei Temperaturen von 50 K bis 400 K) durchführen zu können.



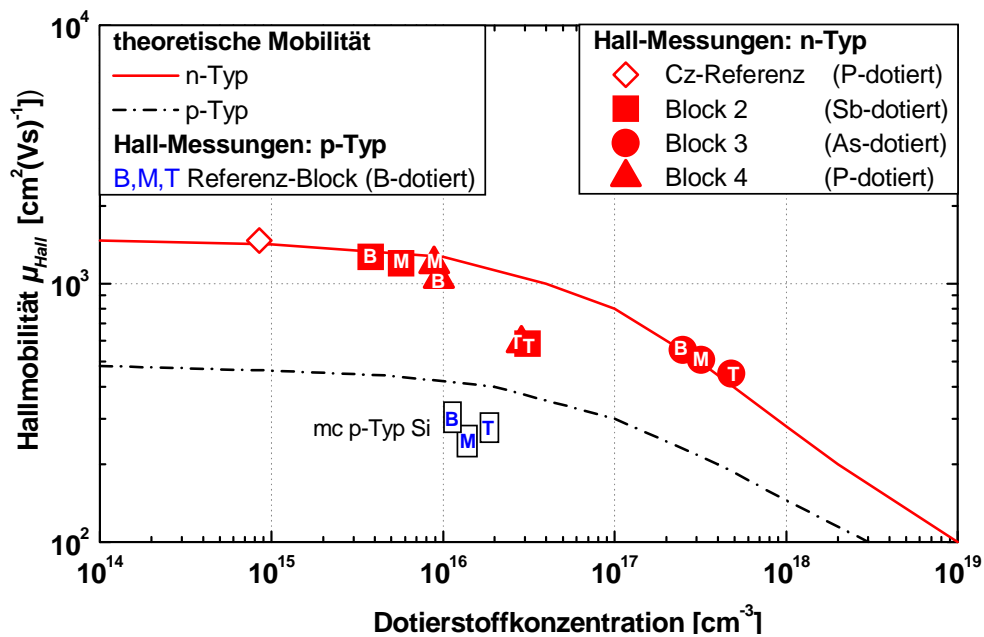
**Abb. 1.4:** Die linke Abbildung zeigt das Messprinzip des Halleffekts: Wird die Probe von einem Magnetfeld  $B$  durchsetzt und von einem Strom  $I$  durchflossen, so liegt zwischen den angegebenen Punkten die Hallspannung  $U_H$  an. Auf der rechten Seite ist der schematische Aufbau der hier hergestellten Hallproben dargestellt.

Die dabei gewonnenen Ergebnisse werden in Abb. 1.5 beispielhaft anhand der bei Raumtemperatur gemessenen Werte gezeigt. Die Darstellung der Hall-Beweglichkeit in Abhängigkeit der Dotierung der jeweiligen Probe zeigt deutlich, dass – abgesehen von Proben aus dem äußersten oberen Ende des Blocks – alle mc n-Typ Si-Proben Beweglichkeiten aufweisen, die nahezu so hoch sind, wie die von der Theorie für hochreines, defektfreies monokristallines Si (nur Phononenstreuung, keine Streuung an Störstellen) vorhergesagten<sup>9</sup>. Zusätzlich sind die hier gemessenen Werte für einen n-Typ Cz-Wafer eingetragen. Auch diese Messungen befinden sich in guter Übereinstimmung mit der theoretischen Kurve. Zwar weisen die Ladungsträgerkonzentrationen innerhalb der n-Typ mc-Si Blöcke eine größere Streuung auf als dies bei p-Typ Si der Fall ist<sup>10</sup>, dennoch befinden sich alle Werte für  $\mu_{Hall}$  der mc n-Typ Si-Proben in einem guten Bereich. Die Tatsache, dass  $\mu_{Hall}$  im unteren und mittleren Bereich der mc n-Typ Si-Blöcke sehr nahe an der theoretischen Kurve liegt und somit die

<sup>9</sup> Die hier am mc n-Typ Si gezeigten Werte für  $\mu_{Hall}$  sind nach Wissen des Autors die höchsten, die bisher für mc-Si veröffentlicht wurden.

<sup>10</sup> Dies rührt von den deutlich niedrigeren Segregationskoeffizienten von Sb ( $k_0 = 0,023$ ) und P ( $k_0 = 0,35$ ) im Vergleich zu B ( $k_0 = 0,8$ ) her.

Ladungsträgerbeweglichkeit – so wie in monokristallinem Si – praktisch nur durch Streuung an Phononen limitiert wird, legt den Schluss nahe, dass die Korngrenzen in mc n-Typ Si elektrisch weitgehend inaktiv sind und dass deshalb in diesem Material hohe Ladungsträgerlebensdauern vorliegen müssen. Die ebenfalls gezeigten Werte für mc p-Typ Si wurden an einem qualitativ hochwertigen Block durchgeführt, liegen jedoch nicht so nahe am entsprechenden Idealwert für monokristallines p-Typ Si.



**Abb. 1.5:** Ergebnisse der Hall-Messungen bei Raumtemperatur: Fast alle am mc n-Typ Si gemessenen Werte für  $\mu_{Hall}$  liegen auf der Kurve, die das theoretische Limit (Streuung der Ladungsträger nur an Phononen) für monokristallines Silizium darstellt. Dies zeigt, dass das mc n-Typ Si sehr gute elektrische Transporteigenschaften aufweist (siehe auch [Kopecek05]).

### 1.2.3 Lebensdauer der Minoritätsladungsträger

Treffen Photonen mit einer Energie größer als 1,11 eV (Bandlücke von Si bei 300 K) auf ein Si-Kristall, so werden sie mit einer von der Wellenlänge des Lichts abhängigen Wahrscheinlichkeit nach einer bestimmten Eindringtiefe absorbiert und heben dabei ein Elektron vom Valenzband ins Leitungsband. Die im Valenzband verbleibende Fehlstelle wird als Loch bezeichnet und kann als positiver Ladungsträger betrachtet werden. Auf diese Weise werden überschüssige Ladungsträger generiert und damit das thermische Gleichgewicht ( $p = n$ ) gestört. Wird die Beleuchtung abgeschaltet, also die Störung beendet, so werden die überschüssigen Ladungsträger durch Rekombination vernichtet, bis sich schließlich wieder ein Gleichgewicht aus Rekombination und thermischer Generation einstellt.

Es gibt drei wichtige Rekombinationsmechanismen:

1. strahlende Rekombination
2. Auger-Rekombination
3. Störstellenrekombination

Strahlende Rekombination ist der inverse Prozess zur Absorption eines Photons im Halbleiter: ein Elektron fällt direkt vom Leitungsband unter Emission eines Photons der Energie

$E = E_{\text{gap}} = h \frac{c}{\lambda}$  ins Valenzband zurück und vernichtet dort ein Loch. Da allerdings für

Silizium als indirekten Halbleiter die Wahrscheinlichkeit der strahlenden Rekombination - aufgrund der notwendigen Beteiligung eines Phonons - sehr gering ist, spielt diese für die vorliegenden Untersuchungen keine Rolle. Das Gleiche gilt für die Auger-Rekombination. Hier überträgt ein rekombinierendes Elektron seine überschüssige Energie an ein weiteres Elektron im Leitungs- oder Valenzband. Da die Wahrscheinlichkeit für das Antreffen dieses zweiten Elektrons erst bei höheren Dotierungen ( $> 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) ausreichend hoch ist, ist diese Art der Rekombination in der Photovoltaik nur im Emitter- und BSF-Bereich, nicht jedoch für das eigentliche Si-Substrat von Bedeutung.

Die Rekombination über Störstellen ist der wichtigste Rekombinationsmechanismus bei der Betrachtung des Si-Substrats für eine Solarzelle. Störstellen können Fremdatome, Kristallbaufehler (Versetzungen) oder mit Fremdatomen dekorierte Versetzungen sein, welche Energieniveaus innerhalb des verbotenen Bands von Si erzeugen. Shockley, Read und Hall haben die heute allgemein anerkannte Theorie (SRH-Modell) zu diesem Mechanismus entworfen. Sie geht von folgenden Voraussetzungen aus:

- Keine strahlende Rekombination und keine Band-zu-Band Auger-Rekombination.
- Der Halbleiter ist nicht entartet.
- Das Energieniveau  $E_t$  der Störstelle bleibt unabhängig von seinem Ladungszustand gleich.
- Die Relaxationszeit der Ladungsträger beim Einfang in einer Störstelle ist sehr klein im Vergleich zur Zeit zwischen zwei Emissionsprozessen.
- Die Anzahldichte  $N_t$  der Störniveaus ist homogen und deutlich geringer als die Dotierstoffkonzentration.
- Die Defekte wechselwirken nicht untereinander.
- Die Fermi-Dirac-Statistik ist anwendbar.

Damit bestimmen sie die Rekombinationsrate der Überschussladungsträger über die Störniveaus ([Shockley52] und [Hall52] in [Aberle99] und [Schmidt98]) wie folgt:

$$R_{SRH} = \frac{v_{th} N_t (np - n_i^2)}{\frac{n + n_1}{\sigma_p} + \frac{p + p_1}{\sigma_n}} = \frac{np - n_i^2}{\tau_{p0} (n + n_1) + \tau_{n0} (p + p_1)} \quad (1-6)$$

$$\text{wobei } n_1 \equiv n_L \exp\left(\frac{E_t - E_L}{kT}\right), \quad p_1 \equiv n_V \exp\left(\frac{E_{Vi} - E_t}{kT}\right),$$

( $n_L$  und  $n_V$  sind die effektiven Zustandsdichten im Leitungs- und Valenzband,  $E_L$  und  $E_V$  die Energieniveaus des Leitungs- und Valenzbands und  $v_{th}$  ist die mittlere thermische Geschwindigkeit der Ladungsträger – ca.  $10^7$  cm/s in Si bei 300 K).

Weiterhin wird

$$\tau_{p0} \equiv \frac{1}{\sigma_p v_{th} N_t} \quad \text{und} \quad \tau_{n0} \equiv \frac{1}{\sigma_n v_{th} N_t} \quad \text{gesetzt.} \quad (1-7)$$

Mit der Definition  $R_{SRH} \equiv \frac{\Delta n}{\tau_{SRH}}$  folgt für die Lebensdauer in Abhängigkeit von der

Überschussladungsträgerdichte  $\Delta n$ , im SRH-Modell:

$$\tau_{SRH}(\Delta n) = \tau_{p0} \frac{n + n_1 + \Delta n}{n + p + \Delta n} + \tau_{n0} \frac{p + p_1 + \Delta n}{n + p + \Delta n}. \quad (1-8)$$

Da der Grenzfall der Niedriginjektion (d.h.  $\Delta n \ll N_A$  für p-dotiertes und  $\Delta n \ll N_D$  für n-dotiertes Si) den normalen Betriebsbedingungen einer Solarzelle am nächsten kommt, kann  $\Delta n$  in der obigen Gleichung vernachlässigt werden. Damit folgt:

$$\tau_{SRH} = \tau_{p0} \frac{n + n_1}{n + p} + \tau_{n0} \frac{p + p_1}{n + p} \quad \text{für Niedriginjektion – } \tau_{SRH} \text{ ist damit injektionsunabhängig.}$$

Für n-dotiertes Si gilt weiterhin  $n = N_D \gg p$ , woraus als weitere Vereinfachung folgt:

$$\tau_{SRH} = \tau_{p0} \frac{n + n_1}{n} + \tau_{n0} \frac{p_1}{n}.$$

Nimmt man jetzt noch an, dass es sich bei den Störniveaus um tiefe Energieniveaus nahe der Bandmitte handelt<sup>11</sup>, gilt  $n_1 = p_1 = n_i \ll n$  (für n-Si) – daraus folgt:  $\tau_{SRH} = \tau_{p0}$ . Das zeigt also, dass die Rekombination über tiefe Störstellen bei Niedriginjektion durch die Rekombination der Minoritätsladungsträger (hier für n-Typ Si: die Löcher) begrenzt wird, weshalb die unter Niedriginjektion gemessene Lebensdauer auch als Minoritätsladungsträgerlebensdauer bezeichnet wird.

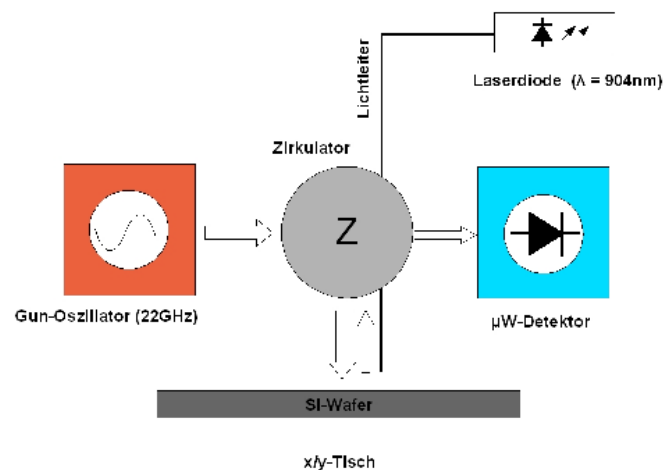
---

<sup>11</sup> Diese haben die höchste Rekombinationsstärke – es handelt sich hierbei also um eine untere Abschätzung für die Ladungsträgerlebensdauer.

Die Lebensdauer der Minoritätsladungsträger  $\tau$  bestimmt in Kombination mit der Diffusionskonstante  $D$  über  $L = \sqrt{\tau \cdot D}$  die Diffusionslänge  $L_{Diff}$  der Minoritätsladungsträger. Dies ist die mittlere Wegstrecke, die die Minoritätsladungsträger zurücklegen, bis sie rekombinieren. Sie bestimmt die Wahrscheinlichkeit, dass ein durch Absorption eines Photons erzeugter Überschussladungsträger bis an den p-n-Übergang diffundiert und somit zum Strom der Solarzelle beiträgt. Damit ist  $\tau$  eine entscheidende Größe für die Bestimmung der Materialqualität von Si-Substraten für die Herstellung von Solarzellen.

### 1.2.4 Meßmethode zur Bestimmung der Lebensdauer

Zur Messung der Lebensdauer der Minoritätsladungsträger wurde hier hauptsächlich die Methode des Mikrowellendetektierten Photoleitfähigkeitsabklingens (microwave-detected PhotoConductance Decay -  $\mu$ W-PCD) verwendet. Die  $\mu$ W-PCD-Methode ist eine kontaktfreie Messmethode, die es erlaubt an Si-Wafern Lebensdauertopographien mit hoher räumlicher Auflösung zu erstellen. Der prinzipielle Aufbau ist in Abb. 1.6 dargestellt. Die Probe liegt hierbei auf einem in x- und y-Richtung beweglichen Tisch, unter dem sich das Ende eines Hohlleiters befindet, über den Mikrowellen auf den Si-Wafer eingestrahlt werden können. Der vom Wafer reflektierte Anteil der Mikrowellenstrahlung wird über den Zirkulator in einen Detektor geleitet. Strahlt man nun über einen kurzen Laserpuls Licht ( $\lambda = 904 \text{ nm}$ ) ein, so werden im Si Überschussladungsträger erzeugt. Falls die Änderung der Ladungsträgerkonzentration und damit der Leitfähigkeit nicht zu groß ist<sup>12</sup>, ist die Änderung der reflektierten Mikrowellenintensität proportional zur Änderung der Ladungsträgerkonzentration.



**Abb. 1.6:** Schematische Darstellung der  $\mu$ W-PCD Messapparatur zur Messung der Lebensdauer der Minoritätsladungsträger.

<sup>12</sup> Deshalb wird bei  $\mu$ W-PCD-Messungen, um ein ausreichend gutes Signal zu erhalten, in der Regel eine konstante Beleuchtung mit weißem Licht – ein so genanntes Bias-Licht – verwendet.

Damit kann man aus der Beobachtung des Abklingens der reflektierten  $\mu$ W-Intensität auf das Abklingen von  $\Delta n$  schließen und somit  $\tau$  berechnen. Die technischen Details des im Rahmen dieser Arbeit verwendeten  $\mu$ W-PCD Lebensdauerermessgeräts „Janus 300“ der Firma Amecon werden in [Pernau99] ausführlich beschrieben.

#### 1.2.4.1 Lebensdauermessungen ohne Oberflächenpassivierung

Bei einem Si-Wafer mit unpassivierter Oberfläche wird die gemessene Lebensdauer  $\tau_{eff}$  hauptsächlich durch Rekombination an der Oberfläche bestimmt. Deshalb ist in diesem Fall die maximal messbare effektive Lebensdauer  $\tau_{eff}$  (außer für sehr kleine  $\tau_{volumen} < 1 \mu s$ ) weitgehend unabhängig von der tatsächlichen Volumenlebensdauer  $\tau_{volumen}$  und je nach Waferdicke für n-Typ Si auf ca.  $10 \mu s$  und für p-Typ Si auf ca.  $3 \mu s$  beschränkt (Abb. 1.7).

Bei gleicher Diffusionslänge  $L_{Diff}$  und Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit (ORG)  $S$  unterscheiden sich das  $\tau_{volumen}$  in p- und n-Typ Si aufgrund der unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten  $D$  (siehe 1.2.4) wegen  $L = \sqrt{\tau \cdot D}$ . Aus der Einstein'schen Formel

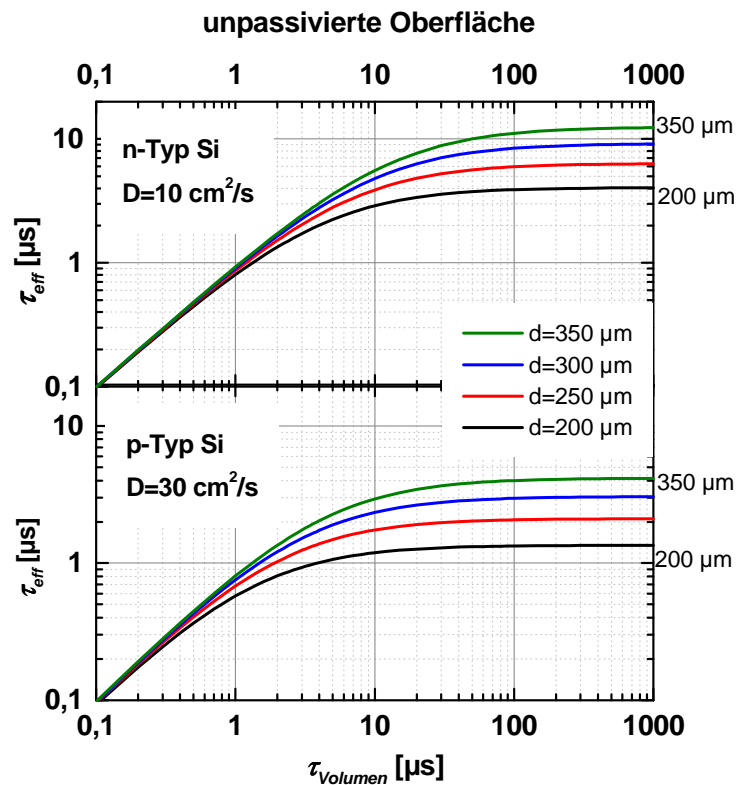
$$D = \frac{kT}{q} \mu \quad \text{und mit} \quad \mu \propto \frac{1}{m_{eff}}$$

(Minoritätsladungsträger in n-Typ Si) dazu führt, dass deren Diffusionskoeffizient  $D_p$  geringer ist als der der Elektronen<sup>13</sup>. Daraus ergibt sich wiederum, dass das  $\tau_{volumen}$  in n-Typ Si höher ist als in p-Typ Si mit gleicher  $L_{Diff}$ . Letzteres gilt auch für den Fall, dass die Oberflächen der jeweiligen Proben passiviert sind.

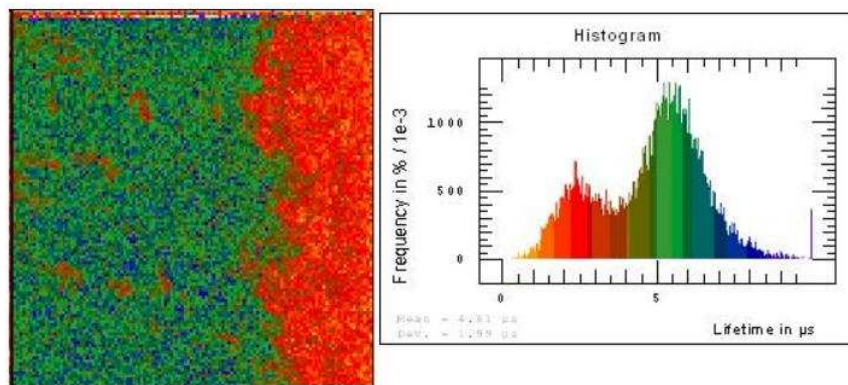
Derartige Messungen sind also nur zur Messung von sehr niedrigen Lebensdauern bei mc-Si Blöcken mit niedriger Qualität oder im Rand-, Boden- und Deckelbereich geeignet<sup>14</sup>. Interessant ist dies zum Beispiel für den Block Nr. 1, dessen Größe circa  $20 \times 30 \text{ cm}^2$  beträgt womit an allen sechs daraus gesägten  $10 \times 10 \text{ cm}^2$  Säulen starke Randeffekte zu erkennen sind. In diesem Randbereich, der während der Kristallisation in direktem Kontakt zur Tiegelwand war, befinden sich besonders viele Kristalldefekte und Verunreinigungen, was zu einer erhöhten Rekombination der Minoritätsladungsträger führt und in der  $\tau$ -Topographie als Bereich niedriger Lebensdauer deutlich sichtbar ist (Abb. 1.8). Solche Messungen sind z.B. nützlich, um mit geringem Aufwand feststellen zu können, ob bestimmte Wafer aus der Mitte, vom Rand oder von der Ecke eines mc-Si Blocks stammen.

<sup>13</sup> Für  $1 \Omega \text{cm}$  p-Typ gilt  $D_n \approx 26,9 \text{ cm}^2/\text{s}$  und für  $1 \Omega \text{cm}$  n-Typ  $D_p \approx 11,6 \text{ cm}^2/\text{s}$  [Basore00]

<sup>14</sup> Sind jedoch die Abmessungen der Siliziumprobe sehr groß im Vergleich zur Diffusionslänge, so verringert sich der Einfluss der Oberflächenrekombination und es sind höhere  $\tau_{eff}$  messbar. Dies wird in der Industrie verwendet, wenn die Lebensdauer z.B. an einer mc-Si Säule vor dem Sägen der Wafer gemessen wird.



**Abb. 1.7:** Maximal messbares  $\tau_{\text{eff}}$  bei gegebenem  $\tau_{\text{Volumen}}$  für verschiedenen Waferdicken  $d$ , berechnet für n-Typ Si mit unpassivierter Oberfläche. Die exakten Werte für  $D$  hängen jeweils von der Höhe der Substratdotierung ab.



**Abb. 1.8:** Lebensdauermessung ohne Oberflächenpassivierung an einem mc n-Typ Si Wafer ( $10 \times 10 \text{ cm}^2$ ) aus Block 1. Der Bereich niedriger Lebensdauer am rechten Rand, der während der Kristallisation dem Tiegelrand zugewandt war, ist deutlich zu erkennen.

### 1.2.4.2 Lebensdauermessungen mit Oberflächenpassivierung

Um eine bessere Abschätzung von  $\tau_{\text{Volumen}}$  zu ermöglichen, ist es notwendig, vor der Messung die Waferoberfläche zu passivieren, um  $S$  zu verringern. Dafür gibt es mehrere Möglichkeiten:

- Benetzung der Wafer mit Flusssäure (konzentrierte oder verdünnte HF) oder mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .
- Aufwachsen eines dünnen thermischen  $\text{SiO}_2$  (bei p-Typ Si evtl. mit vorheriger schwacher Phosphor-Diffusion).
- Thermisches  $\text{SiO}_2$  oder Beschichtung mit einem elektrisch isolierenden Lack mit anschließender elektrostatischer Aufladung („Corona charging“) [Schmidt98a].
- Beschichtung mit PECVD<sup>15</sup>- oder LPCVD- $\text{SiN}_x$ <sup>16</sup>.
- Benetzung der Wafer mit Jod-Ethanol-Lösung [Horányi95].

Eine ausführliche Darstellung der Anwendung und Funktionsweise der verschiedenen Passivierungstechniken findet sich z.B. in [Petres05]. Da die chemische Oberflächenpassivierung mit HF und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gefährlich in der Handhabung und die Passivierungswirkung nicht langzeitstabil ist und die thermische Oxidation das  $\tau_{\text{Volumen}}$  der behandelten mc-Si Probe verringern kann, soll hier nur auf die beiden zuletzt genannten Möglichkeiten eingegangen werden. Nur diese wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit angewendet.

### 1.2.5 Oberflächenpassivierung mit PECVD- $\text{SiN}_x$

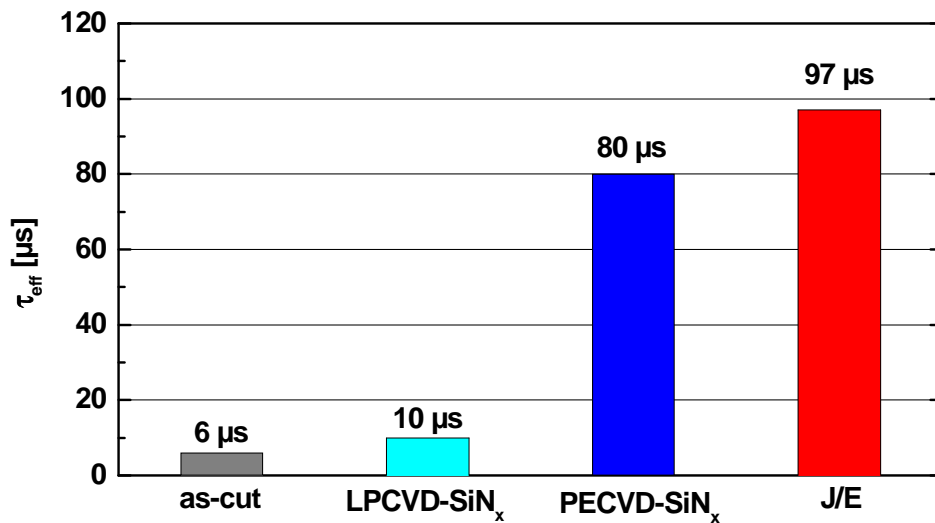
Beschichtung beider Waferoberflächen mit PECVD- $\text{SiN}_x$  ist eine weit verbreitete Technik, um die Oberfläche von Si-Wafern für Lebensdauermessungen zu passivieren. Um die damit erreichbare ORG mit der durch Passivierung mit Jod-Ethanol-Lösung erreichbaren zu vergleichen, wurden die beiden Passivierungsmethoden an benachbarten Wafern einer n-Typ mc-Si Säule angewandt. Als weitere Möglichkeit wurde LPCVD- $\text{SiN}_x$  verwendet. Das Ergebnis dieses Experiments ist in Abb. 1.9 dargestellt. Das an dem mit mittels LPCVD- $\text{SiN}_x$  beschichteten Wafer gemessene  $\tau_{\text{eff}}$  liegt kaum über dem Wert, der am unbeschichteten Wafer festgestellt wurde. Die Ursache dafür könnte z.B. eine Kontamination des Prozessrohrs sein. Da LPCVD ein Hochtemperaturprozess (ca.  $800^\circ\text{C}$ ) ist, kann dabei eine Eindiffusion von Fremdatomen und damit eine Erhöhung der Rekombination im Si-Volumen auftreten. Die Passivierungsqualität des PECVD- $\text{SiN}_x$ <sup>17</sup> hingegen, scheint nahezu so gut zu sein, wie die durch J/E-Lösung erreichte.

---

<sup>15</sup> Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition

<sup>16</sup> Low Pressure Chemical Vapour Deposition

<sup>17</sup> Dabei wurde der an der Universität Konstanz zur Verfügung stehende PECVD-Reaktor verwendet.



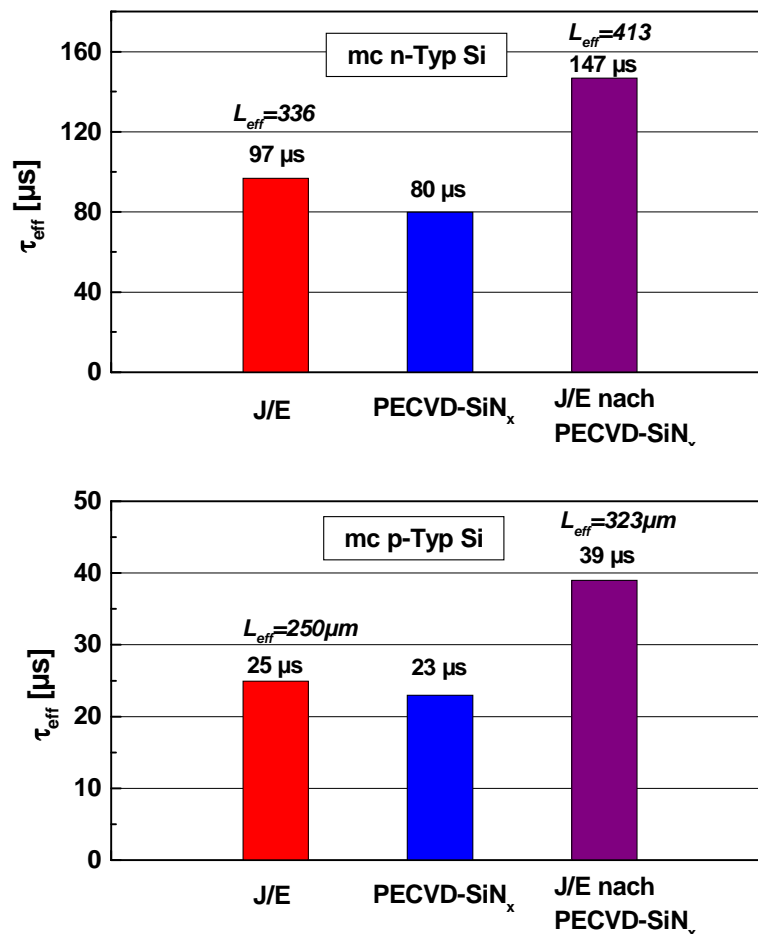
**Abb. 1.9:** Vergleich der Passivierungsqualität verschiedener Oberflächenbeschichtungen anhand von Lebensdauermessungen an benachbarten mc n-Typ Si Wafern.

Da jedoch SiN<sub>x</sub> große Mengen Wasserstoff enthält, der die Eigenschaft besitzt, Defekte im Silizium-Volumen zu passivieren und somit die Ladungsträgerrekombination verringern kann, ist es bei der Verwendung von PECVD-SiN<sub>x</sub> als Passivierungsschicht zur Bestimmung von  $\tau_{Volumen}$  notwendig sicherzustellen, dass die Volumeneigenschaften nicht durch eine eventuelle H-Passivierung verfälscht werden. Die Vermutung, dass dieser Effekt die Ergebnisse von Lebensdauer messung verfälschen könnte gab es schon seit längerem, jedoch existiert noch keine systematische Untersuchung zu diesem Problem. Eine solche Studie wurde hier erstmalig durchgeführt und wird im Folgenden vorgestellt. Für diese Untersuchung wurde mit mc p- und n-Typ Si jeweils folgendes Experiment durchgeführt:

- Messung von  $\tau_{eff}$  an einem Wafer mit Jod-Ethanol Passivierung.
- Beidseitige Beschichtung eines dazu benachbarten Wafers mit PECVD-SiN<sub>x</sub> (UKON<sup>18</sup>) und Messung von  $\tau_{eff}$ .
- Entfernen des SiN<sub>x</sub> mit HF und nochmalige Messung von  $\tau_{eff}$  am entsprechenden Wafer mit Jod-Ethanol Passivierung.

Das Ergebnis dieser  $\mu$ W-PCD-Lebensdauer messungen ist in Abb. 1.10 dargestellt. Es zeigt sich, dass hier bereits durch die Abscheidung von SiN<sub>x</sub> (bei ca. 400°C) ohne zusätzlichen Feuerschritt bei 800°C – wie er für das Feuern von siebgedruckten Metallkontakten üblich ist – eine Passivierung von Defekten im mc Si-Volumen erfolgt.

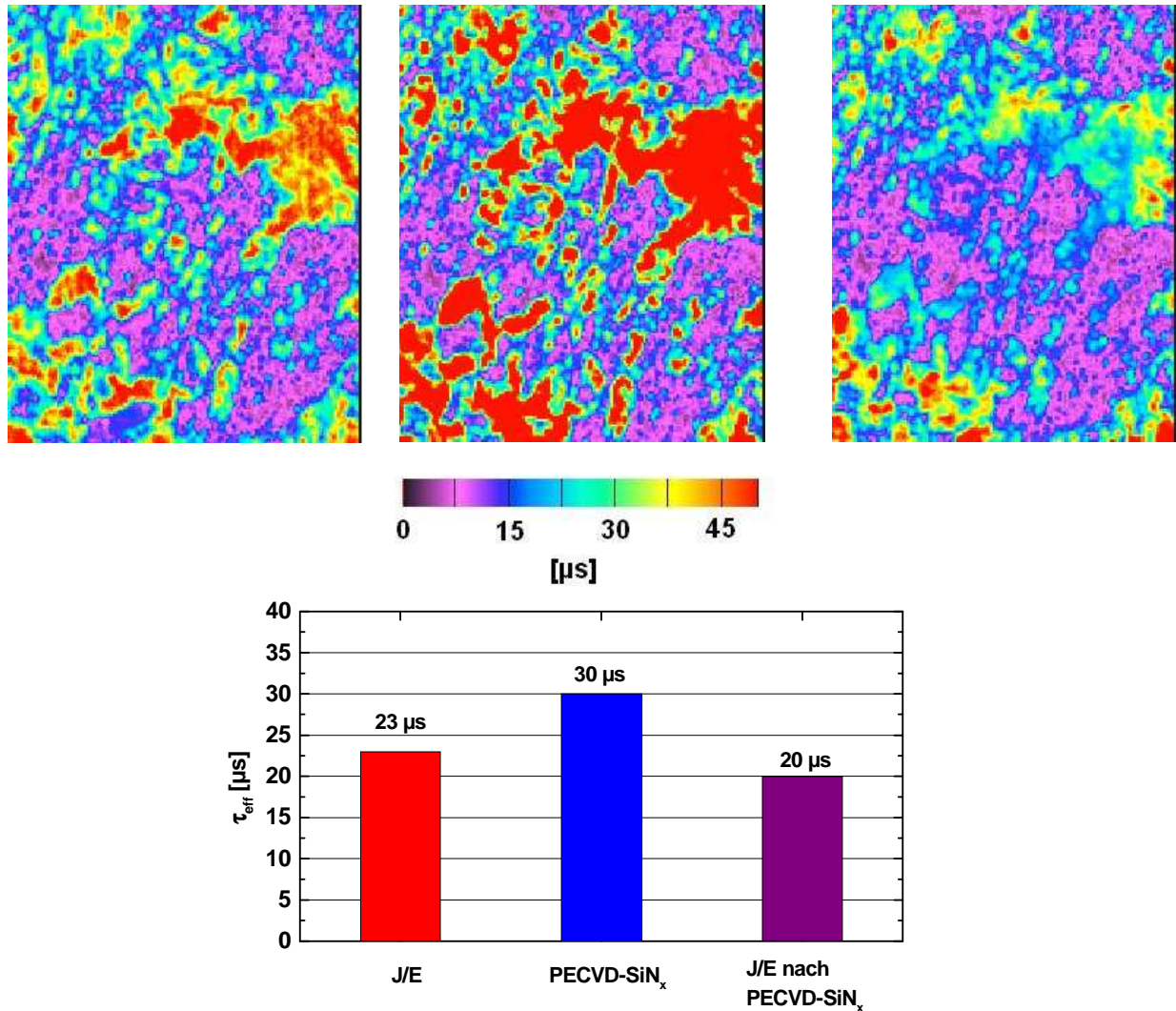
<sup>18</sup> D.h. mit dem der Universität Konstanz zur Verfügung stehenden PECVD-Reaktor: ein Direkt-Plasma Reaktor mit einer Anregungsfrequenz von 44 kHz.



**Abb. 1.10:** Messung von  $\tau_{eff}$  an benachbarten mc n-Typ (oben) und p-Typ (unten) Si Wafern mit J/E- und SiN<sub>x</sub>-Passivierung. Der Wert ganz rechts wurde jeweils mit J/E-Passivierung an einem Wafer gemessen, von dem zuvor die SiN<sub>x</sub>-Schicht entfernt wurde. Hier zeigt sich deutlich eine Erhöhung von  $\tau_{Volumen}$  bereits durch Abscheidung von PECVD-SiN<sub>x</sub> (d.h. ohne nachträgliches Feuern).

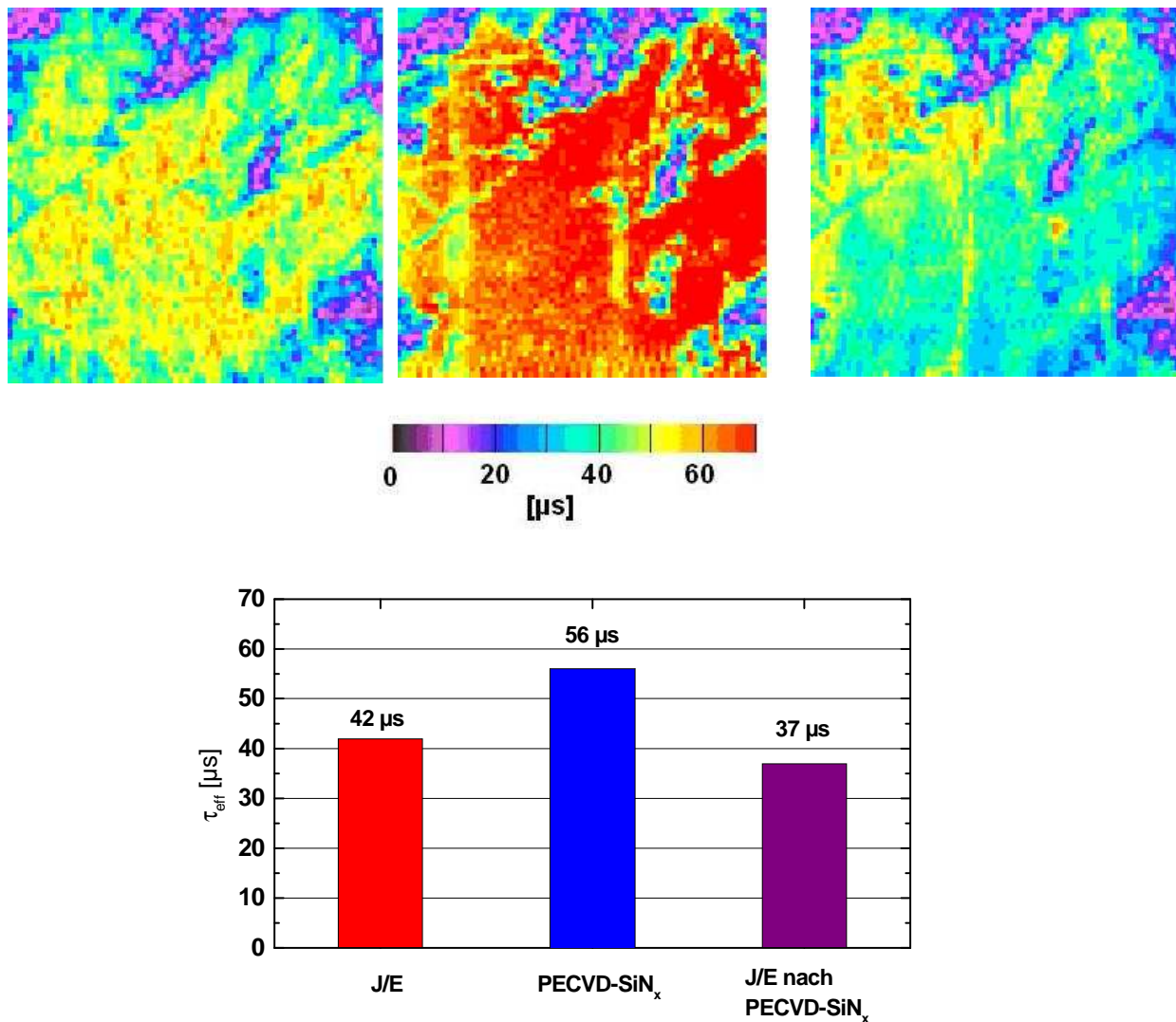
Nach dem Entfernen des SiN<sub>x</sub> liegt die effektive Lebensdauer bei mit Jod-Ethanol passivierter Oberfläche um ca. 50% höher als bei der Messung vor der SiN<sub>x</sub>-Beschichtung (147  $\mu$ s im Vergleich zu 97  $\mu$ s beim mc n-Typ Si und beim mc p-Typ Si 39  $\mu$ s nach SiN<sub>x</sub> gegenüber 25  $\mu$ s vor der Beschichtung). Also ist diese Passivierungsmethode für die Oberflächenpassivierung mit dem Ziel der Messung von  $\tau_{Volumen}$  ungeeignet. Da aber PECVD-SiN<sub>x</sub> eine durchaus übliche Methode zur Oberflächenpassivierung für Lebensdauermessungen ist, ist es interessant nachzuprüfen, ob dieser Effekt von der Art des an der Universität Konstanz verwendeten PECVD-Reaktors (Direkt-Plasma mit Niederfrequenz-Anregung) abhängt oder ob der Effekt bei PECVD-SiN<sub>x</sub> im Allgemeinen auftritt. Dazu wurden Kontrollmessungen an benachbarten p-Typ mc-Si Wafern durchgeführt. An diesen wurde zunächst die Lebensdauer mittels  $\mu$ W-PCD mit J/E-Passivierung gemessen. Anschließend wurden sie am Fraunhofer-

Institut für solare Energie Systeme (ISE) in Freiburg beidseitig mit PECVD-SiN<sub>x</sub><sup>19</sup> beschichtet, in Konstanz die Lebensdauerermessung durchgeführt, das SiN<sub>x</sub> mit HF abgeätzt und schließlich wieder mit J/E-Passivierung die Lebensdauer gemessen (Abb. 1.11). Das gleiche Experiment wurde mit einer PECVD-SiN<sub>x</sub>-Beschichtung am Energy Research Centre of the Netherlands (ECN) durchgeführt (Remote-Plasma Reaktor) (Abb. 1.12).



**Abb. 1.11:**  $\mu\text{W}$ -PCD-Messungen des  $\tau_{\text{Volumen}}$  im Ausgangszustand mit J/E-Passivierung (links), mit SiN<sub>x</sub> (Beschichtung am ISE: in der Mitte) und mit J/E-Passivierung nach Entfernen des SiN<sub>x</sub> (rechts). Die Messungen wurden an benachbarten mc p-Typ Si-Wafern durchgeführt. Das mit J/E-Passivierung gemessene  $\tau_{\text{Volumen}}$  nach der SiN<sub>x</sub>-Beschichtung ist nicht höher als das im Ausgangszustand gemessene. Das bedeutet, dass durch die PECVD-SiN<sub>x</sub> Beschichtung bei ca. 400°C keine Passivierung von Defekten im Si-Volumen durch Wasserstoff stattfindet.

<sup>19</sup> Direkt-Plasma-Reaktor, Anregungsfrequenz 13,56 MHz, T = 350°C



**Abb. 1.12:**  $\mu\text{W}$ -PCD-Messungen des  $\tau_{\text{volumen}}$  analog zu Abb. 1.11 - hier jedoch mit PECVD-SiN<sub>x</sub>-Beschichtung am ECN. Auch in diesem Fall bewirkt die PECVD-SiN<sub>x</sub> Beschichtung bei ca. 400°C keine H-Passivierung von Defekten im Si-Volumen.

Vergleicht man nun die Ergebnisse für mc p-Typ Si aus Abb. 1.11 (SiN<sub>x</sub>-Beschichtung am ISE) und Abb. 1.12 (SiN<sub>x</sub>-Beschichtung am ECN) mit denen für mc p- und n-Typ Si aus Abb. 1.10 (SiN<sub>x</sub>-Beschichtung an der Universität Konstanz), so lässt sich zusammenfassend sagen:

- Eine SiN<sub>x</sub>-Abscheidung mit dem an der Universität Konstanz eingesetzten PECVD-Reaktor führt – ohne nachträgliches Feuern bei hohen Temperaturen – bereits bei der Abscheidung sowohl bei mc n-Typ Si als auch bei mc p-Typ Si zur einer Erhöhung des  $\tau_{\text{volumen}}$  um 50%. Dies entspricht einer Erhöhung der Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger um ca. 23% bei der mc n-Typ Si Probe und um 29% bei der mc p-Typ Si Probe.

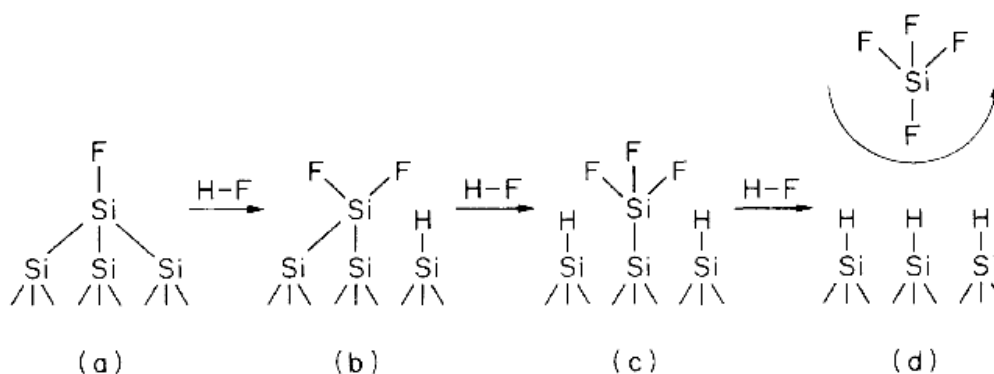
- Bei den PECVD-Reaktoren am ISE und am ECN ist alleine durch die  $\text{SiN}_x$ -Abscheidung keine Erhöhung des  $\tau_{\text{Volumen}}$  feststellbar.
- Obwohl keine Erhöhung von  $\tau_{\text{Volumen}}$  durch das ISE- und ECN- $\text{SiN}_x$  erfolgt, ist das gemessene  $\tau_{\text{eff}}$  höher als die an den mit Jod-Ethanol-Passivierung gemessenen Proben. Das bedeutet, dass hier jeweils eine bessere Oberflächenpassivierung erreicht wird.

Verantwortlich dafür, dass bei dem in Konstanz abgeschiedenen  $\text{SiN}_x$  eine H-Passivierung der Defekte im Si-Volumen bereits bei  $400^\circ\text{C}$  erfolgt, bei dem bei ISE und ECN verwendeten jedoch nicht, sind offensichtlich die unterschiedlichen PECVD-Reaktortypen: An der Uni-Konstanz kommt ein Direkt-Plasma PECVD-Reaktor mit einer Anregungsfrequenz von 40 kHz zum Einsatz, der für multikristalline p-Typ Industriesolarzellen eine deutliche Verbesserung des  $\tau_{\text{Volumen}}$  durch den hohen H-Gehalt der damit abgeschiedenen  $\text{SiN}_x$ -Schichten bewirkt. Die Anregungsfrequenz des beim ISE verwendeten Direkt-Plasma Reaktors beträgt 13,56 GHz. Das so abgeschiedene  $\text{SiN}_x$  bewirkt eine sehr gute Oberflächenpassivierung direkt nach der  $\text{SiN}_x$ -Abscheidung. Die Defektpassivierung im Volumen erfolgt dann im Solarzellenprozess erst nach dem Feuern der siebgedruckten Metallkontakte bei ca.  $800^\circ\text{C}$ . Der Unterschied zwischen den beiden Systemen besteht in der Anregungsfrequenz. Bei der Verwendung eines Direktplasmas in Kombination mit einer Anregungsfrequenz die mit 40 kHz weit unter der Plasmafrequenz von 4 MHz liegt, findet ein starkes Ionenbombardement der Oberfläche statt, welches zu einer Oberflächenschädigung führt. Die dabei entstehenden Defekte können zu einer Verstärkung der H-Diffusion in das Wafervolumen hinein führen. Der beim ISE verwendete PECVD-Reaktor ist zwar auch ein Direkt-Plasma-System, da aber die Anregungsfrequenz mit 13,56 GHz weit über der Plasmafrequenz liegt, tritt kein Ionenbombardement und damit keine Schädigung der Oberfläche auf, so dass bei  $400^\circ\text{C}$  praktisch keine H-Passivierung erfolgt. Bei dem am ECN verwendeten Reaktor wird das Ionenbombardement der Waferoberfläche dadurch vermieden, dass der Wafer dem Plasma nicht direkt ausgesetzt ist. Es handelt sich hierbei, wie oben bereits erwähnt, um einen so genannten Remote-Plasma PECVD-Reaktor. Die Vermeidung des Plasmaschadens bei den beiden zuletzt genannten PECVD-Reaktoren erklärt auch die bessere Oberflächenpassivierung der mit ihnen abgeschiedenen  $\text{SiN}_x$ -Schichten. Sie sind demnach für  $\text{SiN}_x$ -Beschichtung zur Oberflächenpassivierung für Lebensdauermessungen sehr gut geeignet. Der Vorteil der Passivierung mit PECVD- $\text{SiN}_x$  gegenüber der Jod-Ethanol-Passivierung ist vor allem die hohe Langzeitstabilität der damit erzielten Oberflächenpassivierung. Dies macht die Überprüfung und Wiederholung von Messungen sehr einfach und erlaubt die Erstellung von Lebensdauertopographien mit sehr hoher räumlicher Auflösung (welche viele Stunden Messzeit in Anspruch nehmen können). Der einzige Nachteil ist, dass hierfür mit dem PECVD-Reaktor ein kostspieliges und wartungsintensives Gerät erforderlich ist.

Da jedoch mit dem an der Universität Konstanz verfügbaren Direkt-Plasma-Niederfrequenz PECVD-Reaktor eine Beeinflussung des Si-Volumens bei der  $\text{SiN}_x$ -Abscheidung nicht vermieden werden kann, wurde für die Messungen in dieser Arbeit fast ausschließlich Jod-Ethanol-Lösung zur Oberflächenpassivierung verwendet. Bei der Passivierung mit J/E-Lösung ist jedoch zu beachten, dass – wie oben gezeigt – die erreichbaren ORG höher sind als die mit den auf Oberflächenpassivierung optimierten  $\text{SiN}_x$ -Beschichtungen vom ISE und vom ECN. Das bedeutet, dass alle in dieser Arbeit vorgestellten Werte für  $\tau_{\text{Volumen}}$  niedriger sind als wenn sie bei  $\text{SiN}_x$ -passivierter Oberfläche gemessen worden wären. Die hier gezeigten Werte stellen demnach eine untere Abschätzung dar. Die Passivierung mit J/E-Lösung wird im folgenden Abschnitt beschrieben.

### 1.2.6 Oberflächenpassivierung mit Jod-Ethanol-Lösung

Die Verwendung von Jod-Ethanol zur chemischen Oberflächenpassivierung für Lebensdauermessungen an Silizium-Wafern hat gegenüber der Passivierung mit HF den Vorteil, dass Jod-Ethanol wesentlich weniger giftig und nicht ätzend ist. Diese Methode wurde als erstes von [Horanyi95] beschrieben. Wie dort berichtet und hier im Folgenden bestätigt, lassen sich damit sehr geringe ORG erzielen. Die Funktionsweise der Passivierung durch J/E-Lösung wird damit erklärt, dass zunächst H-Atome nach dem HF-Dip die ungesättigten Si-Bindungen an der Oberfläche absättigen (Abb. 1.13). Anschließend werden diese Si-H-Bindungen durch Si-I-Bindungen ersetzt [Kurita99]. Diese Bindung bleibt für einige Zeit stabil (Abb. 1.14), womit die Passivierungswirkung länger andauert, als dies nur durch einen reinen HF-Dip der Fall wäre.



**Abb. 1.13:** Funktionsweise der Oberflächenpassivierung durch HF [Trucks90].

Das experimentelle Vorgehen sieht dabei wie folgt aus:

1. Beseitigung des Sägeschadens und Reinigung der Oberfläche durch isotropes CP6-Ätzen (siehe Anhang) – mindestens  $25 \mu\text{m}$  Ätzabtrag pro Seite.
2. Reinigung der Oberfläche mit Piranha-Clean (siehe Anhang) und anschließendem HF-Dip.

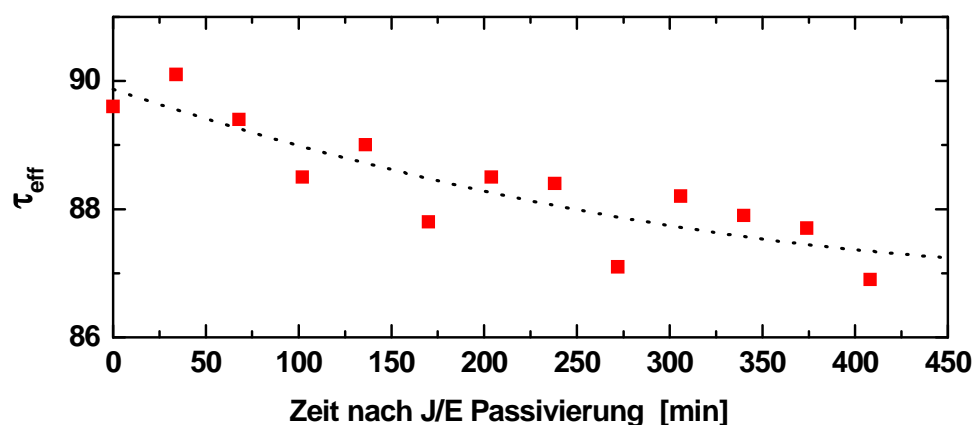
3. Anschließend wird der Wafer in einen, mit Jod-Ethanol-Lösung (siehe Anhang) gefüllten, luftdicht verschließbaren Plastikbeutel gegeben und das überschüssige Jod-Ethanol entfernt, so dass die Waferoberfläche benetzt bleibt.

### Abschätzung der mit Jod-Ethanol erreichbaren $S_{eff}$

Um die mit dieser Methode erreichbare Passivierungsqualität abschätzen zu können wurden Lebensdauerermessungen an J/E-passivierten p-Typ FZ-Si Wafern ( $\rho = 30 \Omega\text{cm}$ ) durchgeführt. Dabei wurde eine Lebensdauer von  $\tau_{eff} = 800 \mu\text{s}$  gemessen. Unter der Annahme eines für  $30 \Omega\text{cm}$  p-Typ FZ-Si typischen Wertes von  $\tau_{Volumen} = 2000 \mu\text{s}$  ergibt sich aus  $\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_{Volumen}} + \frac{2S}{W}$  (mit  $W = \text{Waferdicke} = 500 \mu\text{m}$ ) eine Abschätzung für die ORG zu  $S_{eff} = 18 \text{ cm/s}$ . Der große Unterschied zwischen  $\tau_{Volumen}$  ( $2000 \mu\text{s}$ ) und  $\tau_{eff}$  ( $800 \mu\text{s}$ ) bei dieser ORG ist für mc n-Typ Si mit einem  $\tau_{Volumen}$  von beispielsweise  $100 \mu\text{s}$  deutlich geringer: In diesem Fall ergibt sich  $\tau_{eff} = 93 \mu\text{s}$ . Das bedeutet, dass für diese, im Vergleich zu FZ-Si deutlich geringeren  $\tau_{Volumen}$  die Näherung  $\tau_{eff} \approx \tau_{Volumen}$  mit einem Fehler von weniger als 10% verbunden ist und deshalb in den folgenden Abschnitten verwendet wird.

### Zeitliche Stabilität der Jod-Ethanol-Passivierung

Um die zeitliche Veränderung der Passivierungsqualität von J/E-Lösung zu ermitteln, wurden an derselben Probe in gewissen Zeitabständen wiederholt Lebensdauerermetopographien mit  $\mu\text{W-PCD}$  durchgeführt.

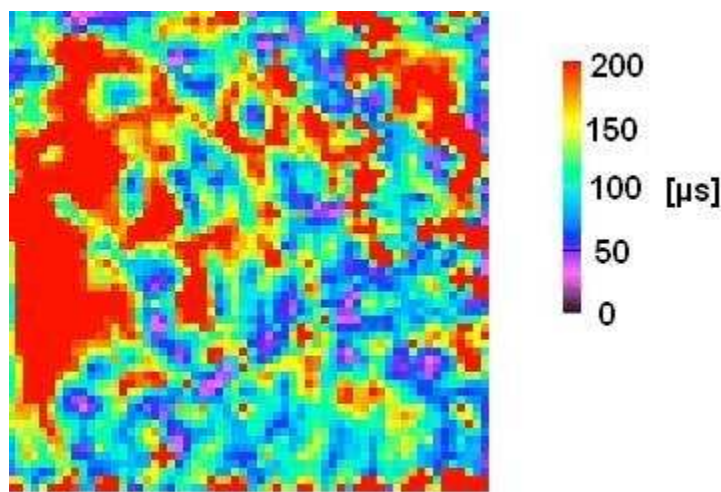


**Abb. 1.14:** Bestimmung der Abnahme der Passivierungsqualität von Jod-Ethanol-Lösung anhand der abnehmenden effektiven Lebensdauer ( $\tau_{eff}$  jeweils über  $10 \times 10 \text{ cm}^2$  Waferfläche gemittelt).

Die gemessene effektive Lebensdauer nimmt aufgrund der zunehmenden  $S_{eff}$  mit der Zeit ab. Wenn man eine Abnahme von 10% für  $\tau_{eff}$  akzeptiert – solche Schwankungen liegen im Bereich der Messgenauigkeit der  $\mu\text{W-PCD}$ -Methode – dann sind, je nach

Ausgangslbensdauer, Messzeiten von mindestens zwei Stunden möglich. Dies reicht aus um auf einem  $12,5 \times 12,5 \text{ cm}^2$  großen Wafer eine Lebensdauerertopographie mit einer lateralen Auflösung von 1 mm zu erstellen.

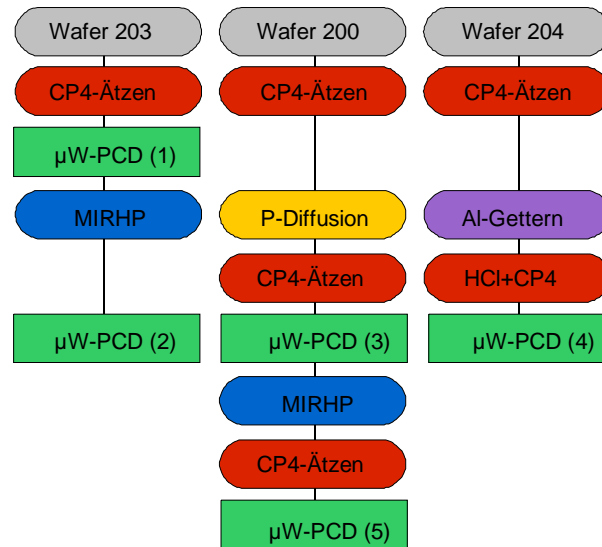
Mit der Jod-Ethanol-Passivierung steht also ein Verfahren zur Verfügung, das einen geringen technischen Aufwand erfordert und mit dem sehr niedrige Werte für  $S_{eff}$  erreichbar sind. Die zeitliche Stabilität ist für den hier gewünschten Zweck ausreichend. Der Nachteil der Methode besteht darin, dass die erreichbare Passivierungsqualität kritisch von der Reinheit des verwendeten Materials (Lösungen und Plastikbeutel) abhängt und etwas Erfahrung mit der Methode notwendig ist, um jeweils beurteilen zu können, ob eine optimale Passivierung erreicht wurde.



**Abb. 1.15:** Mit  $\mu$ W-PCD gemessene Lebensdauerertopographie eines  $12,5 \times 12,5 \text{ cm}^2$  großen „as-grown“ (d.h. dem außer Sägeschadenätzen wurden keine Prozessschritte durchgeführt) mc n-Typ Si-Wafers aus der Mitte von Block 6 (Sb-dotiert). Die Oberfläche war bei dieser Messung mit Jod-Ethanol-Lösung passiviert. Die durchschnittliche Lebensdauer beträgt hier  $172 \mu\text{s}$ , das entspricht einem  $L_{dif}$  von  $450 \mu\text{m}$ .

### 1.3 Gettern und Passivieren von Defekten in n-Typ mc-Si

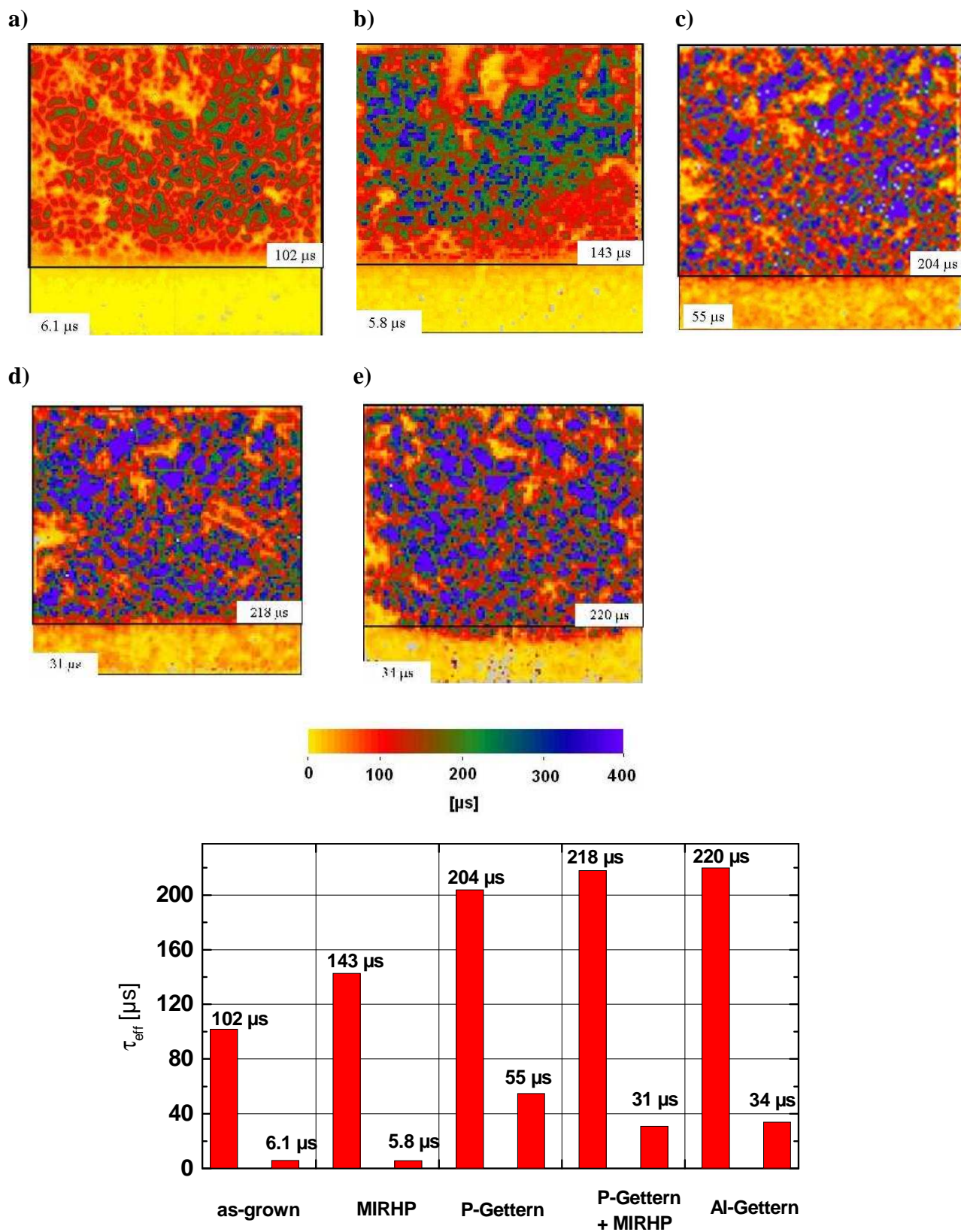
In diesem Kapitel wird am Beispiel des mc n-Typ Si Blocks 1 (P-dotiert, Blockgussverfahren, Größe des gesamten Blocks:  $20 \times 30 \text{ cm}^2$ ) an benachbarten Wafern derselben Säule gezeigt, inwieweit sich die Materialqualität des mc n-Typ Si durch die, für die Herstellung von Solarzellen relevanten Prozessschritte wie P- und Al-Gettern, sowie durch H-Passivierung verbessern lässt. Dazu wurden die  $\tau_{\text{Volumen}}$  mit  $\mu$ W-PCD vor und nach den entsprechenden Passivierungs- und Getterschritten gemessen. Zur Oberflächenpassivierung wurde die Jod-Ethanol-Methode verwendet. Die Probenpräparation ist in Abb. 1.16 und die Ergebnisse sind in Abb. 1.17 dargestellt.



**Abb. 1.16:** Schematische Darstellung des experimentellen Vorgehens für die hier vorgestellten Getter- und Passivierungsuntersuchungen an mc n-Typ Si.

Bei der Betrachtung der Lebensdauertopographien in Abb. 1.17 a) des Wafers im as-grown Zustand fällt am unteren Rand ein Bereich mit vergleichsweise niedriger Lebensdauer auf. Dieser entspricht dem Bereich des Si-Blocks, der bei der Erstarrung nahe am Tiegelrand war und deshalb eine besonders hohe Konzentration an Kristalldefekten und Verunreinigungen aufweist. Aus diesem Grund wurden jeweils zwei unterschiedliche Mittelwerte berechnet. Die H-Passivierung wurde mit der *Microwave Induced Remote Plasma- (MIRHP)* Technik durchgeführt. Im konkreten Fall wurde der Wafer bei 350°C während 60 Minuten mit einem Wasserstoff-Plasma behandelt. Die nach dieser Behandlung erstellte Lebensdauertopographie ist in Abb. 1.17 b) dargestellt. Dabei fällt auf, dass die Störstellen im Randbereich offensichtlich alleine durch Behandlung mit H-Plasma nicht deaktiviert werden können. In der weiter vom Tiegelrand entfernten Zone des Wafers zeigt sich dagegen ein deutlicher Passivierungseffekt durch den Wasserstoff – messbar durch eine Erhöhung der Ladungsträgerlebensdauer um ca. 40%. Das *Phosphor-Gettern* erfolgte hier durch eine beidseitige 50 Ω/sq-POCl<sub>3</sub>-Diffusion mit anschließendem Abätzen der P-dotierten Region mit einer sauren Ätzlösung (CP6). Dabei werden mindestens 20 μm pro Seite abgetragen um möglichst viel von dem mit den gegetterten Verunreinigungen kontaminierten Silizium zu entfernen<sup>20</sup>. Mit diesem P-Getterschritt erzielt man nicht nur eine Verdopplung der Lebensdauer im Bereich mit guter Ausgangslebensdauer sondern auch eine sehr starke Verbesserung der Lebensdauer im Randbereich des Wafers (von 6 μs auf 55 μs: siehe Abb. 1.17.c))

<sup>20</sup> Es zeigte sich bei diesen und bei anderen Getterexperimenten, dass Ätzabträge von 10 oder 15 μm nicht ausreichend sind – die hierbei gemessenen  $\tau_{\text{eff}}$  waren z.T. deutlich niedriger. Ein Ätzabtrag über 20 μm brachte hingegen keine weitere Verbesserung von  $\tau_{\text{eff}}$ .



**Abb. 1.17:** Lebensdauermessungen an benachbarten mc n-Typ-Si Wafern: a) as grown, b) nach H-Passivierung c) nach P-Gettern, d) nach P-Gettern und H-Passivierung e) nach Al-Gettern. Unten eine Übersicht über alle Werte für  $\tau_{\text{volumen}}$  – rechts jeweils die Mittelung über den guten Bereich des Wafers, links der Mittelwert über den Randbereich.

Das bedeutet, dass die starke Ladungsträgerrekombination im Randbereich zu einem beträchtlicher Anteil durch metallische Verunreinigungen bedingt sein muss, die sich durch P-Gettern entfernen lassen. Der Grund dafür, dass das  $\tau_{\text{Volumen}}$  auch nach P-Gettern nicht in derselben Größenordnung liegt, wie im Zentrumsbereich des Wafers, ist vermutlich eine höhere Dichte von Versetzungen im Kristall. Bereits optisch ist erkennbar, dass die Körner im Randbereich viel kleiner sind, als in der Mitte – die Dichte der Korngrenzen ist also deutlich höher. Die *zusätzliche Behandlung mit MIRHP* nach P-Gettern (Abb. 1.17 d)) führt im guten Bereich zu einer weiteren – wenn auch geringen – Verbesserung, im Randbereich hingegen zu einer Erniedrigung der Lebensdauer. Das *Aluminium-Gettern* erfolgt durch einseitiges Aufdampfen von 2  $\mu\text{m}$  Al mittels Elektronstrahlverdampfung mit anschließendem Sintern bei 800°C unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre während 30 Minuten. Anschließend wurde das Al mit Königswasser entfernt und wiederum ca. 20  $\mu\text{m}$  pro Seite mit CP6 abgeätzt, um die  $\text{p}^+$ -dotierte Schicht (Si-Al-Eutektikum) und die Getterschicht ausreichend abzutragen. Die darauf folgende Lebensdauerermessung mit  $\mu\text{W}$ -PCD (Abb. 1.17 e)) zeigt erneut eine deutliche Verbesserung (über 100%) im mittleren Bereich des Wafers – die Erhöhung im Randbereich ist zwar signifikant, fällt jedoch geringer aus als beim P-Gettern. Bei dem in dieser Arbeit untersuchten BSF-Zellkonzept (siehe 2.2) spielt Al-Gettern jedoch keine Rolle, da die  $\text{p}^+$ -Dotierung an der Frontseite nicht mit Al erfolgen kann (aufgrund der Opazität des dabei entstehenden Eutektikums) und die Rückseitenmetallisierung aus Ag besteht. Für einen Laborzellenprozess ist jedoch ein so genannter Prägetterschritt mit Al – bei dem die Getterschicht vor dem eigentlichen Zellprozess wieder abgeätzt wird – ebenso wie ein vorangehender Phosphor-Getterschritt eine Möglichkeit, das  $\tau_{\text{Volumen}}$  vor dem eigentlichen Prozess deutlich zu steigern.

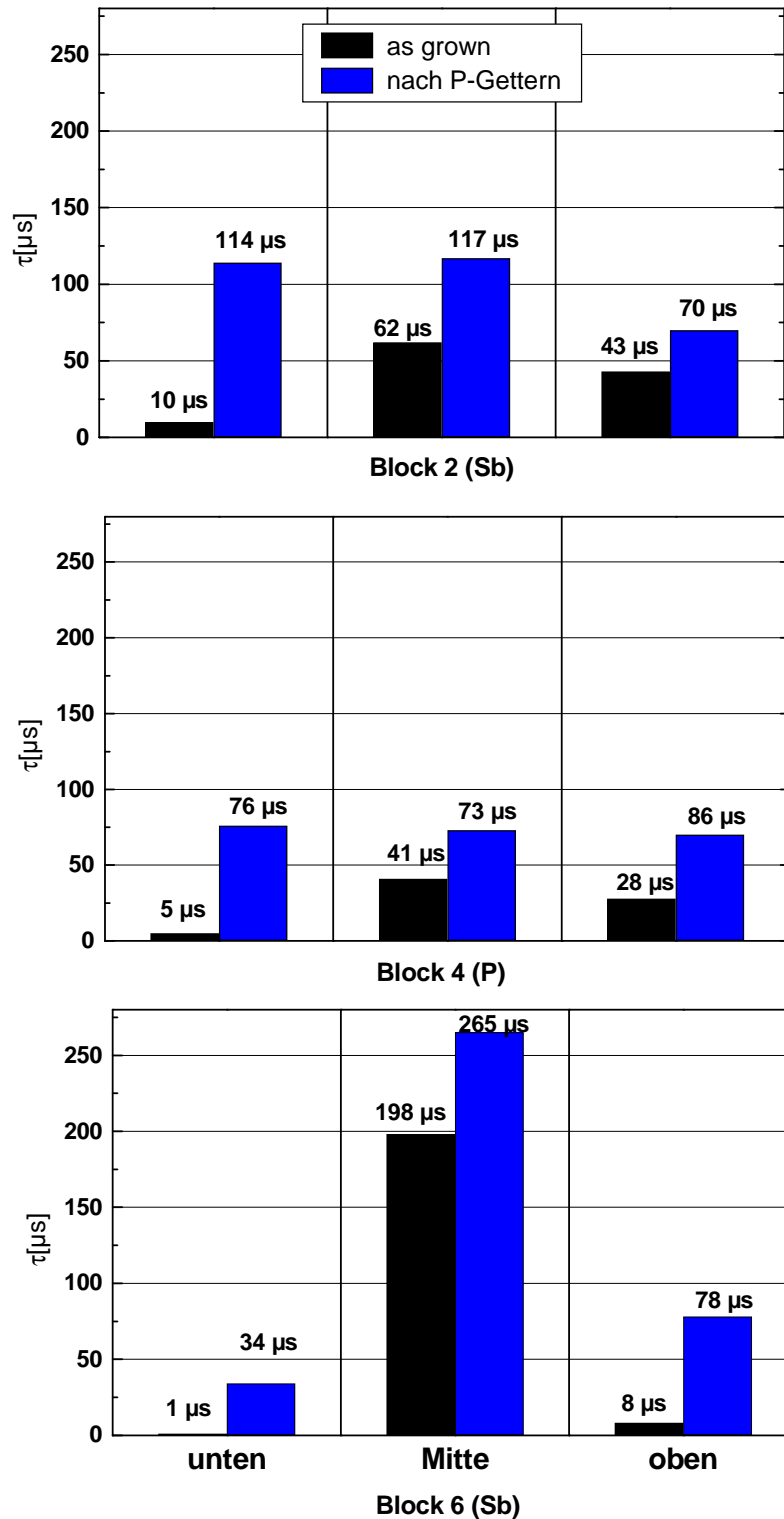
### 1.3.1 Auswirkungen von P-Gettern auf mc n-Typ und p-Typ Si

In einem weiteren Experiment wurde die Wirkung von P-Gettern auf Sb und P-dotiertes mc n-Typ Si und B-dotiertes mc p-Typ Si untersucht. Alle Blöcke wurden in derselben Kristallisationsanlage (HEM, 240 kg, siehe 1.1) hergestellt. Dafür wurden von jedem Block jeweils aus einer Säule im unteren, mittleren und oberen Bereich Paare mit zwei möglichst benachbarten Wafern entnommen (siehe Tab. 1.2). An einem Wafer wurde jeweils die Lebensdauer im Ausgangszustand gemessen. Am zweiten Wafer wurde eine  $\text{POCl}_3$ -Diffusion bei ca. 850°C während 30 Minuten durchgeführt, anschließend mit CP6 ca. 20  $\mu\text{m}$  Si auf beiden Waferseiten abgeätzt und dann die Lebensdauerermessung durchgeführt. Für die Lebensdauerermessungen mit  $\mu\text{W}$ -PCD wurden die Oberflächen mit Jod-Ethanol passiviert (siehe 1.2.6).

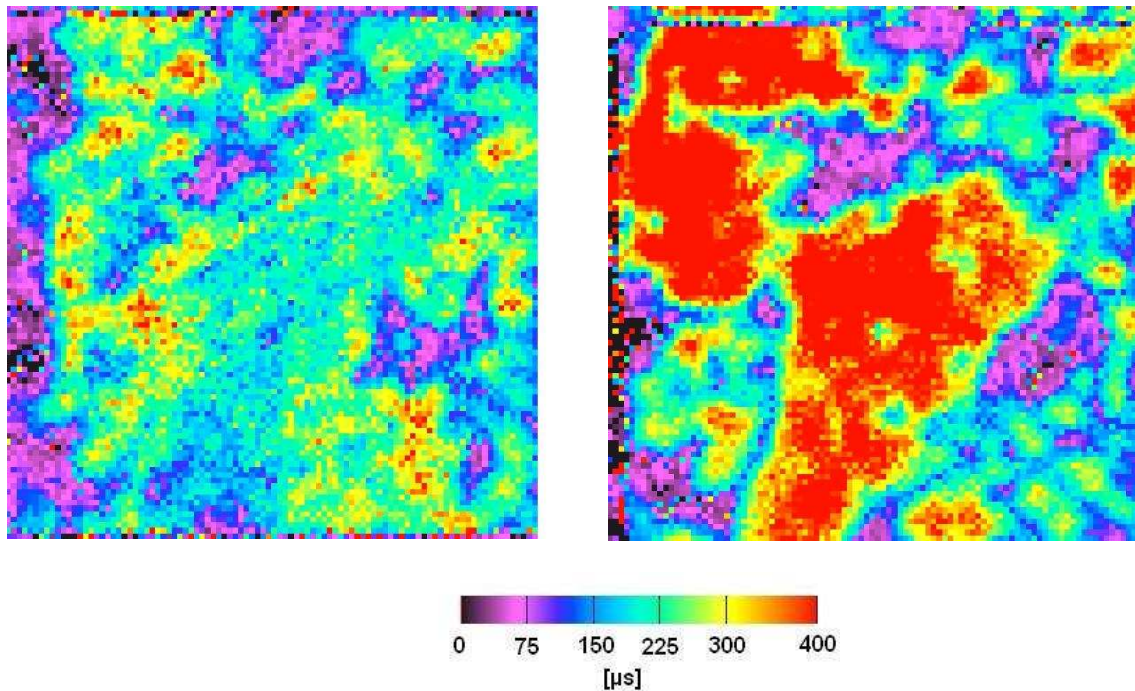
<b>Block</b>		<b>Block 2 (Sb)</b>	<b>Block 4 (P)</b>	<b>Block 6 (Sb)</b>	<b>C1B p-Typ</b>
<b>Säule</b>		<b>Y</b>	<b>B2</b>	<b>B2</b>	<b>B2</b>
<b>oben</b>	as grown	230	348	439	331
	P-Diff	228	342	431	329
<b>Mitte</b>	as grown	119	133	245	192
	P-Diff	117	136	248	168
<b>unten</b>	as grown	3	1	10	14
	P-Diff	4	4	7	6

**Tab. 1.2:** Übersicht über die Positionen der für das P-Getterexperiment verwendeten Wafer. Wafer mit niedrigen Nummern stammen aus dem unteren Teil der Blöcke, Wafer mit hohen Nummern aus dem oberen Bereich.

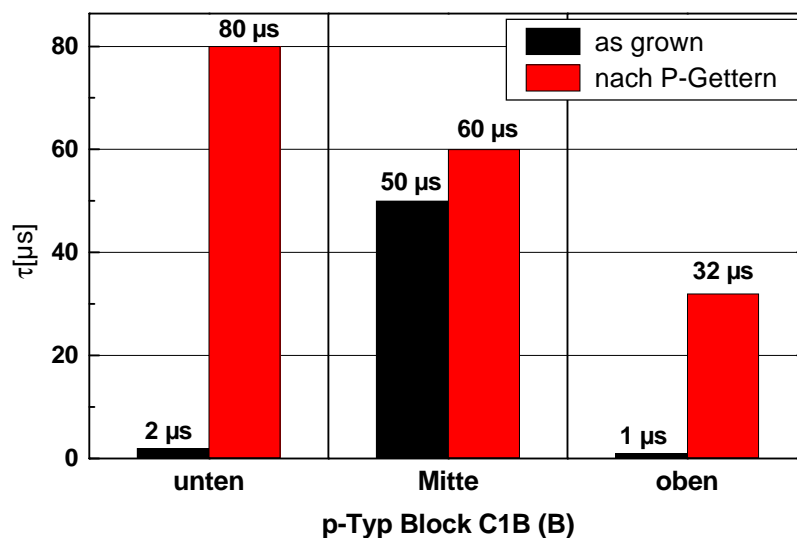
Die Ergebnisse der Lebensdaueremessungen vor und nach P-Gettern sind in Abb. 1.18 zusammengefasst. Dabei werden die über  $5 \times 5 \text{ cm}^2$  große Waferstücke gemittelten Lebensdauern gezeigt. Hier zeigt sich für alle untersuchten mc-Si Blöcke eine deutliche Erhöhung der Lebensdauer durch P-Gettern. Die höchsten Lebensdauern werden jeweils im mittleren Bereich der Blöcke gemessen. Im oberen und im unteren Teil der Blöcke ist die Erhöhung der Lebensdauer durch P-Gettern besonders groß. Dies lässt sich dadurch erklären, dass sich metallische Verunreinigungen durch P-Gettern sehr gut aus dem Si-Volumen entfernen lassen (z.B. [Macdonald06], [Macdonald02]) in Verbindung mit der Tatsache, dass im oberen und unteren Teil eines mc Si Blocks höhere Konzentrationen dieser Verunreinigungen vorhanden sind [Geerligs05]. Bezüglich der Effektivität des P-Getterns ist hier kein prinzipieller Unterschied zwischen den verschiedenen dotierten mc n-Typ Si Blöcken und dem mc p-Typ Si-Block (Abb. 1.20) erkennbar.



**Abb. 1.18:** Vergleich der Lebensdauern vor und nach P-Gettern bei Wafern aus unterschiedlichen Höhen von verschiedenen mc n-Typ Si Blöcken (Oberflächenpassivierung mit J/E-Lösung).



**Abb. 1.19:** Beispiel für eine  $\mu\text{W}$ -PCD-Messung aus Abb. 1.18: Die Wafer stammen aus der Mitte von Block 6. Die Messung auf der linken Seite wurde am Wafer im as-grown Zustand ( $198 \mu\text{s}$ ) durchgeführt, die auf der rechten Seite nach P-Gettern mit anschließendem Abätzen der P-diffundierten Schicht ( $265 \mu\text{s}$ ) - Oberflächenpassivierung mit J/E-Lösung).

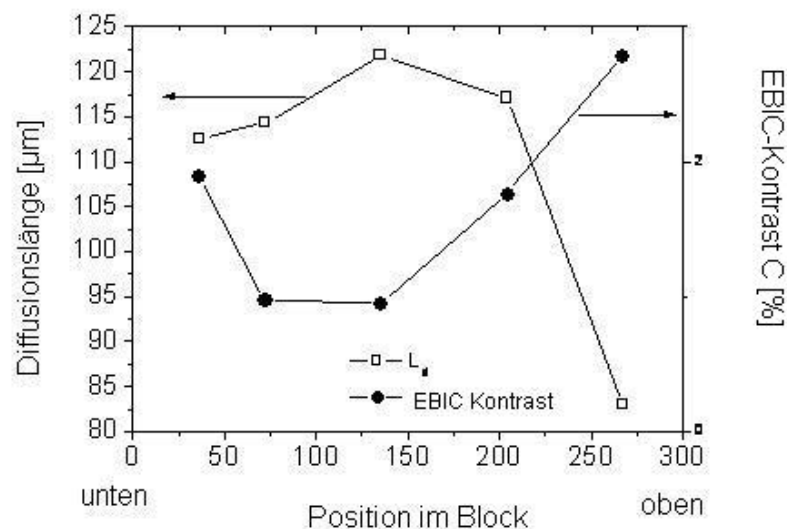


**Abb. 1.20:** Vergleich des  $\tau_{\text{volumen}}$  vor und nach P-Gettern bei Wafern aus unterschiedlichen Höhen eines mc *p*-Typ Si Blocks (Oberflächenpassivierung mit J/E-Lösung).

Abb. 1.19 zeigt  $\mu\text{W}$ -PCD Lebensdauertopographien von zwei benachbarten Wafern aus der Mitte von Block 6 mit und ohne P-Gettern. Die Lebensdauer wird in vielen Bereichen des Wafers durch P-Gettern stark erhöht, einige Bereiche lassen sich jedoch offensichtlich auf diese Weise nicht verbessern.

## 1.4 Nachweis von Defekten mittels EBIC-Messungen

Um mehr über die Art der Defekte herauszufinden, die sich durch Gettern nicht verbessern lassen und so die Lebensdauer limitieren, wurden Messungen mittels Electron Beam Induced Current (EBIC) durchgeführt (siehe z.B. [Schroder98]). Abb. 1.21 zeigt den Vergleich zwischen den Diffusionslängen der Minoritätsträger  $L_{Diff}$  und dem EBIC-Kontrast  $C$  in verschiedenen Höhen von Block 2.  $L_{Diff}$  wurde dabei aus dem mit  $\mu$ W-PCD an den entsprechenden Positionen gemessenen mittleren  $\tau_{Volumen}$  berechnet. Für die Messung des EBIC-Kontrastes wurde eine Korngrenze gewählt, die sich von unten nach oben durch den gesamten Block hindurch zieht. Dabei zeigt sich eine klare Korrelation zwischen den beiden Größen: je größer der EBIC-Kontrast  $C$ , desto geringer ist  $L_{Diff}$ . Die Diffusionslänge ist in der Mitte des Blocks am höchsten und nimmt zum unteren und oberen Rand hin ab [Acciarri05]. Dies bestätigt zum einen, dass der EBIC-Kontrast ein gutes Maß für die elektrische Aktivität der Korngrenze ist und zeigt zum anderen, dass die elektrische Aktivität der gewählten Korngrenze repräsentativ für die Rekombinationsaktivität im jeweiligen Waferstück ist.

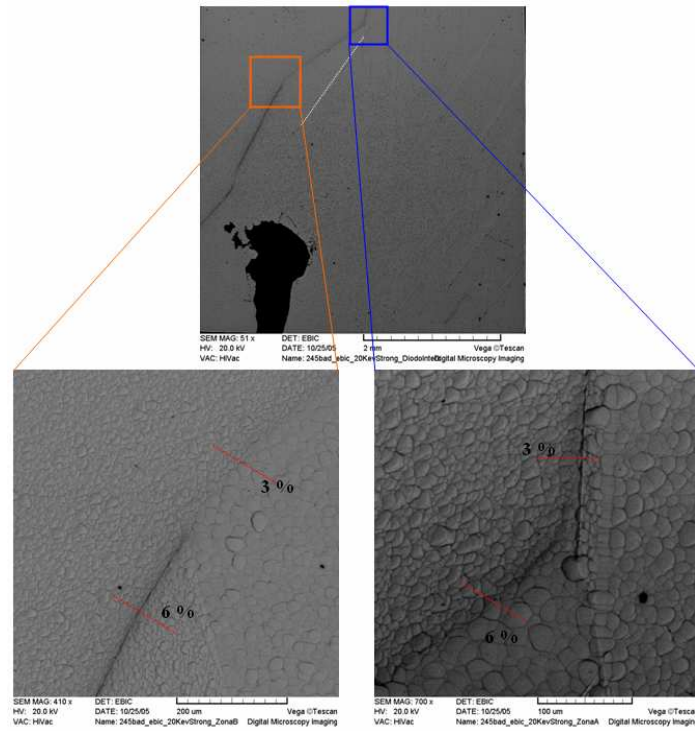


**Abb. 1.21:** Vergleich der Diffusionslänge der Minoritätsträger in verschiedenen Höhen des Sbdotierten mc n-Typ Si Block 2 (ohne Gettern) mit dem in den entsprechenden Höhen gemessenen EBIC-Kontrast [Acciarri05].

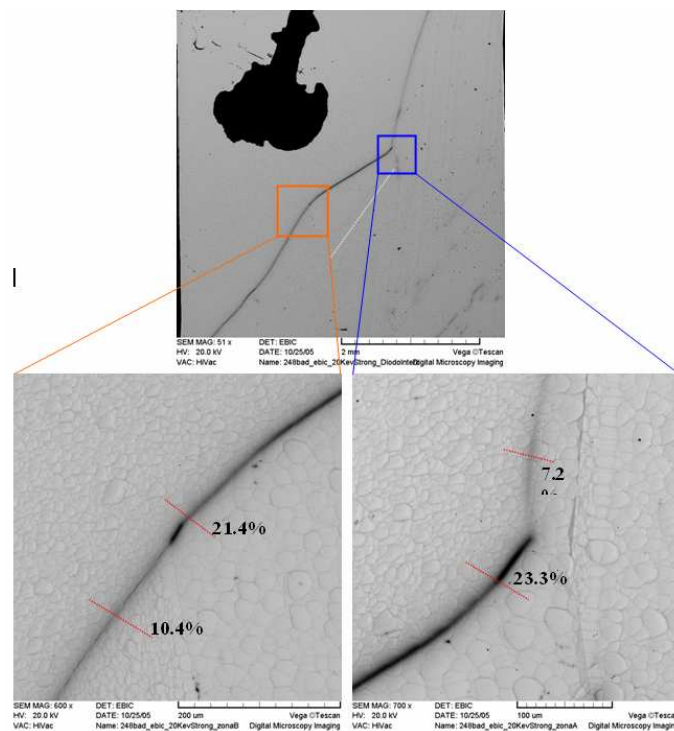
Abb. 1.22 und Abb. 1.23 zeigen EBIC-Aufnahmen von  $5 \times 5 \text{ mm}^2$  großen Proben (und vergrößerte Ausschnitte) aus den Bereichen guter Lebensdauer aus der Mitte des Block 6 mit und ohne P-Gettern. In den vergrößerten Ausschnitten sind die Werte für den EBIC-Kontrast  $C$  der Korngrenzen angegeben. Beim Vergleich der EBIC-Bilder vor und nach P-Gettern lässt sich zum einen feststellen, dass sich  $C$  an allen Korngrenzen verstärkt, was sich durch einen internen Getterprozess erklären lässt, bei dem die Verunreinigungen aus den Körnern an die Korngrenzen wandern. Zum anderen zeigt die Tatsache, dass die Erhöhung des Kontrastes an den verschiedenen Korngrenzen unterschiedlich groß ist, dass die Effizienz dieses Prozesses

von der Art der Korngrenze abhängt. Hierbei bleibt noch zu untersuchen, ob und in welchem Maße dieser interne Getterprozess auch nur durch eine Temperaturbehandlung ohne P-Diffusion abläuft.

Um zu überprüfen, inwieweit Versetzungen elektrisch aktiv und damit für die Existenz von Bereichen niedriger Lebensdauer verantwortlich sind, wurden von einem Sb-dotierten mc-Si Wafer aus der Mitte von Block 6 ein Bereich niedriger Lebensdauer ausgewählt, der sich auch durch P-Gettern nicht verbessern lässt. An ihm wurden die Versetzungen durch Behandlung mit einer Schimmel-Ätzlösung (1 g CrO<sub>3</sub>/20 ml HF 48%/10 ml H<sub>2</sub>O) sichtbar gemacht und ein Bild mit dem optischen Mikroskop aufgenommen (Abb. 1.24). Von demselben Waferabschnitt wurde zuvor eine EBIC-Aufnahme bei Raumtemperatur gemacht (Abb. 1.25). Der Vergleich der EBIC-Aufnahme mit dem optischen Bild des Wafers nach der Defektätze zeigt, dass eine hohe Dichte von Versetzungen vorliegt, die meisten von ihnen jedoch nicht elektrisch aktiv sind. Verantwortlich für die niedrige Lebensdauer nach P-Gettern sind also in diesem Fall nicht die vielen punktförmigen Versetzungen sondern die hohe Dichte von elektrisch aktiven Korngrenzen. Gemäß der Theorie von Kittler [Kveder01] zeigen Versetzungen, die nicht „dekoriert“ sind – d.h. an denen keine Verunreinigungen gebunden sind – keine elektrische Aktivität bei Raumtemperatur. Diese Theorie besagt auch, dass an solchen undekorierten Versetzungen die elektrische Aktivität bei tiefen Temperaturen deutlich zunimmt. Derartige Messungen sind Gegenstand aktueller Untersuchungen an der Universität Milano-Bicocca. Alle in diesem Kapitel vorgestellten EBIC-Messungen und die Defektätze wurden von S. Binetti und M. Acciarri an der Universität Milano-Bicocca durchgeführt [Acciarri06].



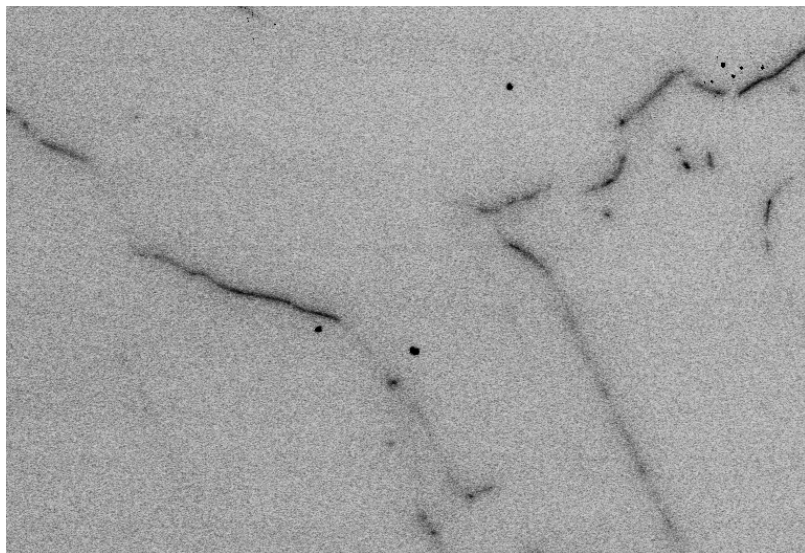
**Abb. 1.22:** EBIC-Aufnahme aus dem Bereich hoher Lebensdauer in der Mitte des Sb-dotierten Block 6. In den vergrößerten Ausschnitten sind jeweils die Werte für den EBIC-Kontrast an den entsprechenden Korngrenzen angegeben.



**Abb. 1.23:** EBIC-Aufnahme desselben Ausschnitts wie in Abb. 1.22, hier jedoch nach P-Gettern. An den Korngrenzen ist jeweils der EBIC-Kontrast in Prozent angegeben.



**Abb. 1.24:** Optische Aufnahme einer Probe aus der Mitte von Block 2 nach Behandlung mit einer Schimmel-Ätzlösung zum Sichtbarmachen der Defekte – rechts ein vergrößerter Ausschnitt (ohne P-Gettern).



**Abb. 1.25:** EBIC-Aufnahme des Ausschnitts auf der linken Seite von Abb. 1.24 bei Raumtemperatur (ohne P-Gettern).

## 1.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden zunächst die elektrischen Eigenschaften des multikristallinen (mc) n-Typ Si im Ausgangszustand untersucht. Dabei wurden die Variation des spezifischen Widerstands innerhalb der Blöcke mittels 4-Punkt-Messungen, die Beweglichkeit der Ladungsträger mittels Halleffekt und die Lebensdauer der Minoritätsladungsträger mit der  $\mu$ W-PCD-Methode gemessen. Der spezifische Widerstand variiert zwar bei n-Typ Si aufgrund der niedrigeren Segregationskoeffizienten  $k_0$  von Sb, As und P stärker als bei (üblicherweise mit Bor dotiertem) p-Typ Si, dennoch liegen alle Werte in einem Bereich, der für die Herstellung von Solarzellen gut geeignet ist (0,5 bis 2  $\Omega$ cm, siehe auch die numerischen

Simulationen in Abschnitt 2.3). Die Hallmessungen bei Raumtemperatur ergaben für Proben aus dem mittleren und unteren Bereich der untersuchten mc n-Typ Si-Blöcke sehr hohe Werte für die Hallmobilität  $\mu_{Hall}$ . Mit  $\mu_{Hall} = 1200 \text{ Vs/cm}^2$  wurde hier der höchste bisher für multikristallines Si veröffentlichte Wert festgestellt. Dieser Wert entspricht für die betreffende Dotierung dem theoretischen Wert für Si, für den Streuung der Ladungsträger nur an Phononen angenommen wird, das bedeutet, dass die Korngrenzen in diesen mc n-Typ Si-Proben elektrisch weitgehend inaktiv sind.

Um bei den Lebensdauermessungen eine möglichst gute Abschätzung für die Lebensdauer der Minoritätsladungsträger im Si-Volumen  $\tau_{Volumen}$  zu erhalten, ist es notwendig, die Oberflächen der Si-Proben vor der Messung zu passivieren. Hierfür wurde die Oberflächenpassivierung mit PECVD-SiN<sub>x</sub> und die Passivierung mit J/E-Lösung näher betrachtet. Da der Verdacht bestand, dass das PECVD-SiN<sub>x</sub> bei der Abscheidung zu einer Wasserstoffpassivierung von Defekten im Si-Volumen und damit zu einer Erhöhung von  $\tau_{Volumen}$  führen könnte, wurde dieser Einfluss auf mc n- und p-Typ Si bei Verwendung von verschiedenen PECVD-Reaktoren (in Konstanz, am Fraunhofer ISE in Freiburg und am ECN in Petten) in einer systematischen Studie untersucht. Dabei zeigte sich, dass mit den PECVD-Reaktoren am ISE (Direkt-Plasma-Reaktor mit einer Anregungsfrequenz im GHz-Bereich) und am ECN (Remote-Plasma-Reaktor) eine Oberflächenpassivierung mit SiN<sub>x</sub> ohne Beeinflussung von  $\tau_{Volumen}$  möglich ist. Nach SiN<sub>x</sub>-Beschichtung mit dem an der Universität Konstanz zur Verfügung stehenden PECVD-Reaktor wurde jedoch eine signifikante Erhöhung des  $\tau_{Volumen}$  sowohl in mc n-Typ Si, als auch in mc p-Typ Si nachgewiesen. Aus diesem Grund wurde für alle weiteren Lebensdauermessungen die chemische Oberflächenpassivierung mittels Jod-Ethanol-Lösung verwendet. Diese ist zwar nicht langzeitstabil und die Passivierungswirkung ist etwas geringer als die mit den SiN<sub>x</sub>-Schichten (von ISE und ECN) erzielte, jedoch lässt sich so mit geringem technischen Aufwand eine Oberflächenpassivierung realisieren, die keinerlei Veränderung des  $\tau_{Volumen}$  bewirkt.

Die Lebensdauermessungen im Ausgangszustand ergaben zum Teil sehr hohe Werte für  $\tau_{Volumen}$ . In der Mitte des Sb-dotierten Block 6 wurde z.B.  $\tau_{Volumen} = 175 \mu\text{s}$  (gemittelt über einen  $12,5 \times 12,5 \text{ cm}^2$  Wafer) gemessen – dies entspricht einer Diffusionslänge von  $450 \mu\text{m}$ . Eine deutliche Erhöhung des  $\tau_{Volumen}$  – auch in Randbereichen mit niedriger Ausgangslebensdauer – ließ sich durch P-Gettern und Al-Gettern erzielen. Die Behandlung mit einem Wasserstoffplasma hatte ebenfalls eine – wenn auch geringere – Erhöhung des  $\tau_{Volumen}$  zur Folge. Die Auswirkungen eines P-Getterschritts wurde vergleichend an drei mc n-Typ und an einem mc p-Typ Si-Block gezeigt. Die höchsten Werte für  $\tau_{Volumen}$  waren grundsätzlich in der Mitte der mc-Si Blöcke zu finden, die höchsten relativen Zuwächse nach P-Gettern hingegen im unteren und oberen Bereich der Säulen.

EBIC-Messungen an benachbarten Wafern vor und nach P-Gettern zeigen deutlich einen internen Gettereffekt der Korngrenzen: Die Rekombinationsaktivität innerhalb der untersuchten Körner nimmt durch P-Gettern ab, die der Korngrenzen nimmt zu. Um die Faktoren zu bestimmen, die das  $\tau_{\text{volumen}}$  in gegetertem mc n-Typ Si limitieren, wurden speziell Waferabschnitte ausgewählt, die nach P-Gettern kein oder ein nur geringfügig erhöhtes  $\tau_{\text{volumen}}$  aufwiesen. An einer solchen Probe wurde das optische Bild nach einer Defektätze mit einer EBIC-Aufnahme bei Raumtemperatur desselben Ausschnitts verglichen. Dabei wurde deutlich, dass in diesem Fall die in einer hohen Dichte vorliegenden punktförmigen Versetzungen elektrisch inaktiv sind und sie somit nicht mit Fremdatomen dekoriert sind. Die in diesem Gebiet ebenfalls zahlreich vorhandenen Korngrenzen weisen hingegen eine deutlich erkennbare elektrische Aktivität auf und sind dafür verantwortlich, dass sich das  $\tau_{\text{volumen}}$  in diesem speziellen Waferausschnitt auch durch P-Gettern nicht stark erhöhen lässt.

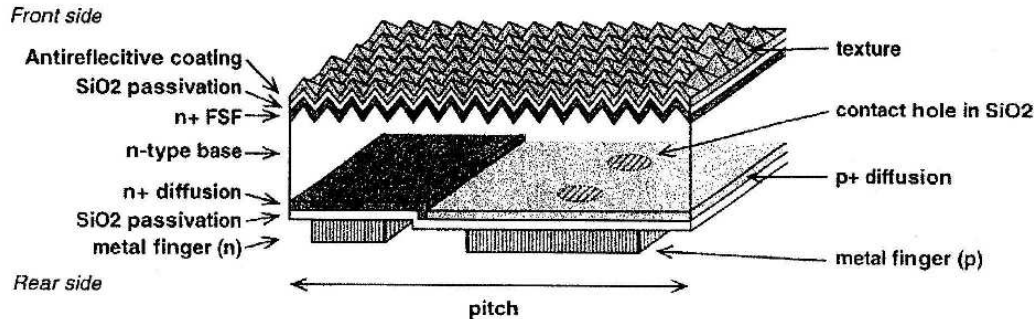


## 2 Solarzellenkonzepte auf n-Typ Si

### 2.1 Existierende Konzepte auf monokristallinem n-Typ Si

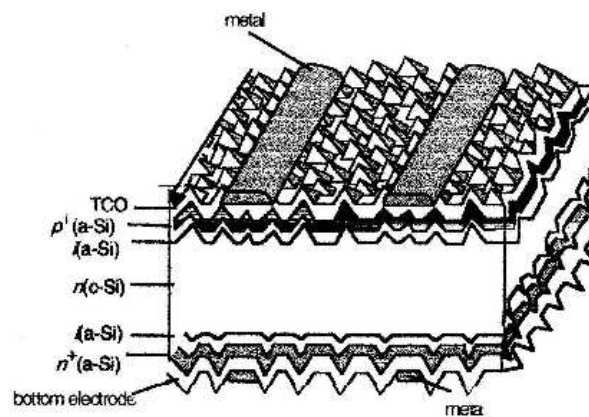
#### 2.1.1 Kommerziell hergestellte n-Typ Si Solarzellen

Die bisher einzigen industriell hergestellten Solarzellen mit n-Typ Si Substrat sind zum einen die Interdigitated Back Contact (IBC)-Solarzelle von Sunpower (Abb. 2.1) [Verlinden94] und die Heterojunction with Intrinsic Thin layer (HIT)-Solarzelle von Sanyo (Abb. 2.2) [Taguchi05], [Tanaka92]. Für beide Konzepte wird monokristallines n-Typ Silizium verwendet. Da sich bei der IBC-Zelle der p-n-Übergang auf der Rückseite befindet, erfordert dieses Konzept sehr hohe Diffusionslängen der Minoritätsladungsträger ( $\tau_{\text{Volumen}} > 1 \text{ ms}$ ). Dies ist mit Float-Zone (FZ) Silizium einfacher und zuverlässiger zu erreichen. Mit dem IBC-Zellkonzept wurden bereits Zellen auf  $148 \text{ cm}^2$  großen Wafern mit einem Wirkungsgrad von über 20% – ohne Einsatz von Photolithographie [McIntosh03] – hergestellt. Der Modulwirkungsgrad erreicht mit diesen Zellen in der industriellen Fertigung 17,7% [Sunpower06].



**Abb. 2.1:** Schemazeichnung der IBC-Solarzelle von Sunpower (aus [McIntosh03]).

Auch für das HIT-Zellkonzept (Abb. 2.2) in seiner kommerziellen Version wird ausschließlich monokristallines Silizium verwendet. Die Besonderheit dieses Zellprozesses besteht in der ausschließlichen Verwendung von Niedrigtemperaturprozessschritten ( $< 200^\circ\text{C}$ ). Dadurch wird zum einen bei der Herstellung der Solarzellen Energie eingespart und zum anderen ist es auf diese Weise einfacher, die hohe elektronische Qualität der monokristallinen n-Typ Si-Wafer ( $L_{\text{Diff}}$ ) bis zum Prozessende zu bewahren. So wird beispielsweise der p<sup>+</sup>-Emitter nicht durch Diffusion sondern durch PECVD-Abscheidung einer dünnen Schicht p<sup>+</sup>-dotierten amorphen Siliziums erzeugt. Der in der industriellen Serienfertigung erreichte Wirkungsgrad beträgt 19,5% ([Maruyama06], [Sanyo05]). Im Labor erreichte Sanyo auf  $10 \times 10 \text{ cm}^2$  großen Zellen 21,8% [Maruyama06]. Dies ist der bisher höchste Solarzellenwirkungsgrad, der mit industriellen Herstellungsprozessen erreicht wurde.

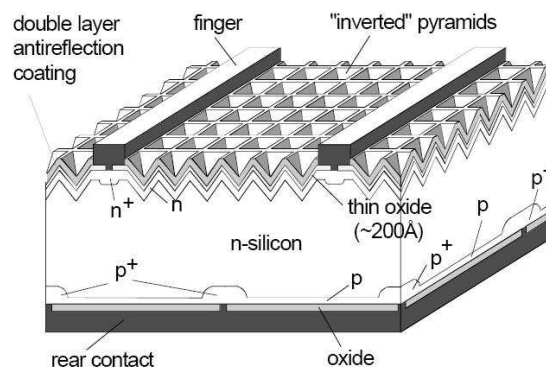


**Abb. 2.2:** Schema der HIT-Solarzelle von Sanyo (aus [Green98a]).

Zur Erzielung hoher Wirkungsgrade ist beim IBC-Konzept ein sehr hoher Wert für das Verhältnis  $L_{Diff}/W$  erforderlich, was für die Realisierung auf mc-Si Substrate mit sehr geringer Dicke  $W$  erforderlich macht. Beim HIT-Konzept erfolgen alle Prozessschritte bei Temperaturen unter  $200^{\circ}\text{C}$  - somit treten keine Gettereffekte auf. Ohne Gettern sind die Diffusionslängen in mc p- und n-Typ Si jedoch viel zu gering, um deren Wirkungsgradpotential ausschöpfen zu können. Da in Zukunft vermehrt „schmutzigeres“ SoG Si (siehe Einleitung und Kapitel 1) zur Herstellung von Si-Wafern für die Photovoltaik verwendet werden wird, werden Getterschritte als Bestandteil von Solarzellenprozessen unbedingt notwendig sein. Deshalb sind beide Zellkonzepte für mc n-Typ Si heute nur mit Einschränkungen einsetzbar und werden für zukünftiges SoG Si vermutlich nicht geeignet sein.

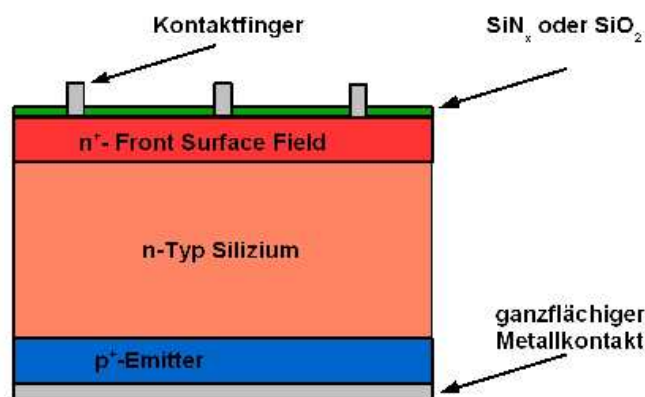
### 2.1.2 Im Labormaßstab hergestellte n-Typ Solarzellen

Die meisten Zellkonzepte für hocheffiziente Solarzellen unter Einsatz von Laborprozessen wurden sowohl auf monokristallinem (FZ und Cz) p- als auch auf monokristallinem n-Typ Si Substraten realisiert.



**Abb. 2.3:** PERT-Solarzelle mit rückseitigem Emitter auf monokristallinem n-Typ Si [Zhao06].

Als Beispiele für Hocheffizienzsolarzellen auf monokristallinem n-Typ Si seien hier die Passivated Emitter Rear Totally Diffused (PERT)-Solarzelle (Abb. 2.3) von Zhao mit einem Wirkungsgrad von 22,7 % [Zhao06], die laser-gefeuerten Passivated Emitter and Rear Contacts (PERC)-Solarzelle vom Fraunhofer ISE in Freiburg ( $\eta = 19,4\%$ ) [Glunz04] und das PhosTop-Zellkonzept von Ebara-Solar [Hacke04] (Abb. 2.4) erwähnt. Das letztgenannte Konzept ist für die industrielle Fertigung besonders interessant, da die Prozessschritte genau dem der konventionellen p-Typ Industriesolarzelle entsprechen. Das  $p^+$ -dotierte Al-Si Eutektikum auf der Rückseite der Zelle, welches bei der p-Typ Zelle das Back-Surface-Field (BSF) bildet, erzeugt in diesem Fall einen rückseitigen p-n-Übergang. So sind wiederum dünne Substrate und hohe Diffusionslängen der Minoritätsladungsträger erforderlich, damit die an der Vorderseite generierten Überschussladungsträger durch das Si-Substrat bis zum rückseitigen p-n-Übergang diffundieren können.



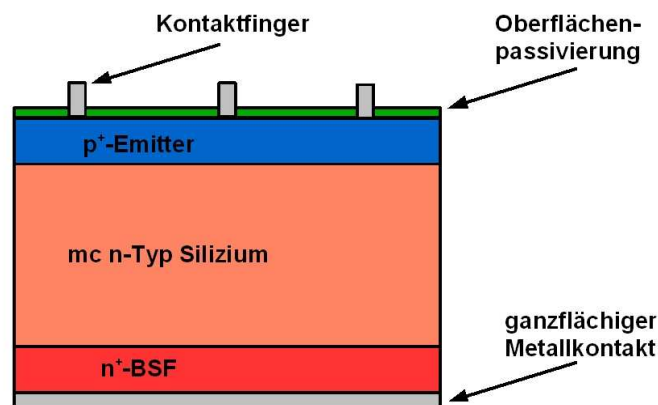
**Abb. 2.4:** Schematische Darstellung des PhosTop- oder FSF (Front-Surface-Field)-Solarzellenkonzepts.

Bisher wurden nur Arbeiten über multikristalline PhosTop- und HIT-Solarzellen veröffentlicht – die restlichen Zellkonzepte für n-Typ Si wurden ausschließlich auf *monokristallinem* n-Typ Si realisiert. Auf kleinen Zellflächen ( $4\text{ cm}^2$ ) und mit Laborprozessen erreichte Cuevas mit dem PhosTop-Zellkonzept 16,9% auf FZ und 15,0% auf mc n-Typ Si [Cuevas03] und Schmiga 18,3% auf Cz- und 14,4% auf mc-Si [Schmiga05]. An der Universität Konstanz realisierte T. Buck einen Wirkungsgrad von 14,4% auf  $12 \times 12\text{ cm}^2$  großen mc n-Typ Si-Wafern und 16,4% auf Cz-Si mit dem PhosTop-Konzept unter ausschließlicher Verwendung von industriellen Prozessschritten [Buck05].

Das im Rahmen dieser Arbeit schwerpunktmäßig untersuchte Zellkonzept für mc n-Typ Si wird im folgenden Abschnitt vorgestellt.

## 2.2 BSF-Solarzellen auf multikristallinem n-Typ Silizium

Der Schwerpunkt der Untersuchungen dieser Arbeit wurde auf ein besonders einfaches Zellkonzept gelegt, welches nach kleinen Änderungen einzelner Prozessschritte auch in industriellem Maßstab realisierbar erscheint: Eine homogene  $p^+$ -Diffusion für den p-n-Übergang auf der Vorderseite und eine  $n^+$ -Diffusion auf der Rückseite für die Bildung eines Back-Surface-Field (BSF). Dieses Konzept wird im Folgenden immer verkürzt als BSF-Konzept bezeichnet und beinhaltet eine ganzflächige rückseitige Kontaktierung ohne Oberflächenpassivierung auf der Rückseite. Mit der ganzflächigen rückseitigen  $n^+$ -Diffusion mit Phosphor enthält dieser Solarzellenprozess einen effektiven Getterschritt und sollte somit auch für die Verwendung von unreinerem SoG Si, welches in Zukunft immer mehr an Bedeutung gewinnen wird, geeignet sein.



**Abb. 2.5:** Schematischer Querschnitt durch eine BSF-Solarzelle auf einem n-Typ Si Substrat.

Bei Betrachtung von Abb. 2.5 ergeben sich folgende wichtige Fragestellungen für die Entwicklung eines BSF-Solarzellkonzepts auf mc n-Typ Si:

- Auf welche Weise erfolgt die  $p^+$ -Emitterdiffusion?
- Welche Methode liefert die beste Oberflächenpassivierung für eine  $p^+$ -Siliziumoberfläche?
- Wie lassen sich möglichst hohe  $L_{Diff}$  am Ende des Zellprozesses erzielen?
- Wie sieht der optimale Prozess für die Bildung des BSF aus?
- Welche Metalle eignen sich jeweils am besten für die Kontaktierung der Vorder- ( $p^+$ -Si) und der Rückseite ( $n^+$ -Si)?

Die Lebensdauer der Minoritäten im Volumen und damit deren Diffusionslänge in der fertigen Solarzelle wird von den im Zellprozess verwendeten Hochtemperaturschritten beeinflusst. In Kapitel 3 werden zunächst detailliert die Emitterdiffusion und Möglichkeiten zur Oberflächenpassivierung Emitters sowie die Kontaktierung des Emitters untersucht. Anschließend wird die Rückseite der Zellen betrachtet und erste Zellergebnisse vorgestellt

und analysiert (Kapitel 4). Der Einfluss der verschiedenen Prozessschritte auf die Lebensdauer – und damit auf die Diffusionslänge – der Minoritätsladungsträger wird anhand von  $\mu$ W-PCD-Messungen an teilprozessierten Si-Wafern überprüft.

## 2.3 Simulationen zum BSF-Solarzellenkonzept

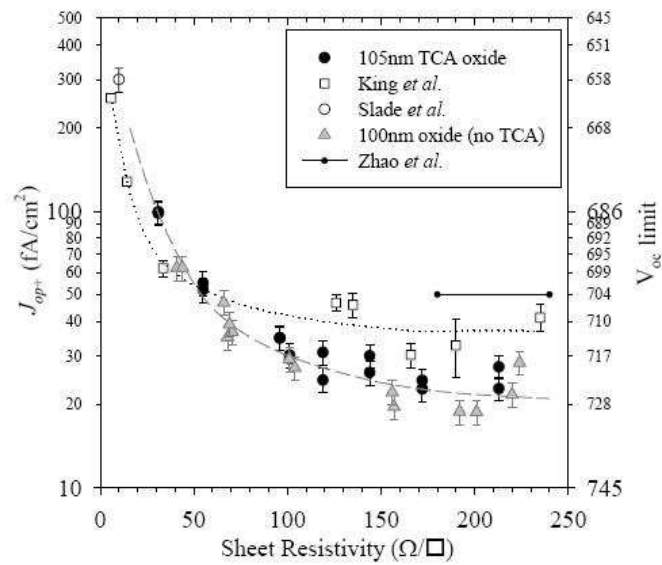
Um das Wirkungsgradpotential eines Zellkonzepts optimal ausschöpfen zu können, müssen die elektrischen Eigenschaften des verwendeten Siliziumsubstrats und die Auswahl der Prozessschritte auf das Zellkonzept abgestimmt sein. Zu diesem Zweck wurden numerische Simulationen mit PC1D [Basore00] durchgeführt, deren Ergebnisse hier vorgestellt werden.

Wichtige Parameter sind hierbei:

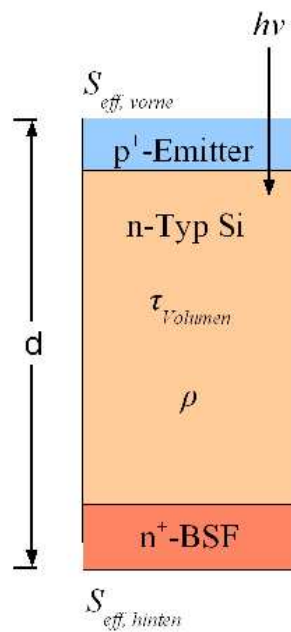
- Spezifischer Widerstand des Substrats  $\rho$
- Waferdicke  $d$
- Minoritätsladungsträgerdauer im Si-Volumen  $\tau_{\text{Volumen}}$
- Die effektive Oberflächenrekombination an der Vorder- und Rückseite der Solarzelle  $S_{\text{Front}}$  und  $S_{\text{Rück}}$
- Dotierprofile für Emitter und BSF

Dabei werden die beiden zuletzt genannten stark von den verwendeten Prozessen zur Diffusion und zur Oberflächenpassivierung abhängen. Es ist offensichtlich, dass für hohe Zellwirkungsgrade große Diffusionslängen der Minoritätsladungsträger  $L_{\text{eff}}$  und damit möglichst hohe  $\tau_{\text{Volumen}}$  am Ende des Zellprozesses, sowie möglichst geringe ORG auf der Vorderseite  $S_{\text{Front}}$  und auf der Rückseite  $S_{\text{Rück}}$  angestrebt werden. Unter Zugrundelegung der Ergebnisse aus den Lebensdaueremessungen der Getterexperimente in Abschnitt 1.3 dienen die hier vorgestellten Berechnungen dazu, das Wirkungsgradpotential des zur Verfügung stehenden n-Typ mc-Si Materials abzuschätzen. Des Weiteren werden für  $S_{\text{eff}}$  zunächst Werte aus der Literatur (siehe Abb. 2.6) für oxidpassivierte  $p^+$ -Emitter herangezogen.

Für die Simulationen wurde die in Abb. 2.7 gezeigte Solarzellenstruktur in PC1D nachgebildet und die Reflexionskurve aus Abb. 2.8 verwendet. Als Emitterschichtwiderstand wurde zunächst  $90 \Omega/\text{sq}$  für den Emitter und  $50 \Omega/\text{sq}$  für das BSF angenommen. Die komplette Liste der verwendeten Parameter befindet sich im Anhang.

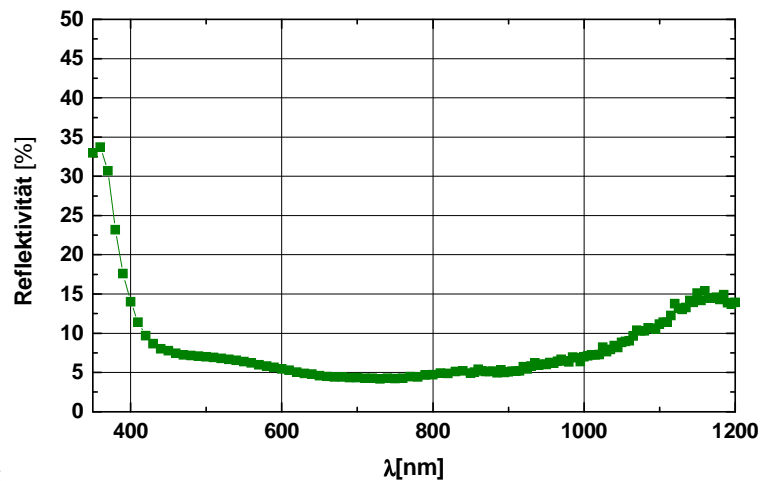


**Abb. 2.6:** Literaturwerte für den Emittersättigungsstrom<sup>21</sup>  $J_{0e}$  eines oxidpassivierten p<sup>+</sup>-dotierten Emitters (aus [Kerr02]).

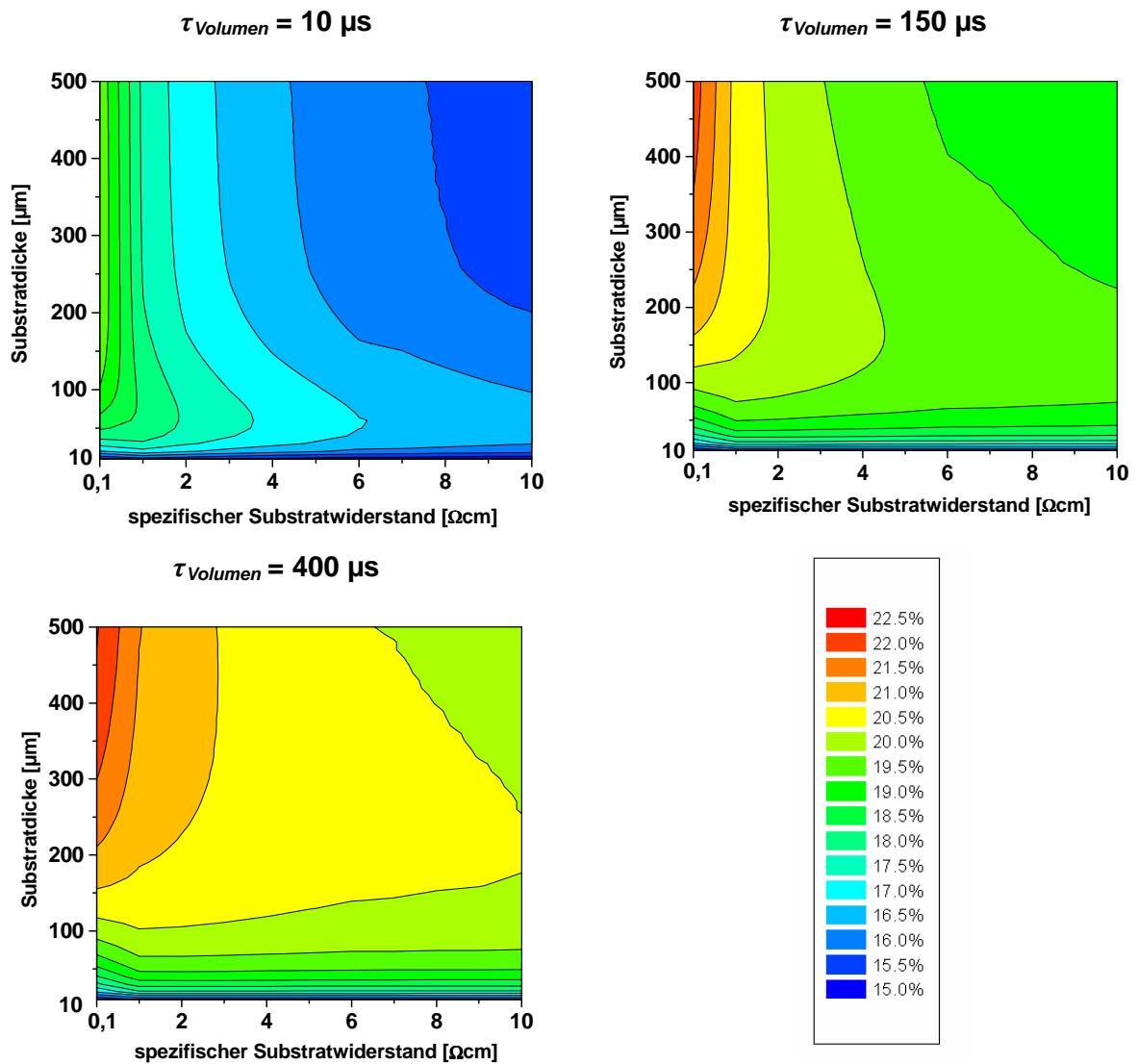


**Abb. 2.7:** In PC1D simulierte Solarzellenstruktur.

<sup>21</sup> Woraus sich  $S_{eff}$  gemäß  $S_{eff} = \frac{J_{0e} N_A}{qn_i^2}$  berechnen lässt



**Abb. 2.8:** Die für die Simulationen verwendete Reflexionskurve wurde an einer Solarzelle gemessen, die mit einer aus ZnS/MgF<sub>2</sub> bestehenden Doppellantireflexbeschichtung (DARC) versehen war.



**Abb. 2.9:** Simulierter Wirkungsgrad einer BSF-Solarzelle in Abhängigkeit von Dicke und spezifischem Widerstand des n-Typ Si-Substrats bei  $\tau_{\text{Volumen}} = 10 \mu\text{s}$ ,  $150 \mu\text{s}$  und  $400 \mu\text{s}$ .

Aus den in Abb. 2.9 gezeigten Simulationen lassen sich – unter Zugrundelegung einer realistischen Solarzellendicke von 200  $\mu\text{m}$  -folgende Zusammenhänge ablesen:

- Für geringe Lebensdauern  $\tau_{\text{Volumen}} = 10 \mu\text{s}$  ist der optimale spezifische Widerstand  $\rho = 0,1 \Omega\text{cm}$ .
- Für  $\tau_{\text{Volumen}} = 150 \mu\text{s}$  und  $\tau_{\text{Volumen}} = 400 \mu\text{s}$  verschiebt sich der optimale spezifische Widerstand auf  $\rho = 0,5$  bis  $2 \Omega\text{cm}$ .

Zur Bestimmung des optimalen Emitterdotierprofils wurde für eine Waferdicke von 250  $\mu\text{m}$  und einen spezifischen Widerstand des Wafers von 1  $\Omega\text{cm}$  die Oberflächenkonzentration und die Tiefe des Emitterprofils bei unverändertem BSF-Profil (50  $\Omega/\text{sq}$ ) variiert und der Zellwirkungsgrad berechnet. In Abb. 2.10 ist das Ergebnis dieser Simulation dargestellt. Bei einer Bor-Diffusion ergibt sich ein gaußförmiges Profil:  $N(x) = N_0 e^{-(x-x_p)^2/x_d^2}$ , wobei  $N_0$  die Oberflächenkonzentration und  $x_p$  die Stelle mit der maximalen Dotierstoffkonzentration ist. Hier wurde keine Oberflächenverarmung des Profils angenommen, d.h. es gilt  $x_p = 0$ . Die Tiefe des Profils – also die Lage des p-n-Übergangs – ergibt sich jeweils aus der Kombination von  $N_0$  und dem in Abb. 2.10 aufgetragenen „Tiefen-Faktor“  $x_d$ . Zur Veranschaulichung sind zusätzlich diejenigen Kombinationen aus  $N_0$  und  $x_d$  eingezeichnet, die Schichtwiderständen von 60  $\Omega/\text{sq}$  (für siebgedruckte Kontakte) und 90  $\Omega/\text{sq}$  entsprechen. Dabei wird Folgendes deutlich:

- Bei gegebener Oberflächenkonzentration ergibt eine geringere Dotiertiefe – und damit ein höherer Schichtwiderstand – einen höheren Wirkungsgrad. Die Linien gleichen Wirkungsgrades folgen näherungsweise den Linien gleichen Schichtwiderstands  $R_{\text{sheet}}$ .

Die Abhängigkeit der erreichbaren  $S_{\text{Front}}$  von der Oberflächenkonzentration wurde hier zur Vereinfachung der Berechnungen nur als Stufenfunktion (siehe Parameterliste im Anhang) angenähert. Eine exaktere Beschreibung dieser Abhängigkeit ist gegeben durch

$$S_n = 500 \left( N_0 / 10^{16} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{\text{cm}}{\text{s}} \quad [\text{Cuevas97}]. \quad (2-1)$$

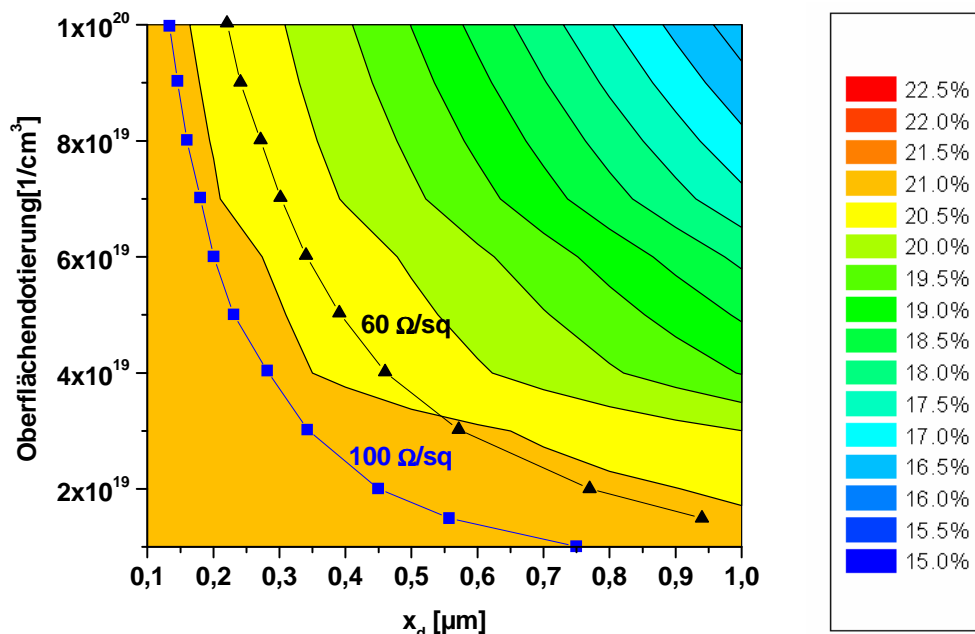
Unter Berücksichtigung dieser Abhängigkeit lässt sich zusätzlich sagen:

- Da gemäß (2-1)  $S_{\text{Front}}$  mit abnehmender Oberflächenkonzentration geringer wird, sollte bei gegebenem Schichtwiderstand des Emitters eher eine geringere Oberflächendotierung bei entsprechend tieferem Diffusionsprofil gewählt werden.

Insgesamt folgt also:

- Für einen optimalen Zellwirkungsgrad sollte der Emitterschichtwiderstand  $R_{\text{sheet}}$  so hoch wie möglich gewählt werden. Im konkreten Fall ergibt sich der maximal verwendbare  $R_{\text{sheet}}$  aus der zur Kontaktierung verwendeten Technologie (Siebdruck oder aufgedampftes Metall)

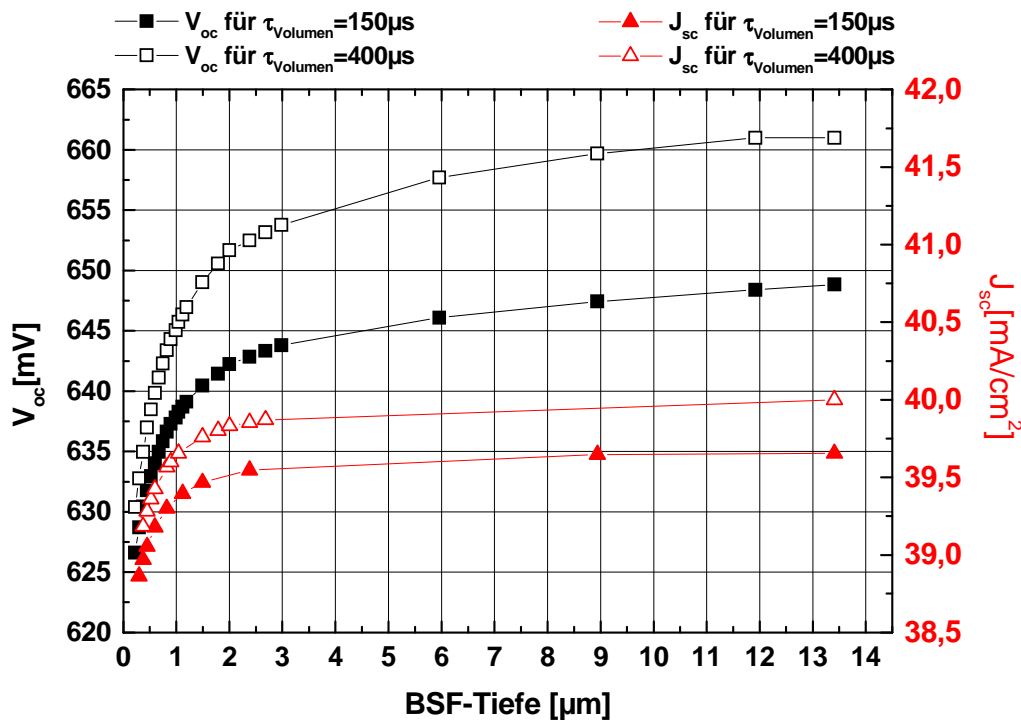
In [Stem01] werden Berechnungen zur Optimierung eines  $p^+$ -dotierten Emitters beschrieben. Sie führen zu vergleichbaren Resultaten, wie die soeben vorgestellten Ergebnisse: Der maximale Wirkungsgrad (21,2%) wird für  $N_0$  zwischen  $1 \cdot 10^{19}$  und  $5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  bei einem Schichtwiderstand von 145 bis 185  $\Omega/\text{sq}$  und bei einer Profiltiefe von 0,4 bis 1,6  $\mu\text{m}$  erreicht.



**Abb. 2.10:** Simulierter Zellwirkungsgrad in Abhängigkeit von Tiefe und Oberflächenkonzentration des Emitterprofils ( $x_d \neq$  Profiltiefe – siehe Erläuterungen im Text).

Um den Einfluss der Tiefe des BSF-Dotierprofils auf den Zellwirkungsgrad einschätzen zu können wurde in PC1D eine 250  $\mu\text{m}$  dicke Solarzelle (1  $\Omega\text{cm}$  n-Typ Si) mit frontseitigem 90  $\Omega/\text{sq}$  Bor-Emitter (mit Oxidpassivierung) simuliert und für eine feste Oberflächendotierung des BSF ( $2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) die Profiltiefe variiert (Abb. 2.11). Dabei zeigt sich:

- Je tiefer das BSF, desto höher die offene Klemmenspannung  $V_{oc}$  und die Kurzschlussstromdichte  $J_{sc}$ .
- Je höher das  $\tau_{\text{Volumen}}$ , desto größere Vorteile hat ein tieferes BSF: bei  $\tau_{\text{Volumen}} = 150 \mu\text{s}$  resultiert ein 3  $\mu\text{m}$  tiefes BSF in einer Steigerung von  $V_{oc}$  ca. 10 mV (entspricht 1,6%) gegenüber einem 0,5  $\mu\text{m}$  tiefen BSF – bei  $\tau_{\text{Volumen}} = 400 \mu\text{s}$  beträgt diese Steigerung ca. 20 mV (3,2%).



**Abb. 2.11:** Simulation von  $V_{oc}$  und  $J_{sc}$  in Abhängigkeit der Tiefe des BSF-Dotierprofils bei einer typischen Oberflächenkonzentration von  $2 \cdot 10^{20} \text{ 1/cm}^3$  (Phosphor-Diffusion bei  $850^\circ\text{C}$  bis  $900^\circ\text{C}$ ) für  $\tau_{Volumen} = 150 \mu\text{s}$  und  $\tau_{Volumen} = 400 \mu\text{s}$ .

Bei den hier vorgestellten Simulationen wird von einer absolut homogenen lateralen Lebensdauerverteilung innerhalb des Wafers ausgegangen wie sie bei monokristallinem Cz oder FZ-Si in guter Näherung angenommen werden kann. Bei stärkeren Inhomogenitäten, wie sie in multikristallinem Silizium vorkommen können, führt diese Näherung zu einem größeren Fehler. Dann müsste der Wirkungsgrad für die Bereiche verschiedener Lebensdauer gesondert berechnet und für die Berechnung des gesamten Wirkungsgrad entsprechend ihres Flächenanteils gewichtet werden [Goldschmidt05]. Bei den entsprechenden Lebensdaueremessungen nach Gettern (siehe 1.3) und am Ende des Zellprozesses (siehe 3.3.1) zeigt sich jedoch, dass durch die Prozessierung die Lebensdauerverteilung zumindest insoweit homogenisiert wird, als dann Bereiche mit  $\tau_{Volumen} < 100 \mu\text{s}$  nur noch einen sehr geringen Flächenanteil einnehmen. Somit bleiben die oben getroffenen Aussagen über die optimale Substratleitfähigkeit und Waferdicke sowie die optimale Dotierung von Emitter und BSF grundsätzlich richtig. Lediglich der absolute erreichbare Wirkungsgrad  $\eta$  ist mit einer von der lateralen Homogenität von  $\tau_{Volumen}$  abhängigen Unsicherheit behaftet.

Zusätzlich hängt  $\eta$  natürlich auch noch von den an dieser Stelle noch nicht bekannten konkreten Werten von  $S_{Front}$  und  $S_{Rück}$  und vom tatsächlich erreichbaren Füllfaktor<sup>22</sup> ab.

## 2.4 Zusammenfassung

In den vorangegangenen Abschnitten wurde zunächst ein Überblick über die wichtigsten bisher in der Literatur beschriebenen Solarzellkonzepte auf n-Typ Si mit industriellen und mit Laborprozessen gegeben. Dabei zeigte sich, dass zwei Zellkonzepte auf monokristallinem n-Typ Si kommerziell hergestellt werden. Solarzellen auf multikristallinem n-Typ Si sind Gegenstand aktueller Forschung, dabei wurden bisher Arbeiten zu zwei Zellkonzepten veröffentlicht: zum PhosTop-Konzept mit rückseitigem Al-Emitter und zum HIT-Zellkonzept, welches jedoch aufgrund der fehlenden Getterschritte für mc-Si eher ungeeignet erscheint. Deshalb wird hier das BSF-Solarzellenkonzept zur Anwendung auf mc n-Typ Silizium vorgeschlagen<sup>23</sup>. BSF-Solarzellen auf mc p-Typ Si stellen den Großteil (52,3%, [Hirshman06]) der aktuell industriell produzierten Solarzellen. Die Anwendung des BSF-Konzepts auf mc n-Typ Si erfordert aufgrund der entgegengesetzten Polarität der entsprechenden Zellbestandteile andere Prozesse zur Emitterdiffusion, zur BSF-Bildung und zu deren Kontaktierung. Auch die Frage der Oberflächenpassivierung des p<sup>+</sup>-dotierten Emitters ist zu untersuchen. Dies und die Bestimmung der optimalen Abfolge der Prozessschritte ist Gegenstand des folgenden Kapitels.

Am Ende dieses Kapitels wurden für das BSF-Konzept auf n-Typ Si mittels numerischen Simulationen die optimalen Substrateigenschaften (Substratdicke  $d$ , spezifischer Widerstand  $\rho$ ) bei entsprechender Lebensdauer der Minoritätsladungsträger  $\tau_{Volumen}$  sowie die optimalen Dotierprofile für Emitter und BSF ermittelt.

---

<sup>22</sup> In den hier vorliegenden Simulationen wurde  $R_{shunt} = \infty$  und  $R_{serie} = 0$  angenommen, wobei Füllfaktoren über 83,5% erreicht werden. Für eine reale Solarzelle mit endlichem Shunt- und Serienwiderstand sowie entsprechender Ladungsträgerrekombination in der Raumladungszone und am offen liegenden gesägten p-n-Übergang, reduziert sich der ohne größeren Aufwand erreichbare Füllfaktor auf ca. 80% bei aufgedampften Metallkontakten und einer Zellgröße von  $2 \times 2 \text{ cm}^2$ .

<sup>23</sup> Simulationen haben gezeigt, dass das PhosTop-Konzept Si-Substrate mit einem hohen spezifischen Widerstand von über  $10 \Omega\text{cm}$  erfordert, deren Herstellung aufwändiger ist und die im Rahmen des NESSI-Projektes nur in begrenzter Anzahl zur Verfügung standen.



## 3 BSF-Solarzellen auf multikristallinem n-Typ Si: Prozessschritte

In diesem Kapitel werden die Prozessschritte diskutiert und entwickelt, die zur Herstellung von Solarzellen mit frontseitigem Emitter und ganzflächig kontaktiertem Back-Surface-Field auf multikristallinem n-Typ Silizium notwendig sind.

### 3.1 Frontseite

#### 3.1.1 Emitterdiffusion

Um an der dem Licht zugewandten Seite einer n-Typ-Solarzelle einen p-n-Übergang zu erzeugen, kann das Silizium z.B. mit Bor-Atomen dotiert werden. Dies kann zum einen durch Beschuss mit hochenergetischen Bor-Ionen (Ionenimplantation mit 500 eV bis 3 MeV) mit anschließendem Tempern bei 900°C bis 1000°C oder zum anderen durch thermische Diffusion erfolgen. Für die thermische Diffusion werden feste (z.B. Bor-Nitrid Wafer), gasförmige (Diboran =  $B_2H_6$ ) oder flüssige (Bor-tri-Brom =  $BBr_3$ ) Dotierstoffquellen verwendet. Die Ionenimplantation erlaubt zwar eine sehr gute Kontrolle des Dotierprofils und eine gute Homogenität, ist jedoch aufgrund der dafür erforderlichen technisch aufwändigen Anlagen und langen Prozesszeiten nicht für Massenfertigung von Solarzellen geeignet. Industriell relevante Methoden zur thermischen Diffusion sind Diffusionsquellen, die als Paste mittels Siebdruck aufgebracht oder als Flüssigkeit auf den Wafer aufgesponnen werden<sup>24</sup>. Der so präparierte Wafer wird dann üblicherweise in einem Gürtelofen unter Normalatmosphäre bei Temperaturen zwischen 800 und 950°C – je nach gewünschtem Dotierprofil und Schichtwiderstand – entsprechend lange gefeuert. Die Diffusion unter Verwendung von  $BBr_3$  und hochreinen Gasen ( $N_2$  und  $O_2$ ) in einem Rohrofen stellt die Möglichkeit mit dem geringsten Kontaminationsrisiko dar. Teil dieser Arbeit war es, ein für diesen Zweck installiertes Diffusionsrohr in Betrieb zu nehmen und die Prozessparameter entsprechend zu optimieren. Vor der Inbetriebnahme des  $BBr_3$ -Rohrs wurden mit dem vorhandenen mc und Cz n-Typ Si Diffusionsversuche mit Bor- und Phosphorpasten durchgeführt.

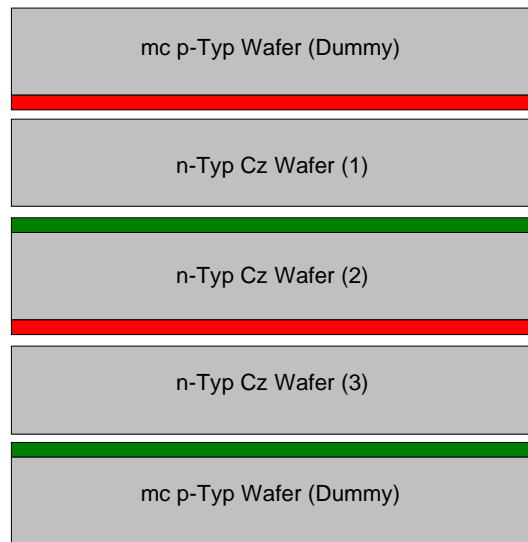
##### 3.1.1.1 Emitter- und BSF-Diffusion mit siebgedruckten Dotierpasten

Abb. 3.1 zeigt die in Vorversuchen gewählte Anordnung für die gleichzeitige Diffusion von Bor-Emitter und Phosphor-BSF. Da sich beim direkten Aufbringen der Dotierpasten – vor

---

<sup>24</sup> Als weitere Möglichkeiten werden an der Universität Konstanz aktuell außerdem das Aufsprühen des Dotierstoffs und das Eintauchen des Wafers in Dotierflüssigkeit untersucht.

allen der Borpaste auf der Emitterseite – auf den für die Solarzellen bestimmten n-Typ Wafer Rückstände bilden, die nach dem Feuern für die Diffusion auch nach längerem Ätzen in HF nicht entfernt werden konnten, wurde für die Diffusion die Anordnung gemäß Abb. 3.1 gewählt. In dieser Anordnung dient der Wafer (2) sowie die p-Typ Wafer lediglich als Träger für die Dotierpaste. Die Solarzellen werden aus Wafer (1) und (3) hergestellt, welche nicht direkt mit Dotierpaste bedruckt sind.



**Abb. 3.1:** Schematische Darstellung der Anordnung für die gleichzeitige Diffusion von Bor-Emitter und Phosphor-BSF mit Diffusionspasten (rot: Phosphorpaste, grün: Borpaste).

Der gesamte Prozessablauf zur Herstellung von Solarzellen sieht dann wie folgt aus:

1. Sägen mit Wafersäge (Sollbruchsnitte auf  $2,5 \times 5 \text{ cm}^2$ )
2. Ätzen des Sägeschadens (an allen Wafern mit CP6: ca.  $15 \text{ }\mu\text{m/Seite}$ )
3. "Indus-Reinigung" (Reinigung in HCl mit anschließendem HF-Dip)
4. Siebdruck der Paste mit anschließendem Trocknen im Gürtelofen
5. Diffusion (simultane Bor- und Phosphorpasten-Diffusion)
6. Siebdruck der Metallkontakte (vorne: Al, hinten: Ag)
7. Randtrennen mit einer Wafersäge (Zellgröße  $2 \times 2 \text{ cm}^2$ )

Um die Diffusionsparameter hinsichtlich der Homogenität des Schichtwiderstands und der Ätzbarkeit des B- und P-Glases zu optimieren, wurde die Diffusionszeit im Bereich zwischen 30 und 60 Minuten und die Temperatur zwischen  $930^\circ\text{C}$  und  $970^\circ\text{C}$  variiert. Mit den optimierten Parametern erzielt man hier für den Emitter einen Schichtwiderstand von ca.  $50 \text{ }\Omega/\text{sq}$  und für das Phosphor-BSF an einem p-Typ Wafer gemessene  $10 \text{ }\Omega/\text{sq}$ . Nach einer Optimierung der Parameter für das Feuern der siebgedruckten Metallkontakte wurden auf diese Weise  $2 \times 2 \text{ cm}^2$  große und ca.  $300 \text{ }\mu\text{m}$  dicke Solarzellen ohne Antireflexbeschichtung

(ARC) hergestellt. Die besten mit diesem Prozess erreichten Wirkungsgrade sind in Tab. 3.1 aufgeführt.

	$FF$ [%]	$J_{sc}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$V_{oc}$ [mV]	$\eta$ [%]
<b>Cz E-B</b>	75	20.9	564	8.9
<b>mc 205E-A</b>	70	19,3	558	7,5

**Tab. 3.1:** Beste BSF-Solarzellen mit Dotierpasten für Emitter- und BSF-Diffusion ohne ARC und Emitterpassivierung.

### Analyse der Zellergebnisse: BSF-Zellen mit Pastenemitter

Die erreichten Füllfaktoren und Kurzschlussströme sind angesichts des geringen Optimierungsaufwand für die Prozessparameter zufrieden stellend. Unter Berücksichtigung der hohen Ausgangslebensdauern  $\tau_{\text{Volumen}} = 110 \mu\text{s}$  ( $L_{\text{eff}} = 360 \mu\text{m}$ ) für das mc-Si und  $400 \mu\text{s}$  ( $L_{\text{eff}} = 700 \mu\text{m}$ ) ist jedoch das  $V_{oc}$  sowohl der Cz- als auch der mc-Si Solarzelle auffallend gering. Um die Ursache für das geringe  $V_{oc}$  zu finden wurde zunächst die interne Quantenausbeute (IQE) in Abhängigkeit der Wellenlänge des einfallenden Lichts gemessen (Abb. 3.2).

Aus den Messungen der IQE im Bereich  $\lambda = 800 - 1000 \text{ nm}$  lässt sich gemäß [Basore90] mit

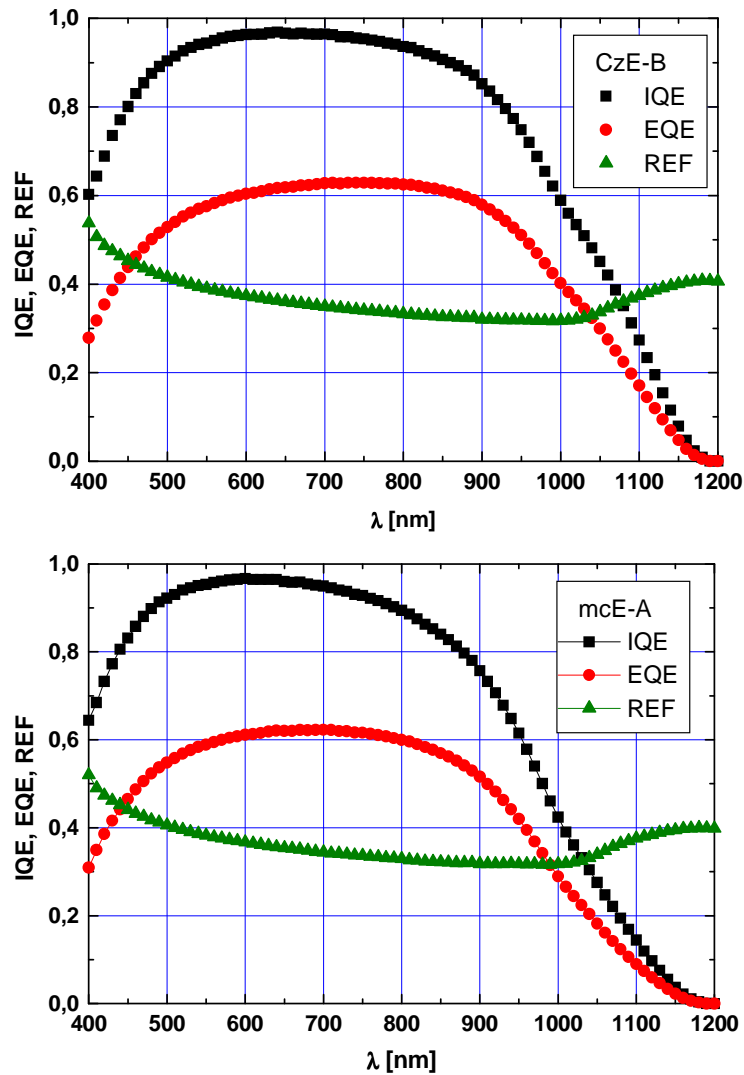
$$\frac{1}{IQE(\lambda)} = 1 + \frac{1}{\alpha(\lambda) \cdot L_{\text{eff}}} \quad (3-1)$$

(wobei  $\alpha(\lambda)$  der wellenlängenabhängige Absorptionskoeffizient von Si ist)

$L_{\text{eff}}$  bestimmen. Für  $L_{\text{eff}}$  gilt außerdem

$$L_{\text{eff}} = L_{\text{Diff}} \frac{\frac{S_r L_{\text{Diff}}}{D_p} \tanh\left(\frac{d}{L_{\text{Diff}}}\right) + 1}{\frac{S_r L_{\text{Diff}}}{D_p} + \tanh\left(\frac{d}{L_{\text{Diff}}}\right)} \quad [\text{Basore93}] \quad (3-2)$$

wobei  $L_{\text{Diff}} = \sqrt{D_p \tau_p}$  die Diffusionslänge der Minoritäten ohne Berücksichtigung der Oberflächenrekombination ist. Das heißt, dass sich  $L_{\text{eff}}$  aus der Kombination der Diffusionslänge im Volumen  $L_{\text{diff}}$  und der Oberflächenrekombination an der Rückseite  $S_{\text{Rück}}$  ergibt (da Photonen der Wellenlänge 800-1000 nm hauptsächlich an der Rückseite der Zelle absorbiert werden).



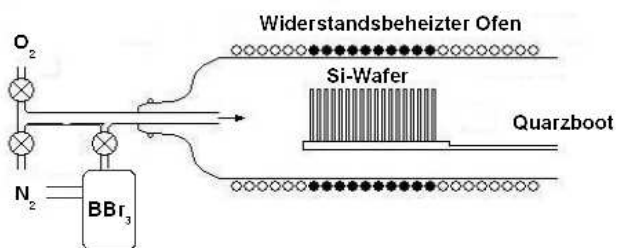
**Abb. 3.2:** Messung der spektralen Antwort der besten Cz- (oben) und mc-Si Solarzelle (unten) bei Verwendung von Diffusionspasten für die Erzeugung des Emitters und des BSF. IQE: interne Quantenausbeute, EQE: externe Quantenausbeute, REF: Reflexion.

Mit diesem so genannten Basore-Fit ergibt sich aus den Messungen in Abb. 3.2 für die mc-Si Zelle ein  $L_{eff}$  von ca.  $100 \mu\text{m}$  ( $L_{diff}$  vor dem Prozess  $360 \mu\text{m}$ ) und für die Cz-Zelle  $L_{eff} = 200 \mu\text{m}$  ( $L_{diff}$  vor dem Prozess  $700 \mu\text{m}$ ). Um nun festzustellen, ob die Ursache für die geringe  $L_{eff}$  eine Degradation des  $\tau_{volumen}$  oder eine unzureichende Passivierung der Zellrückseite ist, wurde das  $\tau_{volumen}$  an den diffundierten Wafern gemessen. Dazu wurden von gleichzeitig prozessierten, benachbarten Wafern die diffundierten Schichten mit CP6 abgeätzt, die Oberfläche mit J/E-Lösung passiviert und  $\tau$ -Messungen mit  $\mu\text{W}$ -PCD durchgeführt. Die dabei gemessenen Lebensdauern von 33 bis  $58 \mu\text{s}$  entsprechen  $L_{eff} = 200$  bis  $265 \mu\text{m}$ , wobei aufgrund der geringen ORG, welche mit J/E-Lösung erreicht wird, hier  $L_{Diff} \approx L_{eff}$  gilt. Die Ladungsträgerlebensdauer im mc-Si degradiert also durch die Diffusion mit Dotierpasten im Gürtelofen deutlich. Am ECN durchgeführte Versuche mit Spin-On Dotierstoffen und Diffusion in einem Gürtelofen zeigten ebenfalls eine Degradation des n-Typ Si [Tool04]. Hier

betrug das höchste erreichte  $V_{oc}$  für eine mc n-Typ Si Solarzelle 542 mV. In beiden Fällen wird eine Eindiffusion von Verunreinigungen in den Wafer vermutet, die möglicherweise aus den Dotierquellen oder dem Gürtelofen stammen. Wie diese Kontamination vermieden werden kann, ist Gegenstand weiterer Forschung im Rahmen des FoXy-Projektes in dem unter anderem industriell relevante Prozesse für mc n-Typ Si Solarzellen weiterentwickelt werden sollen. In der vorliegenden Arbeit wird im Folgenden die Bor-Diffusion mittels  $BBr_3$  als Option mit dem geringsten Kontaminationsrisiko vorgestellt.

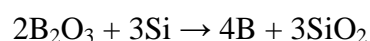
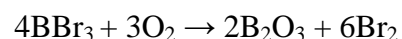
### 3.1.1.2 Emitterdiffusion mit Bortribromid ( $BBr_3$ )

$BBr_3$  wird – so wie die Phosphor-Diffusion mit  $POCl_3$  bei industriell hergestellten p-Typ Solarzellen – in einem so genannten „open-Tube“ Ofen (Abb. 3.3) eingesetzt. Mit dieser Diffusionstechnologie kann in Kombination mit entsprechender Vorreinigung der Siliziumscheiben eine Kontamination der Siliziumscheiben mit Fremdstoffen bei den Hochtemperaturprozessen und damit eine Degradation der  $\tau_{Volumen}$  vermieden werden.



**Abb. 3.3:** Links: ein mit Si-Wafern beladenes Quarzboot des Diffusionsofens, rechts: schematischer Aufbau eines „open-tube“-Diffusionsofens.

$N_2$  wird zum einen direkt in das Diffusionsrohr geleitet, zum anderen wird es durch den temperaturstabilisierten  $BBr_3$ -Bubbler geleitet um das  $BBr_3$  in das Diffusionsrohr zu transportieren. Während des eigentlichen Diffusionsschritts sorgt das zusätzlich eingeleitete  $O_2$  dafür, dass das  $BBr_3$  zu  $B_2O_3$  oxidiert. Die chemischen Reaktionen sind im Einzelnen (siehe z.B. [Murthy68] und [Schumacher91]):



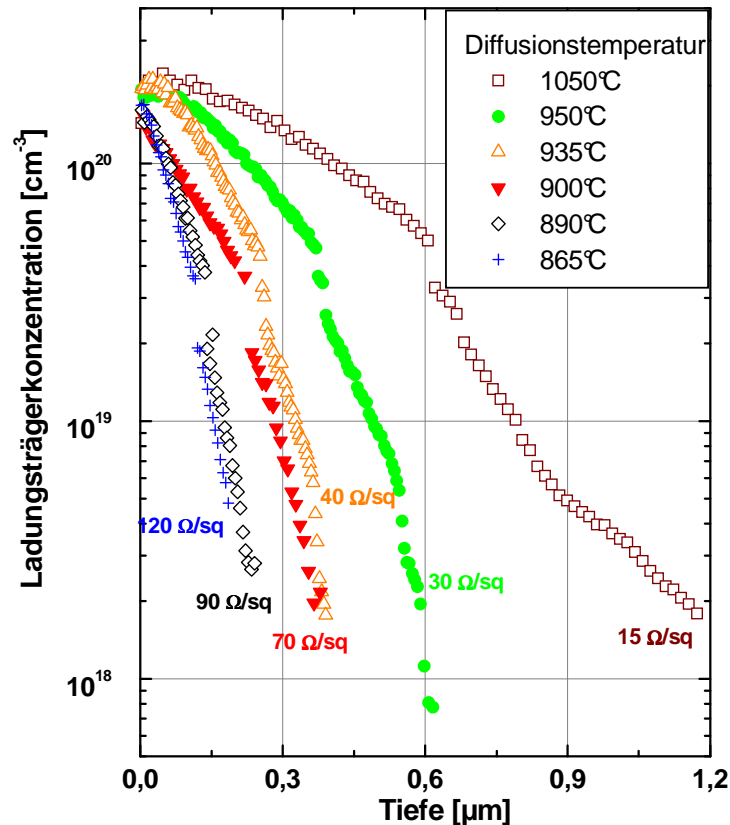
$BBr_3$  wird in der Mikroelektronikindustrie standardmäßig für  $p^+$ -Dotierungen von Si eingesetzt. Für die Erzeugung der  $p^+$ -Dotierung des BSF der industriellen („Standard“) mc p-Typ Si Solarzellen wird Aluminium verwendet. Dabei bildet sich oberhalb der eutektischen Temperatur ( $577^\circ C$ ) ein Si-Al-Eutektikum. Dies führt dazu, dass ein sehr viel tieferes Dotierprofil erreicht wird, als dies durch einen reinen Diffusionsprozess mit denselben Prozesszeiten und Temperaturen möglich wäre. Ein weiterer Vorteil ist die starke

Getterwirkung des Al (siehe Kapitel 1.3). Aufgrund der hohen Opazität des Si-Al-Eutektikums kommt dieser Prozess jedoch für die dem Licht zugewandten Seite einer n-Typ Solarzelle nicht in Frage. Er wird im so genannten PhosTop-Konzept ([Hacke04], [Buck05], [Cuevas03], [Schmiga05]) zur Bildung eines rückseitigen Emitters verwendet. Mit der  $\text{BBr}_3$ -Diffusion lassen sich durch Anpassung der Diffusionsdauer und -temperatur Emitterprofile und Schichtwiderstände erzielen, die mit den durch  $\text{POCl}_3$ -Diffusion bei p-Typ-Zellen erzeugten vergleichbar sind und sich sehr gut für einen frontseitigen Emitter eignen. Bisher wurde  $\text{BBr}_3$  nur bei komplexeren Zellkonzepten und ausschließlich bei monokristallinem Silizium (p- und n-Typ) verwendet. Der Grund hierfür ist vor allem, dass eine gute Homogenität des Dotierprofils innerhalb der Waferoberfläche bei Diffusionstemperaturen über  $1000^\circ\text{C}$  einfacher zu erreichen ist. Hohe Diffusionstemperaturen sind auch aufgrund des geringeren Diffusionskoeffizienten von Bor im Vergleich zu Phosphor erforderlich, da ansonsten die Prozesszeiten zu lange wären. Andererseits ist bekannt, dass die Lebensdauer der Minoritätsladungsträger in mc-Si bei derart hohen Prozessstemperaturen stark degradiert [Schultz05]. In der Literatur wird für mc *p*-Typ Si sowohl von Degradation [Stocks97] als auch von einer Verbesserung (z.B. [Koyanagi01]) der Volumenlebensdauer durch  $\text{BBr}_3$ -Diffusion berichtet. In diesem Kapitel werden die in der vorliegenden Arbeit ermittelten Ergebnisse solcher Messungen an mc *n*-Typ Si vorgestellt.

Nach der Inbetriebnahme des neu installierten Diffusionsrohrs für die  $\text{BBr}_3$ -Diffusion wurden zunächst an n-Typ Floatzone (FZ) Si Wafern Diffusionen bei Temperaturen zwischen  $865^\circ\text{C}$  und  $1050^\circ\text{C}$  durchgeführt, die Dauer der Diffusion wurde dabei konstant bei 60 Minuten gehalten. Anschließend wurden die Dotierprofile mit der Electrochemical Capacitance-Voltage (ECV)-Methode und die Schichtwiderstände über eine 4-Punkt-Widerstandsmessung bestimmt (Abb. 3.4). Mit der ECV-Methode bestimmt man die Konzentration der elektrisch aktiven Dotieratome – im Gegensatz zur SIMS (Sekundärionen-Massenspektroskopie), mit der die gesamte chemisch vorhandene Konzentration erfasst wird.

Wie man in Abb. 3.4 sieht, lässt sich zwar die Tiefe des Dotierprofils durch Veränderung der Temperatur steuern, die Oberflächenkonzentration ist jedoch für alle Temperaturen praktisch identisch. Für  $1050^\circ\text{C}$  entspricht die an der Oberfläche gemessene Konzentration etwa dem Löslichkeitslimit für Bor in Silizium bei dieser Temperatur, für die anderen Temperaturen liegt diese Konzentration jedoch deutlich über dem Löslichkeitslimit. Die mit diesem Diffusionsprozess behandelten Wafer sind außerdem auch nach einer bis zu 30minütigen Behandlung in 10%iger Flusssäure nicht hydrophob. Beides deutet darauf hin, dass an der Oberfläche nicht einfach bordotiertes Silizium vorliegt, sondern eine so genannte „borreiche Schicht“ – (auch „Boron Rich Layer“, BRL genannt, siehe z.B. [Bae79]). Laut [Armigliato77] enthält sie unter anderem Borsilizid ( $\text{B}_4\text{Si}$ ),  $\text{SiB}_6$  und  $\text{B}_6\text{O}$ . Sie stellt also ein Gemisch aus verschiedenen Phasen dar und weist eine Borkonzentration deutlich über dem Löslichkeitslimit auf. Diese Schicht hat zwar den Vorteil, dass sie eine hohe elektrische

Leitfähigkeit besitzt und transparent ist, was für einen geringen Kontaktwiderstand der Fronseitenkontakte von Vorteil wäre und größere Fingerabstände erlauben würde. Jedoch ist aufgrund der sehr hohen Dotierung eine starke Rekombination der Minoritätsladungsträger zu erwarten. Außerdem sind bei derart hohen Oberflächenkonzentrationen keine niedrigen  $S_{eff}$  durch eine Passivierungsschicht erreichbar.



**Abb. 3.4:** ECV-Profilen nach  $BBr_3$ -Diffusionen bei verschiedenen Temperaturen und einer konstanten Diffusionsdauer von 60 Minuten.

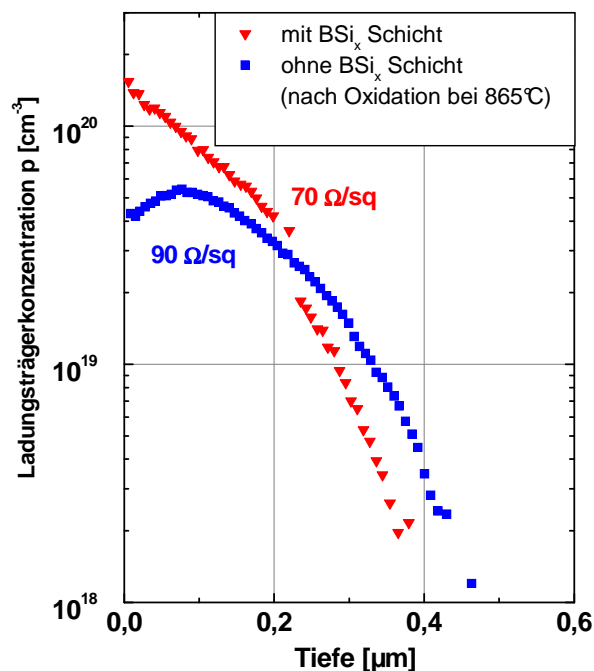
### 3.1.1.2.1 Entfernen der BRL durch separate thermische Oxidation

Ob sich bei einer  $BBr_3$ -Diffusion die BRL bildet oder nicht hängt von den Gasflüssen (insbesondere dem  $O_2$ -Fluß) und den Temperaturen ab, die während des Prozesses im Diffusionsrohr vorliegen. So kann durch Wahl einer entsprechenden Parameterkombination die Bildung der BRL vermieden werden. Dies ist jedoch nicht unbedingt von Vorteil, da die BRL zu einer verbesserten Homogenität der Diffusion innerhalb der Waferoberfläche beiträgt [Negri78]. Außerdem wird vermutet, dass die BRL eine Getterwirkung aufweisen könnte, so dass für mc-Si Prozessbedingungen, die zur Bildung einer BRL führen, bevorzugt werden. Die BRL lässt entfernen, indem sie durch thermische Oxidation in Borglas umgewandelt wird (oder durch Aufoxidieren in  $90^\circ C$  heißer  $HNO_3$  mit anschließendem HF-Dip [Bae79]), welches dann durch Ätzen mit HF entfernt werden kann.

Die Prozessierung erfolgte zunächst folgendermaßen:

1.  $\text{BBr}_3$ -Diffusion mit entsprechender Temperatur (je nach gewünschtem Schichtwiderstand).
2. Entnahme der Wafer aus dem Diffusionsofen und Entfernen des Borglases – die Wafer sind wegen der verbleibenden BRL jetzt hydrophil.
3. Einsetzen der Wafer in den Diffusionsofen und thermische Oxidation bei ca.  $870^\circ\text{C}$ .
4. Entnahme der Wafer aus dem Diffusionsofen und Entfernen des neu gebildeten Borglases mit HF – die Waferoberfläche ist jetzt hydrophob.

Die Veränderung des Dotierprofils nach der Oxidation der BRL ist in Abb. 3.5 gezeigt. Die deutlich erkennbare Oberflächenverarmung entsteht dadurch, dass die Löslichkeit von Bor in  $\text{SiO}_2$  höher als seine Löslichkeit in Silizium ist. Folglich wandert ein Teil der Bor-Atome während der thermischen Oxidation teilweise aus dem Emitter in die  $\text{SiO}_2$ -Schicht. Durch Mechanismen, die in Kapitel 3.1.2.3 erklärt werden, kann dies zu einer Erhöhung der Oberflächenrekombination führen. In [Zhao03] wird von einer Degradation von n-Typ PERT-Solarzellen berichtet und vermutet, dass sie durch die bei diesen Solarzellen ebenfalls auftretende Oberflächenverarmung<sup>25</sup> verursacht wird.

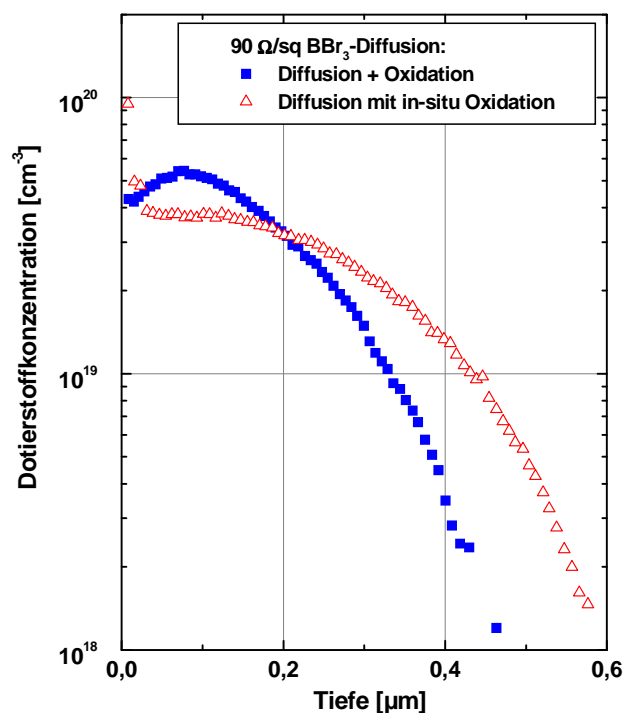


**Abb. 3.5:** Mit ECV gemessene Dotierprofile vor und nach der Oxidation und Entfernung der BRL. Deutlich sichtbar ist die Verarmung des Dotierprofils an der Oberfläche nach der separaten Oxidation aufgrund der höheren Löslichkeit von Bor in  $\text{SiO}_2$  im Vergleich zu seiner Löslichkeit in Silizium.

<sup>25</sup> Wobei die in [Zhao03] berichtete Oberflächenverarmung deutlich stärker ausgeprägt ist, als die hier in Abb. 3.5 gezeigte

### 3.1.1.2.2 Entfernung der BRL durch in-situ Oxidation

Die Oberflächenverarmung kann vermieden werden, indem die thermische Oxidation direkt im Anschluss an die  $\text{BBr}_3$ -Diffusion durchgeführt wird ohne die Wafer aus dem Diffusionsrohr zu entfernen. Die beim Diffusionsschritt gebildete Borglasschicht stellt die eigentliche Diffusionsquelle dar und bleibt bei dieser Prozessführung auch während der Oxidation auf dem Wafer. Sauerstoff diffundiert durch die Borglasschicht hindurch und wandelt die BRL ebenfalls in Borglas um, gleichzeitig wird die oben beschriebene Diffusion von Bor aus dem Emitter heraus in das  $\text{SiO}_2$  weitgehend durch den Nachschub aus dem ursprünglich gebildeten Borglas kompensiert. Diese Technik ist in der Elektronikindustrie unter dem Namen „in-situ Oxidation“ bekannt. Die in-situ Oxidation wurde hier zunächst für einen Schichtwiderstand von  $60 \text{ } \Omega/\text{sq}$  (zur Kontaktierung mit siebgedruckten Kontakten für die „Industriesolarzellen“) und  $90 \text{ } \Omega/\text{sq}$  für die aufgedampften Kontakte der Laborzellen optimiert.



**Abb. 3.6:** ECV-Profile der  $90 \text{ } \Omega/\text{sq}$ -Diffusion bei BRL-Entfernung mit separater Oxidation im Vergleich zur Diffusion mit in-situ Oxidation. Während der in-situ Oxidation verbleibt das Borglas auf dem Wafer. Es wirkt als Dotierstoffquelle, so dass das Dotierprofil, das sich aus der Diffusion mit in-situ Oxidation ergibt keine Oberflächenverarmung aufweist.

Ziel der Optimierung war eine vollständige Entfernung der BRL – erkennbar an einer komplett hydrophoben Waferoberfläche nach HF-Behandlung – bei gleichzeitig guter lateraler Homogenität des Schichtwiderstands innerhalb der Waferoberfläche und auf den verschiedenen Wafern einer Diffusionscharge. Dafür ist es notwendig, eine möglichst

homogene Dicke des bei der Diffusion gebildeten Borlases zu erreichen und die Dauer des darauf folgenden Oxidationsschritts exakt auf diese Dicke abzustimmen. In Abb. 3.6 ist das Dotierprofil nach in-situ Oxidation im Vergleich zur Oxidation der BRL mit einem separaten Oxidationsschritt dargestellt. Es zeigt sich, dass die Oberflächenverarmung durch die in-situ Oxidation gegenüber dem 2-Schritt-Prozess deutlich verringert wird. Wie in Abschnitt 3.3.1 gezeigt wird, degradiert die hohe Ausgangslebensdauer der Minoritätsladungsträger (siehe Abschnitt 1.2.3) im mc n-Typ Si Material bei den hier gewählten Prozessparametern durch die Bor-Diffusion (inklusive BRL-Oxidation) nicht.

### 3.1.2 Oberflächenpassivierung von p<sup>+</sup>-Si Oberflächen

Zur Erzielung hoher Wirkungsgrade muss die gesamte Ladungsträgerrekombination in der Solarzelle möglichst gering sein. Neben einem hohen  $\tau_{Volumen}$  ist die Passivierung der Oberflächen äußerst wichtig. In diesem Abschnitt werden Möglichkeiten zur Passivierung des Emitters von n-Typ Si Solarzellen untersucht.

#### 3.1.2.1 Theorie

Das SRH-Modell für die Rekombination von Ladungsträgern an Defekten im Volumen wurde in Abschnitt 1.2.3 erläutert. Hier wird dieses Modell auf die Rekombination an der Oberfläche angewandt. Für die Rekombinationsrate an Defekten in Volumen gilt:

$$R_{SRH} = \frac{v_{th} N_t (np - n_i^2)}{\frac{n + n_1}{\sigma_p} + \frac{p + p_1}{\sigma_n}} \quad (3-3)$$

Die Oberfläche des Si-Wafers stellt die größtmögliche Störung im Kristall dar. Die vielen offenen Bindungen sorgen für eine hohe Dichte von Störstellen in der Mitte der Bandlücke. Gemäß der SRH-Theorie lässt sich die Rekombinationsrate für die Störstellen an der Oberfläche dann wie folgt angeben:

$$U_s = \frac{v_{th} N_{st} (n_s p_s - n_i^2)}{\frac{n_s + n_1}{\sigma_p} + \frac{p_s + p_1}{\sigma_n}} \quad (3-4)$$

Dabei ist  $N_{st}$  die Störstellendichte an der Oberfläche und  $n_s, p_s$  sind die Konzentration der Elektronen und Löcher an der Oberfläche.

Auf diese Weise lässt sich die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit  $S$  über  $U \equiv S \Delta n_s$  definieren, wobei  $\Delta n_s$  die Überschussladungsträgerdichte an der Oberfläche ist.

Gemäß (3-4) gibt es also prinzipiell zwei Möglichkeiten, die Rekombinationsrate an der Oberfläche zu verringern:

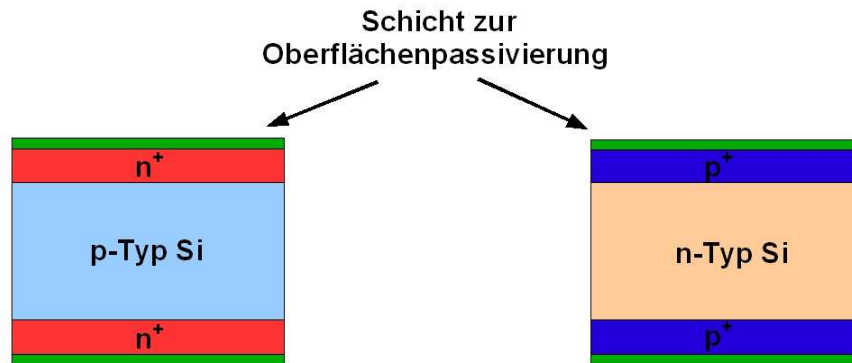
1. **Verringerung von  $N_{st}$ :** Die Störstellendichte an der Oberfläche kann verringert werden, indem offene Bindungen abgesättigt werden. Für Oberflächenpassivierung bei Lebensdaueremessungen kann dies durch Benetzen der Wafer mit HF, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder Jod-Ethanol-Lösung erfolgen. Als langzeitstabile Oberflächenpassivierung für Solarzellen wird thermisch aufgewachsenes SiO<sub>2</sub> und PECVD-SiN<sub>x</sub> verwendet.
2. **Verringerung der Oberflächenkonzentration der Elektronen oder Löcher.** Da für die Rekombination eines Ladungsträgers immer ein Partner mit der entgegengesetzten Ladung vorhanden sein muss, lässt sich die Rekombinationsrate reduzieren, indem die Konzentration einer Ladungsträgersorte an der Oberfläche verringert wird. Dies kann durch ein elektrisches Feld erreicht werden: Ein „*eingebautes*“ *E-Feld*, das im Falle eines *BSF* (p<sup>+</sup>-Dotierung auf p-Substrat oder n<sup>+</sup>-Dotierung auf n-Substrat) zu einer so genannten „*Akkumulation*“ führt: die Konzentration der Majoritätsladungsträger wird erhöht und die der Minoritäten verringert – die Oberflächenrekombination nimmt ab. *Ein p-n-Übergang* (p<sup>+</sup> auf n bzw. n<sup>+</sup> auf p-Si) führt zu einer Verringerung der Majoritätenkonzentration an der Oberfläche bei gleichzeitiger Erhöhung der Minoritätsladungsträgerkonzentration. Wird der p-n-Übergang kontaktiert, so handelt es sich um einen Emitter; im unkontaktierten Fall spricht man von einer so genannten „*floating junction*“. Alternativ dazu kann das elektrische Feld durch Aufbringen einer *dielektrischen Schicht* mit darin *eingebauten festen Ladungen* erzeugt werden. Solche Ladungen sind in verschiedenem Maße sowohl in thermisch gewachsenem SiO<sub>2</sub> als auch in PECVD-SiN<sub>x</sub> vorhanden und tragen zu einem Teil zu deren Passivierungswirkung bei.

Die Wirkung von thermischem SiO<sub>2</sub> und PECVD-SiN<sub>x</sub> auf dem n<sup>+</sup>-dotierten Emitter von p-Typ Solarzellen wurde bereits in zahlreichen Arbeiten behandelt (z.B. [Aberle99]). Der Fokus der vorliegenden Arbeit liegt auf der Anwendung dieser Passivierungsschichten auf n-Typ Solarzellen und damit auf der Passivierung von p<sup>+</sup>-dotierten Si-Oberflächen für die Emitterpassivierung solcher Zellen. Zur Untersuchung der Oberflächenpassivierungsqualität wurden für die in dieser Arbeit untersuchten Passivierungsschichten Proben nach dem in Abb. 3.7 gezeigten Schema hergestellt (siehe [Cuevas97a]). An diesen Proben wurden Quasi Steady-State PhotoConductance (QSSPC)-Messungen [Sinton96] durchgeführt um jeweils den Emittersättigungsstrom  $J_{0e}$  und das implizite  $V_{oc}$  als Maß für die Qualität der Kombination aus dem jeweiligen Emitter mit der entsprechenden Oberflächenpassivierung zu bestimmen<sup>26</sup> [Cuevas97a]. Da für den Fall eines mit SiO<sub>2</sub> und PECVD-SiN<sub>x</sub> passivierten n<sup>+</sup>-Emitters auf p-Typ-Si von anderen Autoren bereits zahlreiche Messwerte veröffentlicht

---

<sup>26</sup> Details zum Aufbau der QSSPC-Messapparatur und zur Auswertung der Rohdaten finden sich z.B. in [Petres05].

wurden (z.B. [Kerr02], [Moschner98], [Schmidt01]), dienten entsprechende QSSPC-Proben in der vorliegenden Arbeit als Referenzen um den Diffusions- und Passivierungsprozess zu kontrollieren.

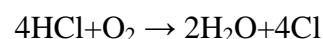
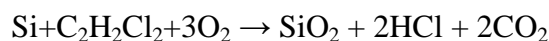


**Abb. 3.7:** Schematische Darstellung der für die QSSPC-Messungen hergestellten Proben. Wichtig ist vor allem ein ausreichend hohes  $\tau_{\text{volumen}}$  des Substrats und die beidseitig identische Diffusion und Passivierung. Als Substrate wurden hier 5  $\Omega\text{cm}$  n-Typ Cz Si mit  $\tau_{\text{volumen}} = 450 \mu\text{s}$  und 5  $\Omega\text{cm}$  p-Typ FZ Si mit  $\tau_{\text{volumen}} = 500 \mu\text{s}$  verwendet.

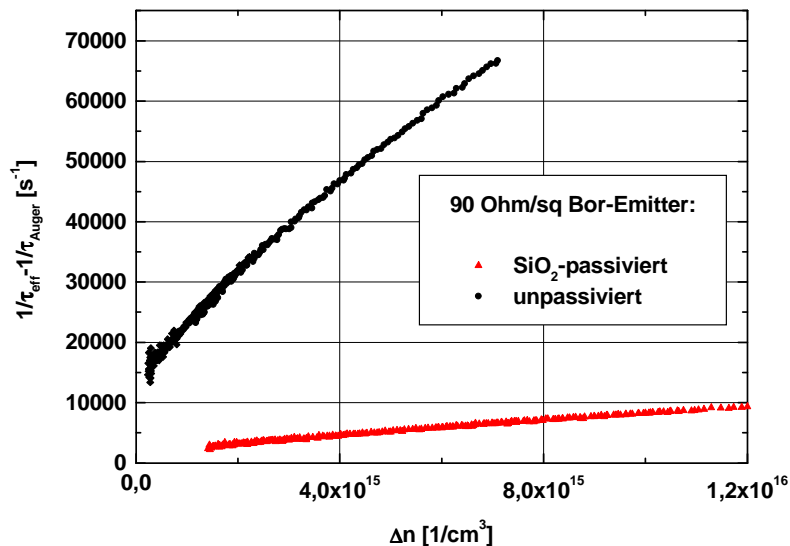
### 3.1.2.2 Thermisches Siliziumoxid ( $\text{SiO}_2$ )

Direkt vor dem Oxidationsprozess wird eine mehrstündige Rohrreinigung mit TLC (Trans 1,2-Dichlorethylen) bei Temperaturen um  $1100^\circ\text{C}$  durchgeführt. Von den beidseitig mit Bor diffundierten Si-Wafern wurde vor dem Aufwachsen des passivierenden Oxids zunächst das Borglas (und die aufoxidierte BRL) durch Ätzen in 5%iger HF entfernt. Anschließend erfolgte eine Piranha-Reinigung mit anschließendem Dip in HF und deionisiertem (DI)- $\text{H}_2\text{O}$ . Eventuell verbleibende Wassertropfen wurden mit einer  $\text{N}_2$ -Pistole abgeblasen und die Wafer unmittelbar darauf in das Quarzboot des Oxidationsrohrs eingesetzt. Nachdem Probleme mit der Reproduzierbarkeit der Oxiddicke auftraten und auch teilweise sehr geringe effektive Lebensdauern an oxidpassivierten Proben gemessen wurden, wurde zur Prozessüberwachung bei jedem Oxidationsprozess jeweils ein polierter 30  $\Omega\text{cm}$  p-Typ-FZ Si-Wafer für Ellipsometrie- (zur Bestimmung der Oxidschichtdicke) und Lebensdauermessungen mitgeführt. Auf diese Weise können Kontaminationsprobleme oder andere Prozessinstabilitäten sofort festgestellt werden.

Das passivierende 15 nm dicke  $\text{SiO}_2$  wird bei  $850^\circ\text{C}$  während 40 Minuten unter Zusatz von TLC aufgewachsen. Dabei laufen folgende Reaktionen ab [Schumacher99]:



Das als Reaktionsprodukt aus dem TLC entstehende HCl reagiert mit eventuell auf der Waferoberfläche verbliebenen metallischen Verunreinigungen zu Metallchloriden, welche dann mit dem Gasstrom vom Wafer entfernt werden. Damit sorgt das TLC für eine zusätzliche Reinigung der Waferoberfläche und des Oxidationsrohrs. Außerdem erhöht sich durch die Zugabe von TLC die Wachstumsrate des thermischen SiO<sub>2</sub> – vergleichbar mit der so genannten „nassen“ Oxidation, bei der Wasserdampf beigemischt wird. Um die Passivierungswirkung von SiO<sub>2</sub> überhaupt erst zu aktivieren ist ein nachträglicher Temperschnitt bei  $T \approx 400^\circ\text{C}$  unter Formiergas- (Ar/H<sub>2</sub>)-Atmosphäre erforderlich (so genannter FormingGas Anneal – FGA). Dabei wird atomarer Wasserstoff gebildet, der offene Bindungen an der Si-SiO<sub>2</sub>-Grenzfläche absättigt und somit die ORG verringert [Aberle99] (siehe folgender Abschnitt).



**Abb. 3.8:** Ergebnisse der QSSPC-Messung an 90 Ω/sq Bor-Emitter mit und ohne SiO<sub>2</sub>-Passivierung. Die SiO<sub>2</sub>-passivierte Probe wurde vor der Messung mit einem FGA bei 380°C während 30 Minuten behandelt.

Die in Abb. 3.8 verwendete Darstellung der QSSPC-Messergebnisse erlaubt die Bestimmung des Emittersättigungsstroms  $J_{0e}$  aus den Messwerten für Hochinjektion ( $\Delta n \gg N_D$ ) nach der so genannten Steigungsmethode [Kane85]. Dabei wurden die in Tab. 3.2 aufgeführten Werte für  $J_{0e}$  ermittelt.

Passivierungsschicht	$J_{0e}$ [fA/cm <sup>2</sup> ]	impl. $V_{oc}$ [mV]
ohne	1000	596
SiO <sub>2</sub> (nach FGA)	80	650

**Tab. 3.2:** Aus der QSSPC-Messung in Abb. 3.8 berechnete Werte für  $J_{0e}$  und das implizite  $V_{oc}$  eines 90 Ω/sq Bor-Emitters mit und ohne Passivierung.

Mit den aus der Messung bestimmten Werten für  $J_{0e}$  kann das so genannte implizite  $V_{oc}$ <sup>27</sup> bestimmt werden:

$$\text{impl. } V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \left( \frac{\Delta n_{RL} \cdot N_A}{n_i^2} \right) \quad [\text{Bowden02}] \quad (3-5)$$

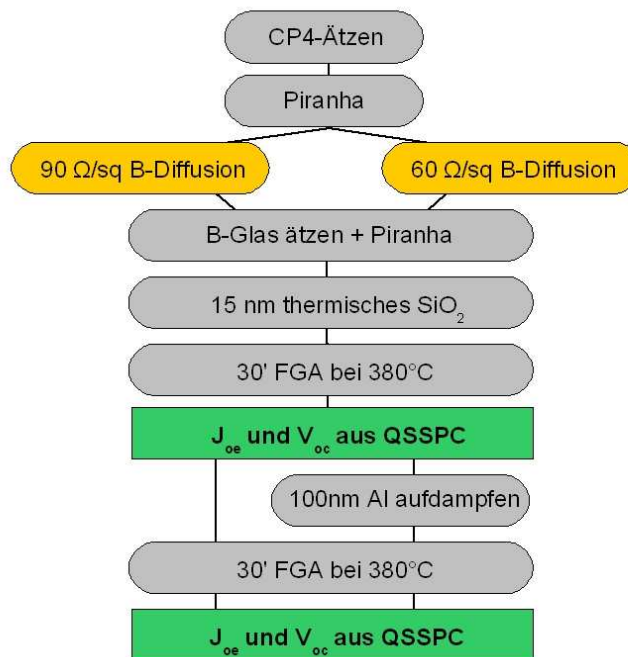
wobei  $\Delta n_{RL}$  die Ladungsträgerdichte am Rand der Raumladungszone ist. Mit Hilfe der QSSPC-Methode wird die durchschnittliche Überschussladungsträgerdichte  $\Delta n_{av}$  bestimmt. Unter der Bedingung, dass die Rekombinationsrate an den Probenoberflächen und im Volumen nicht zu hoch<sup>28</sup> ist, gilt jedoch  $\Delta n_{RL} = \Delta n_{av}$ .

### 3.1.2.2.1 FGA und Alneal-Behandlung von oxidpassivierten Bor-Emittern

Die Si-SiO<sub>2</sub>-Grenzfläche stellt eine Diskontinuität im Kristallgitter dar, was bedeutet, dass dort eine hohe Dichte von offenen Siliziumbindungen – und damit von erlaubten Zuständen innerhalb der Bandlücke – vorliegt. Um diese offenen Bindungen abzusättigen und damit die Rekombinationsrate an der Si-SiO<sub>2</sub>-Grenzfläche zu reduzieren, wird üblicherweise eine Temperaturbehandlung unter Ar/H<sub>2</sub> bei ca. 400°C durchgeführt – ein so genannter Forming-Anneal [Aberle99] – FGA genannt. Eine noch effektivere Möglichkeit besteht darin, vor dem FGA eine dünne Schicht (mindestens 100 nm) Al auf das SiO<sub>2</sub> aufzudampfen (Aluminium-Anneal oder „Alneal“ [Zhao94]) oder es mit PECVD-SiN<sub>x</sub> zu beschichten und bei höheren Temperaturen zu feuern. Alle genannten Methoden basieren letztendlich darauf, dass atomarer Wasserstoff an die Si-SiO<sub>2</sub> Grenzfläche diffundiert und dort die offenen Bindungen absättigt. Insbesondere für die phosphordotierten Emittter von p-Typ Solarzellen wird von einer deutlichen Verbesserung der Passivierungsqualität von thermischem SiO<sub>2</sub> durch einen Alneal berichtet [Kerr02], [Aberle99]. Hier soll der Effekt von FGA und Alneal an bordiffundierten p<sup>+</sup>np<sup>+</sup>-Proben überprüft werden. Dazu wurden n-Typ Cz und FZ-Si Wafer mit hohem  $\tau_{\text{Volumen}}$  nach dem Schema in Abb. 3.9 prozessiert. Aus den verschiedenen Wafertypen wurden p<sup>+</sup>np<sup>+</sup>-Proben mit zwei unterschiedlichen Bor-Dotierprofilen (60 und 110 Ω/sq) hergestellt. An allen Proben wurde ein 30minütiger FGA durchgeführt, an einem Teil anschließend ein 30minütiger Alneal und an den restlichen Proben ein zweiter 30minütiger FGA. Bei den Proben S1, S60, S2 und S110 handelt es sich um n-Typ Cz-Si Wafer mit  $\rho \approx 1,5 \Omega\text{cm}$  (Hersteller: SiMat). Für die Proben T60 und T110 wurde n-Typ FZ-Si Material mit  $\rho \approx 2,7 \Omega\text{cm}$  (Hersteller: Topsil) verwendet.

<sup>27</sup> Das implizite  $V_{oc}$  entspricht im Idealfall (sehr gut passivierte Zellrückseite, hohes  $\tau_{\text{Volumen}}$ , keine Verluste durch  $R_{\text{shunt}}$ ) dem  $V_{oc}$  einer mit der untersuchten Kombination aus Emitter und Passivierungsschicht hergestellten Solarzelle (z.B. [Cuevas97a]).

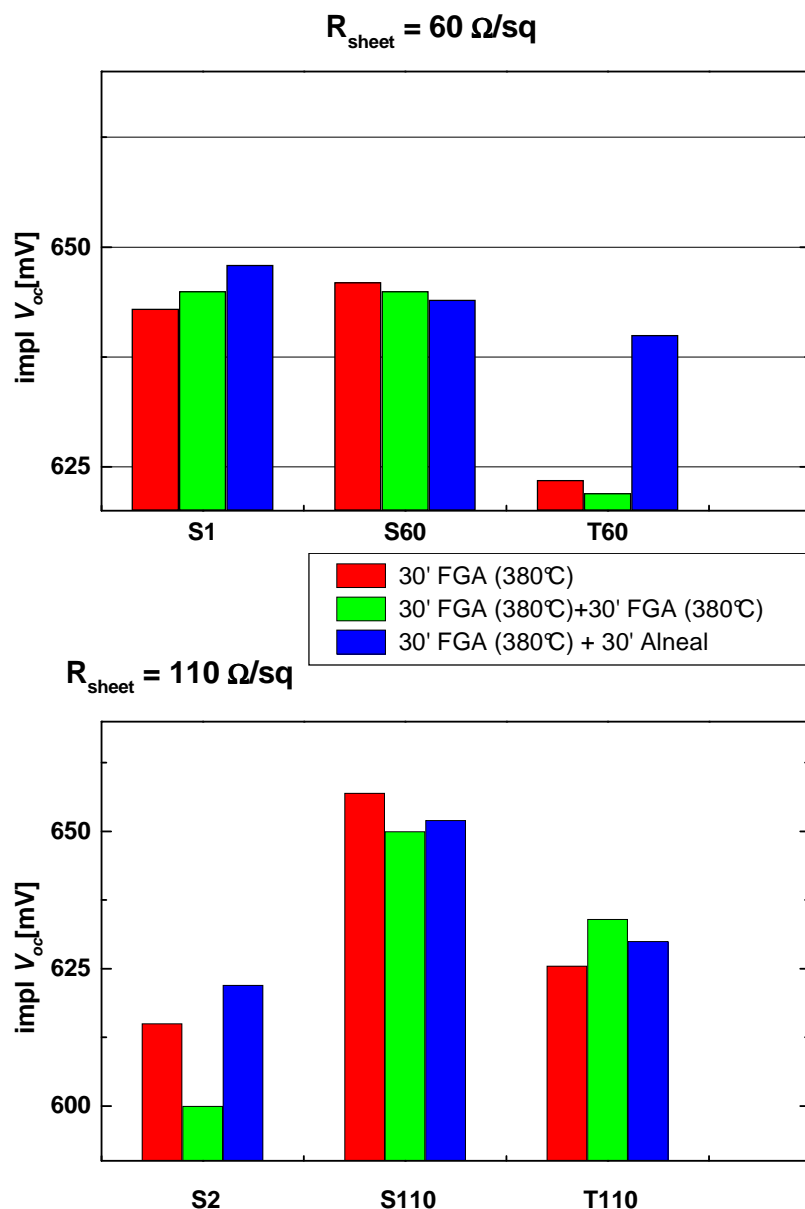
<sup>28</sup> Also für Proben mit beidseitig diffundiertem Emitter („floating junction“) und/oder Oberflächenpassivierungsschicht, wie sie in Abb. 3.7 dargestellt sind und in der vorliegenden Arbeit verwendet wurden.



**Abb. 3.9:** Prozessschema zur Passivierung eines 60 und 90  $\Omega/\text{sq}$   $\text{BBr}_3$ -Emitters mit  $\text{SiO}_2$  bei FGA und Alneal.

Die Ergebnisse in Abb. 3.10 zeigen für keine der Probenkategorien einen klaren Trend bezüglich einer weiteren Verbesserung der Passivierungsqualität durch einen zusätzlichen FGA oder einen Alneal. Zur Kontrolle der Oxidqualität wurde ein 30  $\Omega\text{cm}$  p-Typ FZ-Si Wafer im Prozess mitgeführt. An ihm wurde jedoch keine Bor-Diffusion durchgeführt. Das an dem p-Typ Wafer mit QSSPC gemessene  $\tau_{\text{eff}}$  erhöhte sich von 210  $\mu\text{s}$  nach 30 Minuten FGA auf 280  $\mu\text{s}$  nach weiteren 30 Minuten FGA. Ein 30minütiger FGA mit anschließendem 30minütigem Alneal resultierte sogar in einem  $\tau_{\text{eff}}$  von 1380  $\mu\text{s}$ .

Die in [Kerr02] vorgestellten Experimente zeigen für  $n^+pn^+$ -Proben eine Erhöhung des impliziten  $V_{oc}$  und dementsprechend eine Verringerung des  $J_{0e}$  sowohl durch FGA als auch durch Alneal. Im Gegensatz dazu wurde – so wie bei den hier vorliegenden Messungen – für  $p^+np^+$ -Proben auch bei [Kerr02] keine Verbesserung der Passivierungsqualität durch Alneal festgestellt. In [Zhao02] wird zwar berichtet, dass die n-Typ Solarzellen mit frontseitigem, oxidpassivierten Bor-Emitter und einem Rekordwirkungsgrad von 21,9% (auf n-Typ FZ-Si) mit einem Alneal behandelt wurden, jedoch werden keine Vergleichswerte von nur mit FGA behandelten Proben aufgeführt. Weitere Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit zur Wasserstoff-Behandlung von oxidpassivierten Bor-Emittern werden in Abschnitt 4.3.7 anhand der MIRHP-Passivierung von n-Typ BSF-Solarzellen vorgestellt.



**Abb. 3.10:** Ergebnis der QSSPC-Messungen an den beidseitig bordiffundierten und oxidpassivierten QSSPC-Proben bei einer Bor-Diffusion mit 60  $\Omega/\text{sq}$  Schichtwiderstand (oben) und 110  $\Omega/\text{sq}$  (unten) nach verschiedenen Temperschritten.

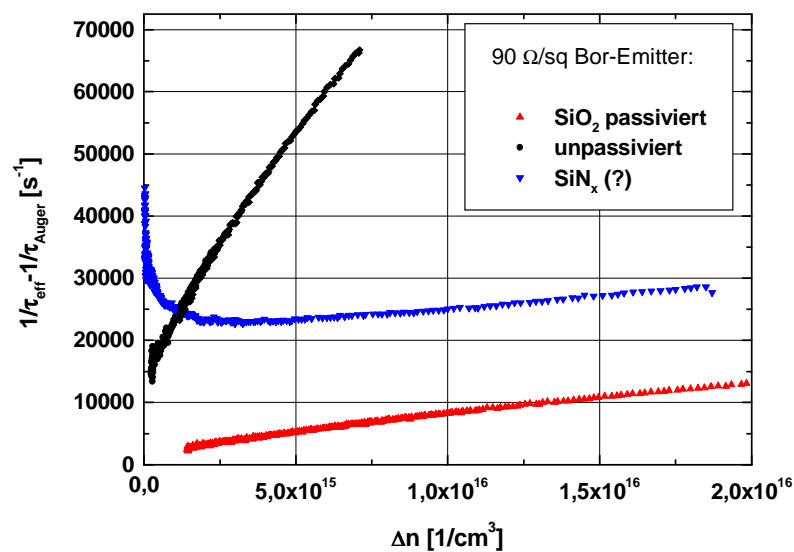
### 3.1.2.3 PECVD-Siliziumnitrid ( $\text{SiN}_x$ )

Mit einer thermisch aufgewachsenen  $\text{SiO}_2$ -Schicht lässt sich zwar die beste Passivierungswirkung erzielen, bei industriell hergestellten p-Typ Si-Solarzellen kommt zu diesem Zweck jedoch mit Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition (PECVD) abgeschiedenes Siliziumnitrid ( $\text{SiN}_x$ ) zum Einsatz. Es bietet gegenüber thermischem  $\text{SiO}_2$  die folgenden Vorteile:

- Eine niedrigere Prozesstemperatur von ca. 400°C ist ausreichend. Deshalb tritt dabei keine Degradation der  $\tau_{\text{Volumen}}$  von mc-Si auf und es wird Energie eingespart.

- Es ist keine aufwändige Vorreinigung der Wafer notwendig.
- PECVD-SiN<sub>x</sub> enthält Wasserstoff und sorgt so beim Feuern der siebgedruckten Kontakte zusätzlich für eine Passivierung von Defekten im Si-Volumen, was besonders für mc-Si von Bedeutung ist.

So liegt es nahe, in Hinblick auf eine zukünftige industrielle Produktion von mc n-Typ Si Solarzellen die Passivierungswirkung dieses bei niedrigen Temperaturen abgeschiedenen Dielektrikums zu untersuchen<sup>29</sup>. Dazu wurden n-Typ Si-Proben mit beidseitigem BBr<sub>3</sub>-diffundiertem Bor-Emitter mit PECVD-SiN<sub>x</sub> (Direkt-Plasma, 40 kHz Anregungsfrequenz) beschichtet und QSSPC-Messungen durchgeführt.

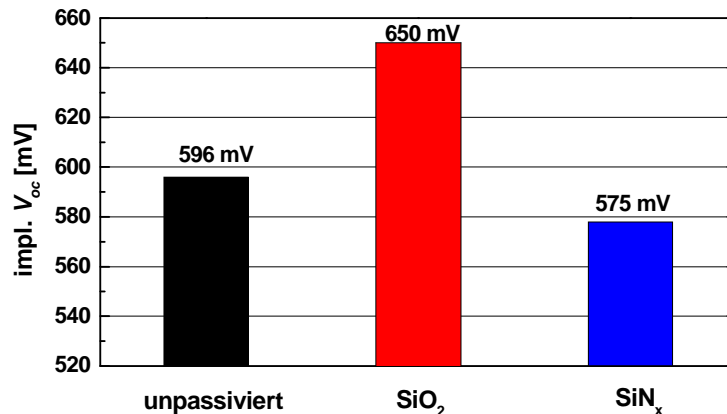


**Abb. 3.11:** QSSPC-Messung an mit PECVD-SiN<sub>x</sub> passivierten p<sup>+</sup>np<sup>+</sup>-Proben: Der aus der Steigungsmethode bestimmte Wert für  $J_{0e}$  wäre kleiner oder gleich wie bei der mit SiO<sub>2</sub> passivierten Probe.

In Abb. 3.11 zeigt sich, dass für SiN<sub>x</sub>  $J_{0e}$  (also die Steigung der dargestellten Kurve) stark von  $\Delta n$  abhängt, was dazu führt, dass  $J_{0e}$  nicht – wie es normalerweise und hier für die unpassivierten und die SiO<sub>2</sub>-passivierten Probe der Fall ist – unabhängig vom Injektionsniveau zu bestimmen ist. Aus der Steigungsmethode im Hochinjektionsbereich würde sich für SiN<sub>x</sub> ein niedrigeres  $J_{0e}$  als für die SiO<sub>2</sub>-passivierten Proben ergeben. Im Widerspruch dazu steht jedoch die hier gemessene niedrigere  $\tau_{eff}$  und die Abnahme des  $V_{oc}$  fertig gestellter n-Typ Solarzellen, deren Bor-Emitter mit SiN<sub>x</sub> beschichtet wurde (siehe Abschnitt 4.2). Von dem Problem, das  $J_{0e}$  aus der Steigungsmethode an mit SiN<sub>x</sub> passivierten p<sup>+</sup>-Si-Oberflächen zu bestimmen, wird auch in [Kerr02] berichtet und als Konsequenz das implizite  $V_{oc}$  (bei

<sup>29</sup> Bevor die hier vorgestellte Studie durchgeführt wurde, wurden der Effekt von PECVD-SiN<sub>x</sub> auf n-Typ Solarzellen untersucht (siehe 4.2).

Beleuchtung mit 1 Sonne) als alternatives Kriterium für die Passivierungsqualität verwendet. Dort und in [Fischer03] wird eine depassivierende Wirkung des  $\text{SiN}_x$  auf  $\text{p}^+$ -Si festgestellt. Diese Beobachtungen werden durch die Auswertung der hier durchgeführten Messungen bestätigt (Abb. 3.12).



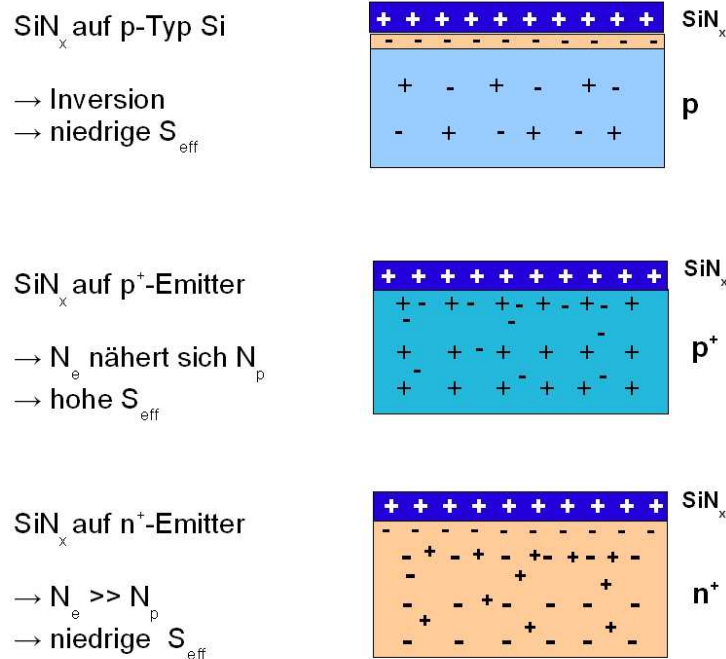
**Abb. 3.12:** Vergleich der erzielten Oberflächenpassivierungen anhand des impliziten  $V_{oc}$ .

[Martín03] berichtet von einer hohen Dichte der festen positiven Ladungen in dem von ihm verwendeten PECVD- $\text{SiN}_x$  – sie liegt mit 1 bis  $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  etwa eine Größenordnung höher als beim  $\text{SiO}_2$  ( $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ). Die in [Martín03] untersuchten  $\text{SiN}_x$ -Schichten wurden ebenso wie die in der vorliegenden Arbeit abgeschiedenen Schichten mit einem Direktplasma Niederfrequenz PECVD-Reaktor hergestellt. Eine Ursache für den depassivierenden Effekt des  $\text{SiN}_x$  könnten also diese festen positiven Ladungen sein. Ein Indiz dafür, dass die Depassivierung von einem Feldeffekt herrühren könnte, ist auch die starke Injektionsabhängigkeit der Kurve für  $\text{SiN}_x$  in Abb. 3.11 [Glunz05]. Zur Veranschaulichung, wie die Wirkungsweise der festen positiven Ladungen auf verschiedenen Substratdotierungen aussehen könnte dient Abb. 3.13. Der dort beschriebene Mechanismus zur Passivierung bzw. Depassivierung beruht darauf, dass ein Überschussladungsträger (Minoritätsträger) einen entgegengesetzt geladenen Partner (Majoritätsträger) benötigt, um rekombinieren zu können. Wird also das Angebot an Rekombinationspartnern an der Oberfläche verringert, so sinkt die ORG, wird es erhöht, steigt entsprechend die ORG.

Inzwischen wurde in [Chen06] von einer sehr guten Passivierungswirkung<sup>30</sup> eines mit Remote-Plasma hergestellten PECVD- $\text{SiN}_x$  nach längerem FGA berichtet. Über die Existenz von festen positiven Ladungen und deren Dichte in dem so hergestellten und behandelten  $\text{SiN}_x$  ist noch nichts bekannt. Es ist denkbar, dass bei diesem Prozess die positive Ladungsdichte deutlich reduziert wird – entweder durch die Verwendung des Remote-Plasmas oder durch den nachträglichen FGA. Die Messung der Passivierungswirkung auf  $\text{p}^+$ -dotiertem

<sup>30</sup> Impl.  $V_{oc} = 650 \text{ mV}$  auf einem  $100 \text{ } \Omega/\text{sq}$  Bor-Emitter nach 90minütigem FGA des abgeschiedenen  $\text{SiN}_x$ .

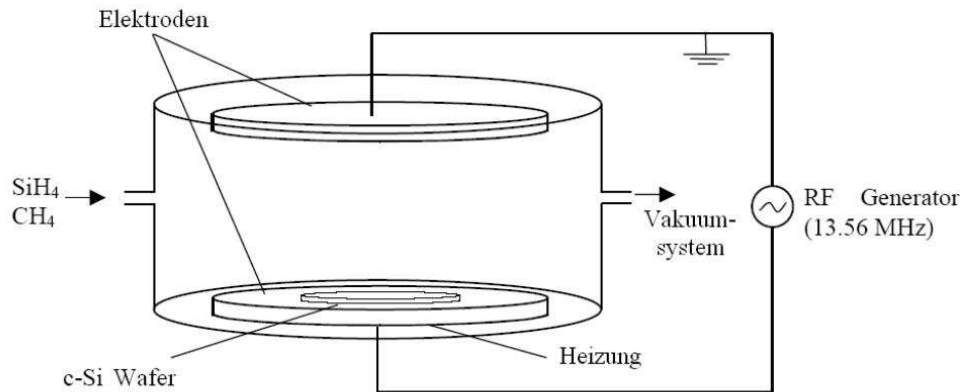
Si von  $\text{SiN}_x$ -Beschichtungen, die mit verschiedenen PECVD-Reaktortypen und unter verschiedenen Prozessbedingungen hergestellt wurden ist Gegenstand aktueller Untersuchungen.



**Abb. 3.13:** Veranschaulichung der Erhöhung der Oberflächenrekombination durch ein PECVD- $\text{SiN}_x$  mit hoher Dichte von festen positiven Ladungen auf  $p^+$ -Si.  $N_e$  und  $N_p$  bezeichnen die Oberflächenkonzentrationen der Elektronen und Löcher.

### 3.1.2.4 PECVD-Siliziumcarbid ( $\text{SiC}_x$ )

Als Alternative zu PECVD- $\text{SiN}_x$  wurde Siliziumcarbid ( $\text{SiC}_x$ ) zur Niedrigtemperaturpassivierung von  $p^+$ -dotierten Si-Oberflächen untersucht.  $\text{SiC}_x$  lässt sich ebenfalls mit PECVD (mit denselben Reaktoren wie für  $\text{SiN}_x$ ) bei Temperaturen unter  $400^\circ\text{C}$  erzeugen. In [Martín03] wird von sehr niedrigen ORG von  $\text{SiC}_x$ -beschichteten p-Si-Oberflächen (also p-Typ Si Substrate ohne Diffusion) berichtet, außerdem ergaben Messungen [Martín03], dass die Dichte der festen positiven Ladungen mit ca.  $1 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  ähnlich niedrig ist, wie die von  $\text{SiO}_2$ . Das legt die Vermutung nahe, dass hier ein depassivierender Feldeffekt wie beim PECVD- $\text{SiN}_x$  nicht auftritt oder zumindest geringer sein sollte. Die im Folgenden beschriebenen Experimente wurden im Rahmen einer vom Autor betreuten Diplomarbeit [Petres05] durchgeführt. Die Ergebnisse werden dort ausführlich besprochen, deshalb sollen hier nur die wichtigsten Resultate wiedergegeben werden.



**Abb. 3.14:** Schematischer Aufbau des Plasmalab DP-80 PECVD-Reaktors [Martín03].

Es wurden SiC<sub>x</sub>-Schichten mit zwei verschiedenen Zusammensetzungen (Tab. 3.3) verwendet.

Schicht-bezeichnung	SiH <sub>4</sub> -Fluss (sccm)	CH <sub>4</sub> -Fluss (sccm)	PH <sub>3</sub> -Fluss (sccm)	RF-Leistungsdichte (mW/cm <sup>2</sup> )	Temperatur (°C)
“Si-reich”	28,0	26,0	-	30	250-400
“C-reich”	2,6	30,0	-	60	300

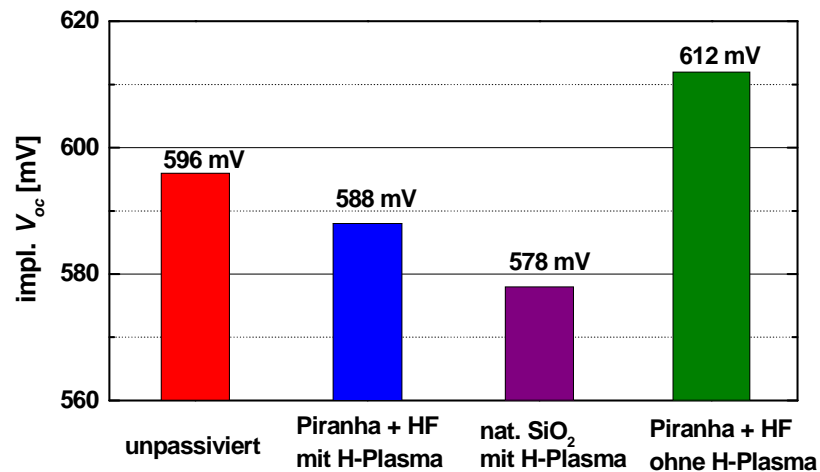
**Tab. 3.3:** Abscheideparameter der verschiedenen SiC<sub>x</sub>-Schichten [Petres05].

Das experimentelle Vorgehen zur Untersuchung der Passivierungseigenschaften von PECVD-SiC<sub>x</sub> ist identisch mit dem oben für SiO<sub>2</sub> und PECVD-SiN<sub>x</sub> beschriebenen. Hier wurden zwei Probenkategorien verwendet: zum einen mit beidseitigem 90 Ω/sq BBr<sub>3</sub>-Emitter und zum anderen mit einem beidseitigen 100 Ω/sq BBr<sub>3</sub>-diffundierten Emitter auf n-Typ Cz-Si (5 Ωcm). QSSPC-Messungen an den unpassivierten Proben ergaben folgende Werte für das implizite V<sub>oc</sub> (jeweils gemittelt über 5 Proben):

- 596 mV (± 3 mV) (90 Ω/sq)
- 595 mV (± 3 mV) (100 Ω/sq)

Die Auswirkung von verschiedenen Wafervorbehandlungen auf die Passivierungsqualität wurde getestet - mit dem Ergebnis, dass die so genannte Piranha-Reinigung die beste Alternative ist. Mit der RCA-Reinigung der Wafer vor der SiC<sub>x</sub>-Abscheidung sollte zwar eine noch höhere Reinheit der Waferoberfläche erreicht werden, jedoch war in den hier durchgeführten Experimenten keine Verbesserung der Passivierungsqualität des SiC<sub>x</sub> erkennbar. Als weitere Möglichkeit wurde getestet, die Waferoberfläche in der PECVD-

Anlage unmittelbar vor der  $\text{SiC}_x$ -Abscheidung mit einem H-Plasma (Dauer: 2 Minuten) zu reinigen. Dieses Experiment wurde sowohl mit als auch ohne vorherigen HF-Dip (zur Entfernung des nativen  $\text{SiO}_2$ ) durchgeführt, führte jedoch in beiden Fällen zu  $V_{oc}$ -Werten, die unter denen der unpassivierten Wafer lagen (Abb. 3.15). Ursache hierfür könnte ein durch das H-Plasma erzeugter Oberflächenschaden sein.



**Abb. 3.15:** Einfluss verschiedener Vorbehandlungen der Waferoberfläche vor  $\text{SiC}_x$ -Abscheidungen auf dessen Passivierungsqualität (40 nm Si-reiche Schicht bei 250°C auf 90  $\Omega/\text{sq}$ -Emitter) [Petres05].

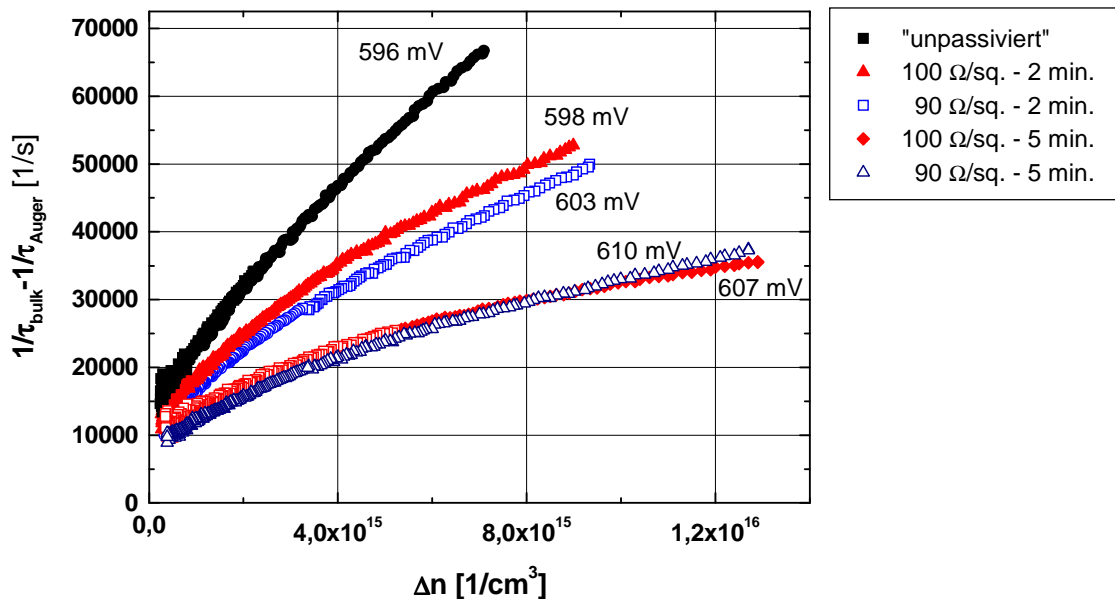
### 3.1.2.4.1 Passivierungsqualität verschiedener $\text{SiC}_x$ -Schichten

#### Si-reiches $\text{SiC}_x$

Für die Si-reiche Schicht wurde in einer ersten Versuchsreihe die Abscheidedauer und damit die Schichtdicke variiert. Anschließend wurden Beschichtungen bei verschiedenen Temperaturen aber gleicher Abscheidedauer durchgeführt. An diesen Proben wurde anhand des mit QSSPC bestimmten impliziten  $V_{oc}$  die Abhängigkeit der Passivierungswirkung des  $\text{SiC}_x$  von diesen beiden Parametern bestimmt. Die Schichtdicke lag nach 5 min Abscheidedauer zwischen 30 und 40 nm. Unter Annahme einer konstanten Abscheiderate ergibt sich also eine Schichtdicke von 12 bis 16 nm für eine Abscheidedauer von 2 Minuten. Sowohl für den 90  $\Omega/\text{sq}$  als auch für den 100  $\Omega/\text{sq}$  Emitter ist erst für die 30-40 nm Dicke (5 Minuten Abscheidedauer) eine sichtbare Erhöhung des impliziten  $V_{oc}$  festzustellen (Abb. 3.16).

Die Variation der Temperatur (250°C und 350°C) bei 5 Minuten Abscheidedauer ergab keine erkennbare Abhängigkeit der Passivierungswirkung des Si-reichen  $\text{SiC}_x$  in diesem Temperaturbereich. Für beide Temperaturen ergaben sich für das implizite  $V_{oc}$  Werte im Bereich von 610 mV (Abb. 3.17). Die Si-reiche  $\text{SiC}_x$ -Schicht bewirkt also eine gute Oberflächenpassivierung. Sie hat jedoch den Nachteil, dass sie für Licht mit Wellenlängen unterhalb von 550 nm eine nicht zu vernachlässigende Absorption zeigt, was ihre Verwendung

an der lichtzugewandten Seite der Solarzelle erschweren würde<sup>31</sup>. Eine Lösung dieses Problems bietet die Kombination dieser Si-reichen Schicht mit einer C-reichen Schicht.



**Abb. 3.16:** Abhängigkeit der Passivierungswirkung des Si-reichen  $\text{SiC}_x$  von der Schichtdicke bei einer Abscheidetemperatur von  $350^\circ\text{C}$  [Petres05].

Die C-reiche Schicht scheint zwar keinerlei Passivierungswirkung auf p zu haben [Martín03], es absorbiert jedoch nur Licht mit einer Wellenlänge unter 400 nm merklich. Sein Brechungsindex von 1,93 bis 1,97 [Petres05] macht es außerdem zu einer idealen ARC auf Si. Es bietet sich also an, die passivierende Wirkung des Si-reichen mit den günstigeren optischen Eigenschaften des C-reichen  $\text{SiC}_x$  zu kombinieren. Beide Schichten können in einer einzigen Abscheidung auf einer Probe übereinander abgeschieden werden, indem die Gasflüsse nach der gewünschten Abscheidedauer entsprechend geändert werden (siehe Tab. 3.3).

Abb. 3.17 zeigt das Ergebnis der QSSPC-Messungen an den verschiedenen  $\text{SiC}_x$ -beschichteten Proben im Vergleich. Bei den Si-reichen  $\text{SiC}_x$ -Schichten („ $250^\circ\text{C}$ “ und „ $350^\circ\text{C}$ “) betrug die Abscheidedauer jeweils 5 Minuten. Für die Herstellung des Stapels wird zunächst eine 2minütige Abscheidung von Si-reichem  $\text{SiC}_x$  bei  $350^\circ\text{C}$  durchgeführt, gefolgt von einer 5minütigen Abscheidung des stöchiometrischen C-reichen  $\text{SiC}_x$  als ARC.

<sup>31</sup> Für n-Typ Solarzellen mit rückseitigem Bor-Emitter (siehe z.B. [Froitzheim05] und [Zhao06]) auf Si-Substraten mit einem großem  $L_{\text{Diff}}/W$  ( $W$ : Waferdicke) wäre das Si-reiche  $\text{SiC}_x$  eine sehr gute Passivierungsschicht.

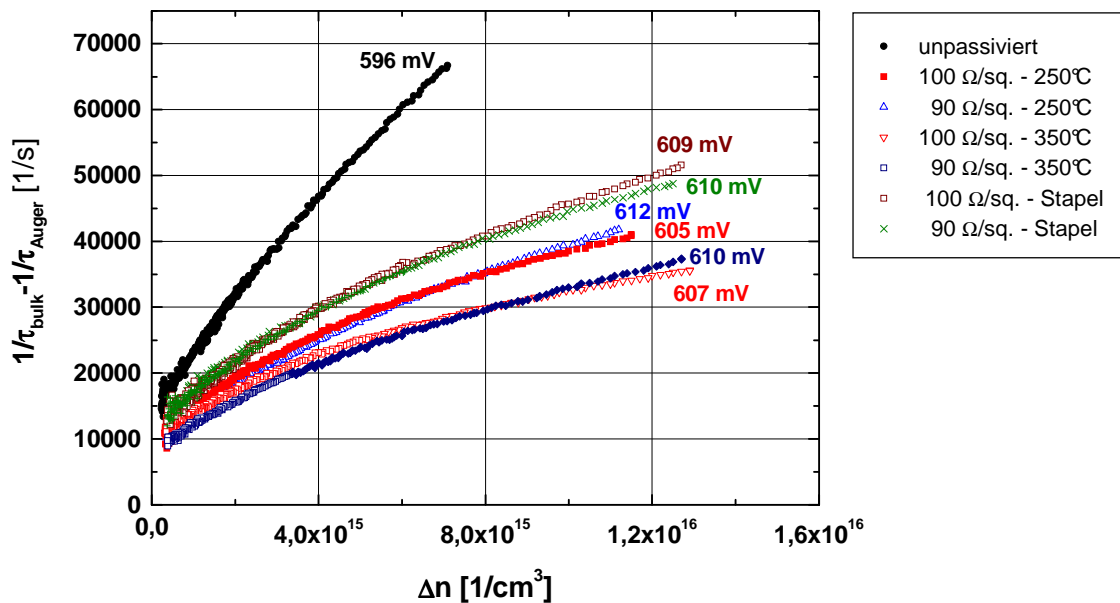


Abb. 3.17: QSSPC-Messungen an Proben mit verschiedenen  $\text{SiC}_x$ -Passivierungen [Petres05].

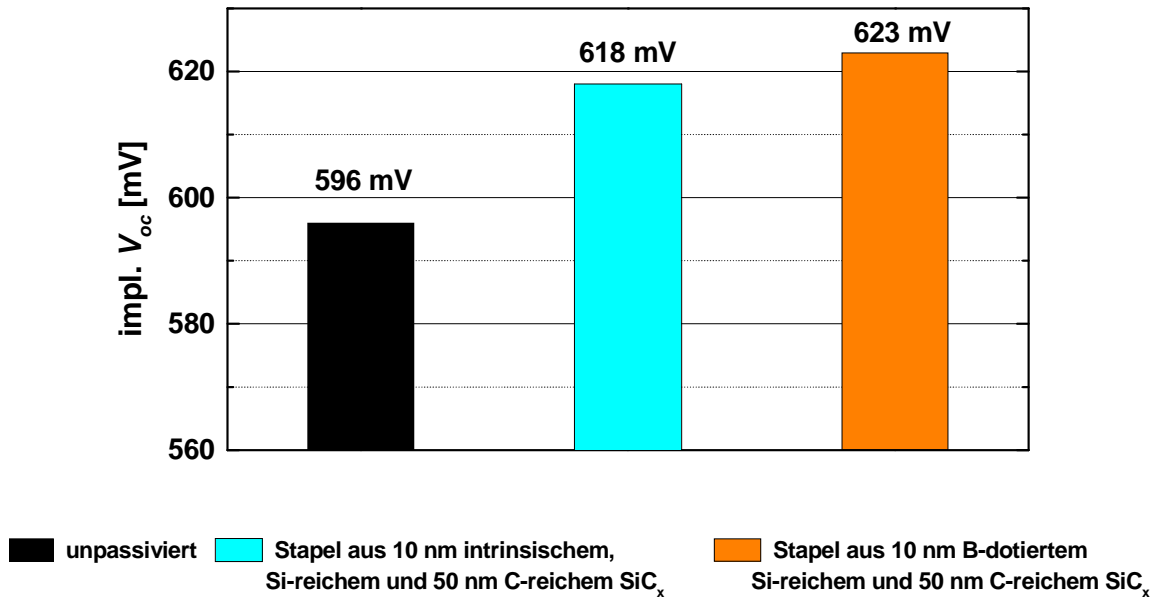
Mit der Kombination aus einer dünnen Si-reichen  $\text{SiC}_x$ -Schicht für die Passivierung und einer C-reichen  $\text{SiC}_x$ -Schicht für die ARC steht demnach eine Beschichtung für den Emitter einer  $p^+n$ -Solarzelle zur Verfügung, die prinzipiell dieselben Vorteile besitzt, wie PECVD- $\text{SiN}_x$  auf  $n^+p$ -Solarzellen:

- Abscheidung von passivierender Schicht und ARC in einem einzigen Prozessschritt.
- Niedrigtemperaturabscheidung unter  $400^\circ\text{C}$ .
- Es können dieselben PECVD-Reaktoren wie für  $\text{SiN}_x$  verwendet werden (statt Ammoniak wird für  $\text{SiC}_x$  Methan verwendet).

Ein weiterer Vorteil ist, dass aufgrund der identischen Technologie und des gleichen Gehalts an  $\text{H}_2$  in Methan und Ammoniak eine  $\text{SiC}_x$ -Schicht vermutlich ähnlich viel Wasserstoff enthält wie PECVD- $\text{SiN}_x$ . Man kann also beim Feuern der Siebdruckkontakte einer  $\text{SiC}_x$ -beschichteten Solarzelle ebenfalls eine wirkungsvolle Defektpassivierung durch H-Atome erwarten. Dies ist noch experimentell zu überprüfen.

Die Passivierungsqualität und damit das erreichbare  $V_{oc}$  zu erhöhen und in den Bereich zu bringen, der mit PECVD- $\text{SiN}_x$  auf  $n^+$  erreichbar ist, ist Gegenstand aktueller Untersuchungen. Abb. 3.18 zeigt eine Zusammenfassung der bisher mit den verschiedenen  $\text{SiC}_x$ -Schichten erreichten Passivierungswirkungen ([Petres05], [Petres06]). Die beste Oberflächenpassivierung von  $p^+$ -Silizium (hier ein  $90 \Omega/\text{sq}$ -Emitter) wurde erreicht, indem eine dünne bordotierte, Si-reiche  $\text{SiC}_x$ -Schicht direkt auf die Siliziumoberfläche aufgebracht wurde. Auf der dünnen Si-reichen Schicht befindet sich eine C-reiche  $\text{SiC}_x$ -Schicht, die vor allem zur Optimierung der optischen Eigenschaften dient. Der genaue Mechanismus, der hinter der

verbesserten Passivierung durch die bordotierte Schicht steht, ist noch nicht bekannt – vermutlich spielt ein Feldeffekt dabei eine Rolle.



**Abb. 3.18:** Übersicht über die SiC<sub>x</sub>-Schichten mit den besten Passivierungswirkungen auf einem 90 Ω/sq Bor-Emitter. Eine Bordotierung der dünnen Si-reichen SiC<sub>x</sub>-Schicht wirkt sich besonders günstig auf die Passivierungswirkung des Schichtsystems aus.

### 3.1.3 Kontaktierung des p<sup>+</sup>-Emitters

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde in den ersten Versuchen, n-Typ Solarzellen herzustellen, der bordotierte Emitter mit aufgedampftem Al kontaktiert. Auf das Al wurden nacheinander 50 nm Ti, 50 nm Pd und 100 nm Ag aufgedampft. Anschließend wurden die Kontaktfinger mittels Ag-Galvanik um ca. 7 μm verstärkt. Dabei wurden Zellen mit Füllfaktoren von über 79% hergestellt. Problematisch war dabei jedoch die geringe Haftung des Al auf der Si-Oberfläche, die dazu führte, dass sich die Fingerkontakte auf der Zellvorderseite teilweise während oder nach dem Solarzellenprozess ablösten. Deshalb wurde in den folgenden Experimenten kein Al verwendet, sondern das Ti/Pd/Ag-Schichtsystem direkt aufgebracht. Die p<sup>+</sup>-dotierte Si-Oberfläche wurde also mit Ti kontaktiert. Auch mit den so hergestellten Solarzellen wurden Füllfaktoren von über 79% erzielt. Zusätzlich zeigte sich, dass Ti im Gegensatz zu Al sehr gut auf der Si-Oberfläche haftet, was für die Ausbeute beim Solarzellenprozess und für die Haltbarkeit der Solarzellen einen großen Vorteil bedeutet. Die mit Al und Ti realisierten Füllfaktoren zeigen, dass der Kontaktwiderstand beider Metalle zu p<sup>+</sup>-Si mit einer Dotierung von ca.  $4 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  niedrig genug ist. Da aber die

Haftungseigenschaften von Ti sehr viel besser sind, wurde für alle weiteren Experimente sowohl für die Kontaktierung des p<sup>+</sup>-Emitters als auch des n<sup>+</sup>-dotierten BSF Ti verwendet<sup>32</sup>.

## 3.2 Zellrückseite

### 3.2.1 Phosphor Back-Surface-Field

Bei Solarzellen auf p-Typ Si-Substraten wird durch Einlegieren des Al-Rückkontakts eine p<sup>+</sup>-Dotierung erzeugt und damit die Konzentration der Majoritätsladungsträger an der Rückseite stark gesenkt, womit wiederum die Rekombination an dieser Stelle verringert wird. Bei Verwendung von n-Typ Si-Substraten muss zu diesem Zweck eine n<sup>+</sup>-Dotierung erzeugt werden. Eine Möglichkeit, dies ebenfalls durch Einlegieren eines Metalls zu erreichen ist nicht bekannt. Deshalb bietet es sich an, für die n<sup>+</sup>-Dotierung des BSF dieselbe Technologie zu verwenden, wie für den n<sup>+</sup>-Emitter der industriell hergestellten p-Typ Si Solarzellen: die Diffusion von Phosphor mit POCl<sub>3</sub> in einem „open-tube“-Ofen. Dies hat zum einen den Vorteil, dass die Prozesstechnologie in Forschungslabors und Produktionslinien zur Verfügung steht, zum anderen hat die Phosphor-Diffusion auch bei n-Typ Si-Substraten eine starke Getterwirkung (siehe Kapitel 1.3), die für eine Verbesserung der Ladungsträgerlebensdauer und damit des Zellwirkungsgrades sorgt. Hier wurden zunächst zwei bereits bestehende Diffusionsprogramme zur Erzeugung des Phosphor-BSF getestet:

- 50 Ω/sq bei ca. 850°C (wird auch für den Emitter von siebgedruckten p-Typ-Zellen verwendet)
- 10 Ω/sq bei ca. 950°C (z.B. als tiefe Diffusion für die Gräben einer Burried-Contact-Solarzelle)

Die PC1D-Simulationen in Kapitel 2.3 haben gezeigt, dass das 10 Ω/sq-Profil als BSF besser geeignet wäre als das mit einem Schichtwiderstand von 50 Ω/sq. Lebensdaueruntersuchungen an benachbarten mc n-Typ Si Wafern vor und nach der 10 Ω/sq Diffusion bei ca. 950°C haben jedoch eine deutliche Degradation der Ladungsträgerlebensdauer ergeben (Abb. 3.22). Deshalb wurden die ersten Solarzellenprozesse zunächst mit einer 50 Ω/sq BSF-Diffusion durchgeführt (siehe Kapitel 4). Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde dann die BSF-Diffusion optimiert, indem eine Diffusion bei 900°C mit verlängerter Dauer durchgeführt wurde. Dies ergab einen Schichtwiderstand von ca. 20 Ω/sq (ECV-Profil: siehe Abb. 3.19) und ebenso wie bei der 50 Ω/sq-Diffusion eine deutliche Erhöhung der  $\tau_{\text{Volumen}}$  durch Gettern von Verunreinigungen im Si-Wafer. Eine weitere Möglichkeit, Rekombination an der Rückseite zu reduzieren, ist der Einsatz einer lokalen Rückseitenkontaktierung in Verbindung mit einer Oberflächenpassivierung auf der Rückseite. Zu diesem Zweck wurden im Rahmen der

---

<sup>32</sup> Der mit Phosphor dotierte Emitter von p-Typ Si Laborsolarzellen wird üblicherweise ebenfalls mit Ti kontaktiert.

vorliegenden Arbeit PERC- und PERT-Zellen<sup>33</sup> ([Blakers89] und [Zhao99]) hergestellt. Die Ergebnisse werden in Kapitel 5 vorgestellt.

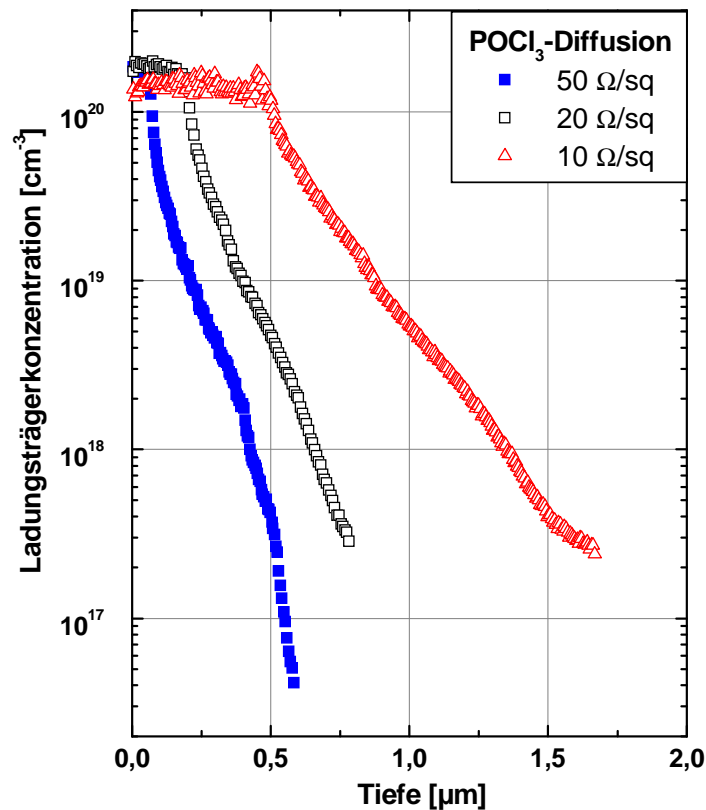


Abb. 3.19: Profile der Ladungsträgerkonzentration nach verschiedenen P-Diffusionen im Vergleich

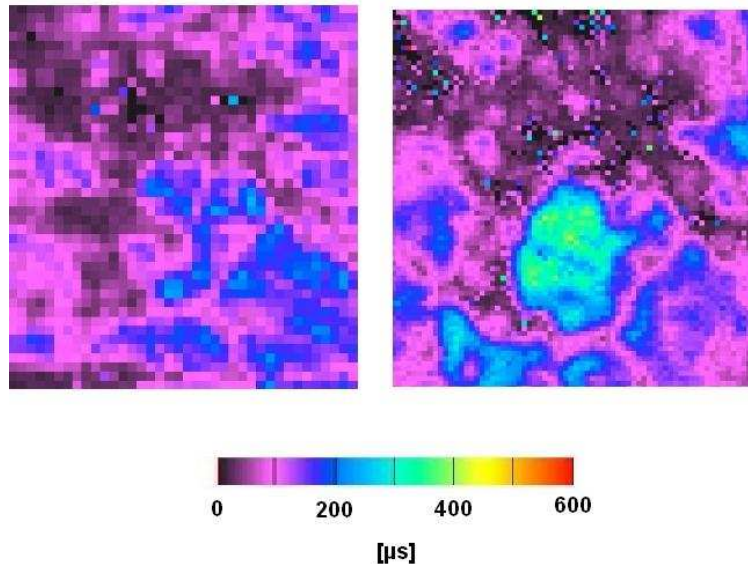
### 3.3 Einfluss der Solarzellenprozessschritte auf $\tau_{Volumen}$ von mc n-Typ Si

#### 3.3.1 Auswirkungen der BBr<sub>3</sub>-Diffusion

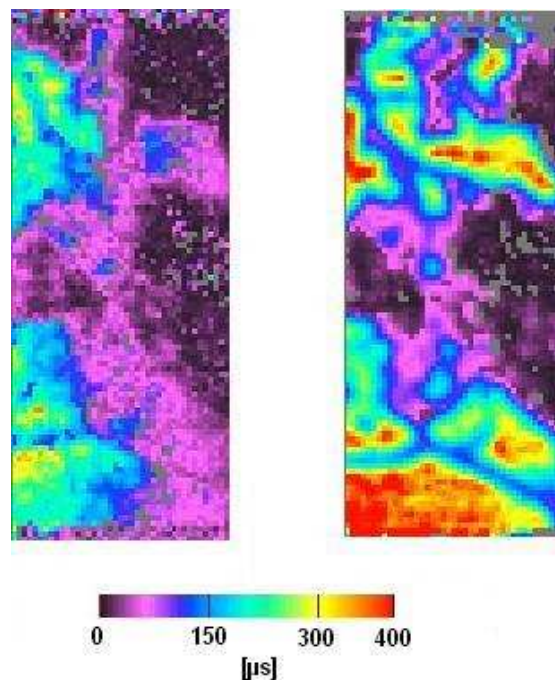
Über die Auswirkung von BBr<sub>3</sub>-Diffusionen auf das  $\tau_{Volumen}$  von mc *p*-Typ Si gibt es in der Literatur unterschiedliche Aussagen. So wird z.B. in [Stocks97] von einer Degradation von mc *p*-Typ Si und in [Koyanagi01] von einer Verbesserung des  $\tau_{Volumen}$  berichtet. Über den Einfluss von BBr<sub>3</sub>-Diffusionen auf mc *n*-Typ Si existieren noch keine derartigen Untersuchungen. Deshalb wurden hier an benachbarten Wafern eines mit Sb dotierten mc *n*-Typ Si-Blocks  $\mu$ W-PCD-Lebensdauermessungen vor und nach verschiedenen BBr<sub>3</sub>-Diffusionen durchgeführt. Bei einer Diffusionstemperatur von 950°C ergibt sich eine leichte Erhöhung des  $\tau_{Volumen}$  (Abb. 3.20). Die  $\mu$ W-PCD-Messungen vor und nach dem Diffusionsprozess bei 900°C mit BRL-Oxidation zeigen eine deutliche Erhöhung des  $\tau_{Volumen}$ :

<sup>33</sup> PERC: Passivated Emitter and Rear Contacts – PERT: Passivated Emitter Rear Totally diffused

Am as-grown Wafer wurde ein mittleres  $\tau_{\text{Volumen}}$  von  $89 \mu\text{s}$  und nach der  $\text{BBr}_3$ -Diffusion  $166 \mu\text{s}$  gemessen (Abb. 3.21). In [Macdonal06] wird ebenfalls von einer deutlich messbaren Getterwirkung durch Bor-Diffusion berichtet. Dabei wird durch eine  $\text{BBr}_3$ -Diffusion ca. 33% des vorher absichtlich in die FZ Si Wafer eingebrachten Fe entfernt. Beim Vergleichsexperiment mit  $\text{POCl}_3$  gelingt es, die Fe-Konzentration um 99% abzusenken.



**Abb. 3.20:** Lebensdauermessungen an benachbarten mc n-Typ Si Wafern vor (links:  $\tau = 95 \mu\text{s}$ ) und nach einer  $\text{BBr}_3$ -Diffusion bei  $950^\circ\text{C}$  (rechts:  $\tau = 108 \mu\text{s}$ ). Die Größe des Waferausschnitts beträgt ca.  $4 \times 4,2 \text{ cm}^2$ .

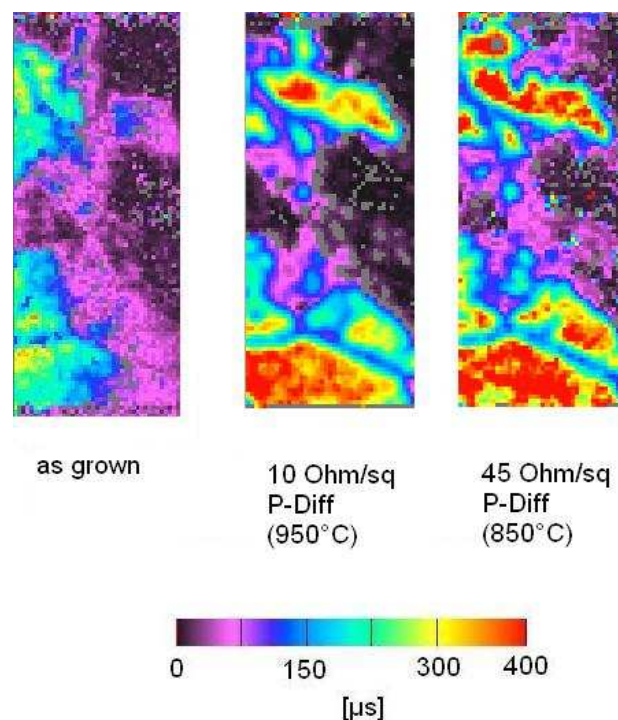


**Abb. 3.21:** Lebensdauermessungen an benachbarten mc n-Typ Si Wafern vor (links:  $\tau = 89 \mu\text{s}$ ) und nach einer  $\text{BBr}_3$ -Diffusion bei  $900^\circ\text{C}$  mit anschließender Oxidation der BRL (rechts:  $\tau = 156 \mu\text{s}$ ). Die Größe des Waferausschnitts beträgt  $2 \times 5 \text{ cm}^2$ . Dieser Diffusionsprozess ergibt einen Schichtwiderstand von  $90 \Omega/\text{sq}$  und wird für die Emitterdiffusion der n-Typ BSF-Solarzellen verwendet.

### 3.3.2 Auswirkungen der $\text{POCl}_3$ -Diffusion

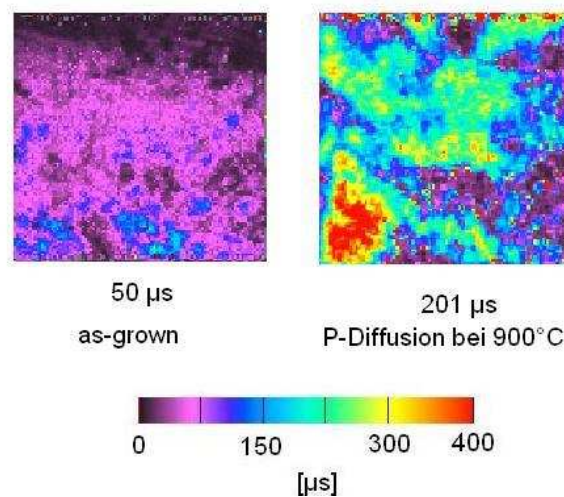
Dass eine  $\text{POCl}_3$ -Diffusion auch bei mc n-Typ Si eine starke Getterwirkung zeigt und damit eine entsprechende Verbesserung des  $\tau_{\text{Volumen}}$  bewirkt, wurde bereits in Kapitel 1.3 gezeigt. An dieser Stelle werden Untersuchungen zum Einfluss der  $\text{POCl}_3$ -Diffusion bei vorangegangener  $\text{BBr}_3$ -Diffusion sowie der Einfluss stärkerer  $\text{POCl}_3$ -BSF-Diffusionen bei höheren Temperaturen vorgestellt. Dazu wurden an zwei mc n-Typ Si-Wafern, die zu den in Abb. 3.21 gemessenen benachbart sind und zusammen mit diesen bei  $900^\circ\text{C}$  mit  $\text{BBr}_3$  diffundiert wurden, jeweils eine  $10 \text{ } \Omega/\text{sq}$  (bei  $950^\circ\text{C}$ ) und eine  $50 \text{ } \Omega/\text{sq}$  (bei  $850^\circ\text{C}$ )  $\text{POCl}_3$ -Diffusion durchgeführt. Anschließend wurden die diffundierten Schichten an den Waferoberflächen mit CP6 entfernt und die Lebensdauer mit  $\mu\text{W}$ -PCD und J/E-passivierter Waferoberfläche gemessen. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in

**Abb. 3.22** dargestellt und zeigen deutlich, dass die  $10 \text{ } \Omega/\text{sq}$   $\text{POCl}_3$ -Diffusion bei  $950^\circ\text{C}$  zu einer Degradation des mc n-Typ Si-Materials führt, wohingegen die Phosphor-Diffusion bei  $850^\circ\text{C}$  zu einer weiteren Erhöhung des  $\tau_{\text{Volumen}}$  führt.



**Abb. 3.22:** Vergleichende  $\mu\text{W}$ -PCD-Messungen der Lebensdauer nach  $\text{POCl}_3$ -Diffusionen bei verschiedenen Temperaturen, jeweils mit vorangegangener  $\text{BBr}_3$ -Diffusion. Das gemittelte  $\tau_{\text{Volumen}}$  beträgt im Ausgangszustand („as-grown“)  $89 \text{ } \mu\text{s}$  (links) und erhöht sich durch die Bor-Diffusion auf  $156 \text{ } \mu\text{s}$  (siehe Messungen an benachbartem Wafer in Abb. 3.21). Eine  $\text{POCl}_3$ -Diffusion bei  $950^\circ\text{C}$  reduziert das  $\tau_{\text{Volumen}}$  auf  $135 \text{ } \mu\text{s}$  (Mitte), bei  $850^\circ\text{C}$  erfolgt eine weitere Erhöhung des  $\tau_{\text{Volumen}}$  auf  $178 \text{ } \mu\text{s}$  (rechts).

Um dennoch eine tiefere BSF-Diffusion zur Erhöhung des  $V_{oc}$  der fertigen Solarzellen zu erhalten wurde in Abschnitt 3.2.1 ein Diffusionsprozess mit  $\text{POCl}_3$  bei  $900^\circ\text{C}$  vorgestellt, der einen Schichtwiderstand von  $20 \Omega/\text{sq}$  ergibt (Abb. 3.19). Um die Auswirkungen der  $20 \Omega/\text{sq}$ - $\text{POCl}_3$ -Diffusion zu untersuchen, wurden Messungen nach dem oben beschriebenen Verfahren durchgeführt. Die Ergebnisse dieses Experiments sind in Abb. 3.23 gezeigt. Der Vergleich der Lebensdauer im Ausgangszustand ( $\tau_{\text{Volumen}} = 50 \mu\text{s}$ ) mit dem  $\tau_{\text{Volumen}}$  nach dem Diffusionsschritt ( $\tau_{\text{Volumen}} = 201 \mu\text{s}$ ) zeigt den starken Gettereffekt dieses Prozesses. Damit steht ein Diffusionsprozess zur Verfügung, der zum einen zu einem tieferen BSF-Profil – und damit zu einer verringerten Ladungsträgerrekombination an der Zellrückseite – und zum anderen zu einem hohen  $\tau_{\text{Volumen}}$  führt. Die  $20 \Omega/\text{sq}$ - $\text{POCl}_3$ -Diffusion bei  $900^\circ\text{C}$  ist demnach sehr gut für die BSF-Diffusion von mc n-Typ Si Solarzellen geeignet.

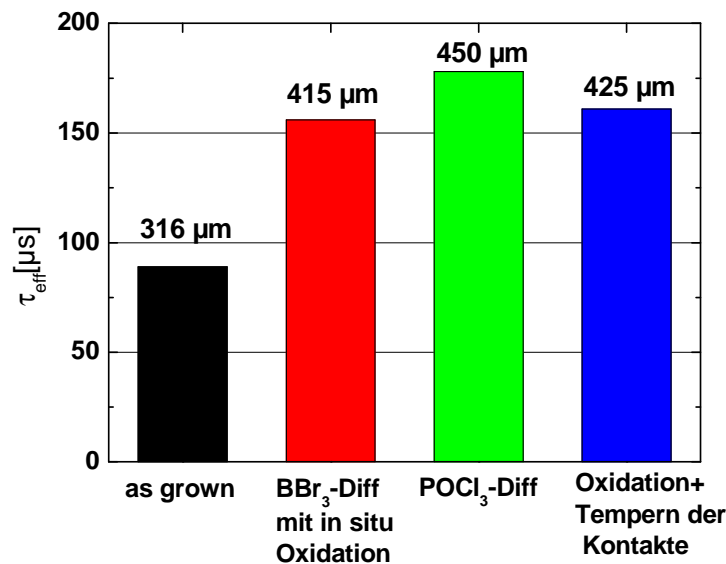


**Abb. 3.23:** Lebensdauerermessung an zwei benachbarten mc n-Typ Si Wafern im Ausgangszustand (links) und nach einer  $\text{POCl}_3$ -Diffusion bei  $900^\circ\text{C}$ . Die  $\text{POCl}_3$ -Diffusion, die einen Schichtwiderstand von  $20 \Omega/\text{sq}$  ergibt zeigt einen Gettereffekt, der zu einer deutlichen Steigerung des  $\tau_{\text{Volumen}}$  von  $50 \mu\text{s}$  im Ausgangszustand auf  $201 \mu\text{s}$  nach der P-Diffusion führt.

### 3.3.3 Auswirkungen der Oxidation

Das Aufwachsen eines dünnen thermischen Oxids auf einen ansonsten unprozessierten mc-Si Wafer kann zu einer Degradation der Minoritätsladungsträgerlebensdauer führen. Die Oxidation ist ein Hochtemperaturschritt, bei dem sich z.B. Verunreinigungen, die bereits bei der Kristallisation des mc-Si Blocks an Korngrenzen und Versetzungen intern gegettert und damit unschädlich gemacht wurden, von dort lösen und in den Körnern verbleiben können, weil die Oxidation selbst keine Getterwirkung zeigt. Im Zellprozess geht der Oxidation zur Emitterpassivierung jedoch immer eine Phosphor-Diffusion voraus, wodurch ein Großteil der Fremdatome durch den Gettereffekt des Phosphors vorher aus dem Wafervolumen entfernt wird. Außerdem ist somit während der Oxidation auf der Rückseite der Zelle eine phosphordotierte Schicht vorhanden, welche bei den entsprechenden Prozesstemperaturen als

Gettersenke für Verunreinigungen wirken kann. Anhand von Lebensdauermessungen nach verschiedenen Einzelschritten des Zellprozesses wird dies bestätigt: Falls der thermischen Oxidation eine Phosphor-Diffusion vorangeht, verringert sich die gemittelte Lebensdauer durch den Oxidationsschritt nicht oder nur geringfügig (Abb. 3.24).



**Abb. 3.24:** Lebensdauermessungen an benachbarten  $5 \times 5 \text{ cm}^2$  mc n-Typ Si Wafern nach den verschiedenen Hochtemperaturschritten des Solarzellenprozesses [Libal05b].

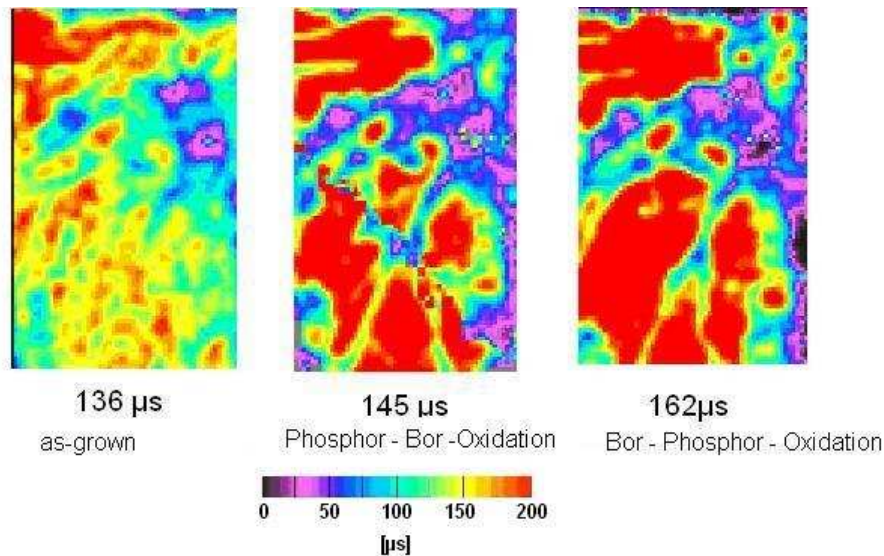
### 3.3.4 $\tau_{\text{Volumen}}$ in mc n-Typ Si nach verschiedenen Prozesssequenzen

In diesem Abschnitt werden Untersuchungen zum Einfluss der Reihenfolge der in den vorangegangenen Abschnitten diskutierten Prozessschritten auf die Minoritätsladungsträgerlebensdauer  $\tau_{\text{Volumen}}$  von mc n-Typ Si vorgestellt. Zu diesem Zweck wurden benachbarte mc n-Typ Si-Wafer gemäß den Prozesssequenzen in Abb. 3.25 prozessiert und das  $\tau_{\text{Volumen}}$  mittels  $\mu\text{W-PCD}$  vor und nach den jeweiligen Prozessen gemessen.



**Abb. 3.25:** Prozesssequenzen für Lebensdauermessungen. Für die  $\text{POCl}_3$ -Diffusion wurde der Prozess bei  $900^\circ\text{C}$  für einen  $R_{\text{sheet}}$  von  $20 \Omega/\text{sq}$  verwendet, bei der  $\text{BBr}_3$ -Diffusion handelt es sich um die  $90 \Omega/\text{sq}$ -Diffusion mit in-situ Oxidation der BRL.

Die Ergebnisse der  $\mu\text{W-PCD}$ -Messungen sind in Abb. 3.26 dargestellt. Es zeigt sich, dass die Durchführung der P-Diffusion nach der B-Diffusion zu einem höheren gemittelten  $\tau_{\text{Volumen}}$  führt, als dies bei der umgekehrten Prozessreihenfolge der Fall ist.



**Abb. 3.26:** Vergleich der Prozesssequenzen „Phosphor – Bor – Oxidation“ und „Bor – Phosphor – Oxidation“ (Abb. 3.25). Wird die Phosphor-Diffusion nach der Bor-Diffusion durchgeführt, so ist das  $\tau_{\text{Volumen}}$  höher als im umgekehrten Fall.

Hinsichtlich des  $\tau_{\text{Volumen}}$  am Ende des Solarzellenprozesses sprechen diese Messungen also dafür, die Phosphor-Diffusion nach der Bor-Diffusion durchzuführen. Deshalb wurde zunächst diese Prozessreihenfolge für die Herstellung der mc n-Typ BSF-Solarzellen gewählt.

### 3.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die Prozessschritte die zur Herstellung von Solarzellen mit frontseitigem Emitter und ganzflächigem BSF auf n-Typ Si benötigt werden, detailliert analysiert und für die Anwendung auf multikristallinem n-Typ Si optimiert. Hierbei konnte gezeigt werden, dass es möglich ist,  $\text{BBr}_3$ -Diffusionen an mc n-Typ Silizium durchzuführen ohne dabei – wie teilweise in der Literatur berichtet – die Minoritätsladungsträgerlebensdauer zu verringern. Bei dem hier untersuchten mc n-Typ Si-Material zeigt sich bei einer Diffusionstemperatur von  $900^\circ\text{C}$  sogar eine deutliche Erhöhung des  $\tau_{\text{Volumen}}$ . Für die Entfernung der bei der  $\text{BBr}_3$ -Diffusion entstehenden Borsilizid-Schicht wurde ein Diffusionsprozess mit in-situ Oxidation entwickelt, bei dem die Bor-Diffusion und die Entfernung dieser Schicht in einem einzigen Prozessschritt durchgeführt werden.

Zur Passivierung des bordiffundierten Emitters wurde zunächst thermisches Siliziumoxid verwendet, wobei eine sehr gute Passivierungswirkung erreicht wurde (mittels QSSPC bestimmtes implizites  $V_{oc} = 657 \text{ mV}$  nach FGA). Da jedoch die thermische Oxidation von Silizium einen hohen technischen und zeitlichen Aufwand erfordert (Reinigung der Wafer und Reinigung des Oxidationsofens) und durch die hohen Temperaturen zusätzlich den Energieaufwand für die Herstellung von Solarzellen erhöhen würde, ist dieser Prozess für die industrielle Anwendung nicht optimal.

Als Alternative hierzu wurde die Passivierungswirkung von PECVD-SiN<sub>x</sub> auf p<sup>+</sup>-Silizium gemessen. Im Gegensatz zu seinem passivierenden Effekt auf dem n<sup>+</sup>-dotierten Emitter von industriellen p-Typ Si Solarzellen zeigen die hier vorgestellten Messungen an SiN<sub>x</sub>-beschichteten p<sup>+</sup>-Siliziumoberflächen nicht nur keine Passivierung, sondern sogar eine Depassivierung der Oberfläche, welche sich in einer Verringerung des impliziten  $V_{oc}$  von 598 mV bei der unpassivierten Probe auf 575 mV bei der SiN<sub>x</sub>-beschichteten Probe ausdrückt. Es wird ein Erklärungsmodell vorgestellt, das auf einem durch die hohe Dichte an festen positiven Ladungen in der SiN<sub>x</sub>-Schicht bedingten Feldeffekt basiert. Dieser Feldeffekt bewirkt auf n<sup>+</sup>-Silizium eine Verbesserung der Passivierungswirkung, führt jedoch auf p<sup>+</sup>-Silizium zu einer erhöhten Oberflächenrekombination.

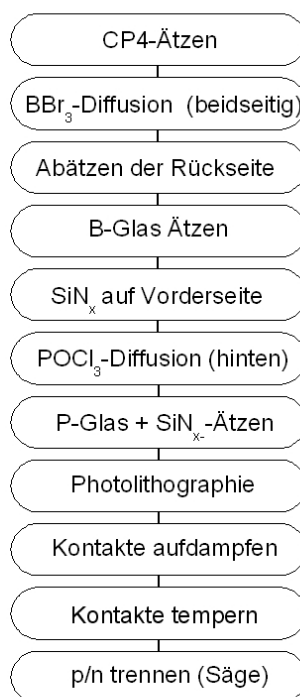
Im Rahmen einer vom Autor betreuten Diplomarbeit wurde PECVD-Siliziumcarbid (SiC<sub>x</sub>) erfolgreich als alternative Niedrigtemperaturpassivierung für p<sup>+</sup>-Silizium entwickelt. SiC<sub>x</sub> kann in denselben Reaktoren wie SiN<sub>x</sub> abgeschieden werden und bietet ansonsten auch dessen Vorteile (Niedrigtemperaturprozess, keine aufwändige Vorreinigung). Verschiedene Kombinationen aus Si-reichen und C-reichen SiC<sub>x</sub>-Schichten wurden hierbei getestet, die bisher beste Passivierungswirkung wurde mit einem Stapel aus einer dünnen bordotiertem Si-reichen SiC<sub>x</sub> in Kombination mit einer C-reichen SiC<sub>x</sub>-Schicht erzielt. Das implizite  $V_{oc}$  betrug in diesem Fall auf einem 90 Ω/sq-Emitter 623 mV.

Für die Rückseite wurde die POCl<sub>3</sub>-Diffusion für die Erzeugung eines BSF optimiert, mit dem Ergebnis, dass bei einer Diffusionstemperatur von 900°C ein vergleichsweise tiefes Dotierprofil erzeugt werden kann und gleichzeitig eine starke Getterwirkung erzielt wird: Das  $\tau_{Volumen}$  erhöht sich dabei von 50 μs vor dem Prozess auf 201 μs nach der Phosphor-Diffusion. Eine höhere Prozessstemperatur bei der POCl<sub>3</sub>-Diffusion (950°C) führte zu einer Degradation des  $\tau_{Volumen}$  im mc n-Typ Silizium. Für den hier untersuchten Fall, dass der thermischen Oxidation eine Phosphor-Diffusion vorangeht, zeigte sich keine oder nur eine geringe Degradation des  $\tau_{Volumen}$ . Der Vergleich der Prozesssequenz bei der zuerst die Bor- und dann die Phosphor-Diffusion durchgeführt wird, mit der umgekehrten Reihenfolge, ergab das höchste  $\tau_{Volumen}$  am Prozessende - inklusive thermischer Oxidation – für die Sequenz, bei der die Phosphordiffusion nach der Bor-Diffusion durchgeführt wird. Offensichtlich ist in diesem Fall der Gettereffekt der P-Diffusion am effektivsten.

## 4 BSF-Solarzellen auf mc n-Typ Si: Prozessierung und Ergebnisse

### 4.1 Solarzellen ohne Emitterpassivierung

Aus den in Kapitel 3 beschriebenen Einzelprozessen wurde zunächst ein Solarzellenprozess ohne Emitterpassivierung entworfen und n-Typ Siliziumsolarzellen gemäß dem Prozessschema in Abb. 4.1 hergestellt.



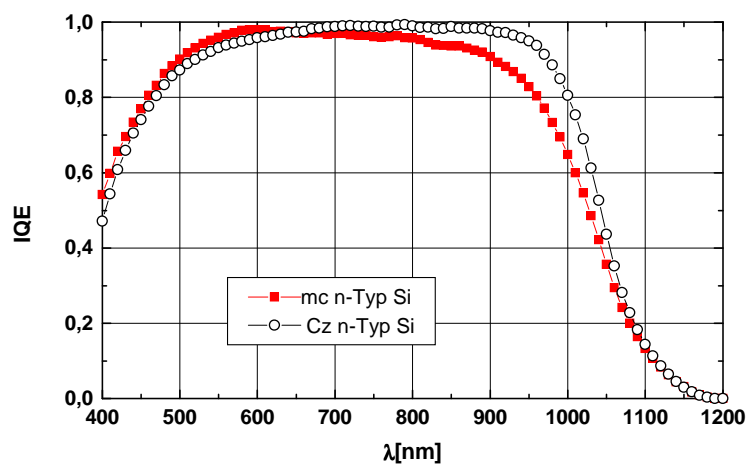
**Abb. 4.1:** Prozessschema des Zellprozesses ohne Emitterpassivierung mit einer 50 Ω/sq Phosphor-Diffusion und einer 90 Ω/sq Bor-Diffusion. Das Abätzen der Rückseite wurde in einer Durchlauf-Ätzanlage (RENA) durchgeführt, die der nur eine Seite des Wafers mit der Säure benetzt wird.

Bei diesen Solarzellen wurde noch Al verwendet um den p<sup>+</sup>-dotierten Emitter zu kontaktieren. Außerdem wurden die Fingerkontakte nicht galvanisch verstärkt, sondern direkt 3 μm Ag auf die Photolackmaske aufgedampft. Die I/V-Parameter der besten mit diesem Prozess hergestellten Solarzellen sind in Tab. 4.1 aufgelistet. Dabei wurde die mc-Si Zelle zunächst direkt nach dem Prozess gemessen und anschließend mit einem Wasserstoffplasma (Microwave Induced Remote Hydrogen Plasma – MIRHP) während 30 Minuten bei 350°C behandelt und nochmals gemessen.

$A = 2 \times 2 \text{ cm}^2$ ohne ARC	$FF$ [%]	$J_{sc}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$V_{oc}$ [mV]	$\eta$ [%]
mc (0,6 $\Omega\text{cm}$ )	77,3	21,9	600	10,2
nach MIRHP	77,5	22,4	600	10,4
Cz (5 $\Omega\text{cm}$ )	76,2	23,7	595	10,7

**Tab. 4.1:** Ergebnisse der I/V-Messungen<sup>34</sup> der besten n-Typ Si Solarzellen mit unpassiviertem Emittter ohne Antireflexbeschichtung (ARC).

Das hier verwendete n-Typ Cz-Si Material weist zwar im Ausgangszustand ein hohes  $\tau_{Volumen}$  auf, was das  $J_{sc}$  im Vergleich zum mc-Si erhöht, jedoch führt die niedrigere Leitfähigkeit zu einem etwas verringerten  $V_{oc}$ . Die Messung der spektralen Empfindlichkeit an der besten mc- und Cz Zelle (Abb. 4.2) zeigt vor allem sehr deutlich eine geringe IQE beider Solarzellen im kurzwelligeren Bereich, welche durch die hohe Oberflächenrekombination an der unpassivierten Zellvorderseite bedingt ist. Die hohe IQE der n-Typ Cz-Si Solarzelle im langwelligeren Bereich bestätigt, dass hier das  $\tau_{Volumen}$  auch nach dem Solarzellenprozess deutlich höher ist, als im mc-Si.

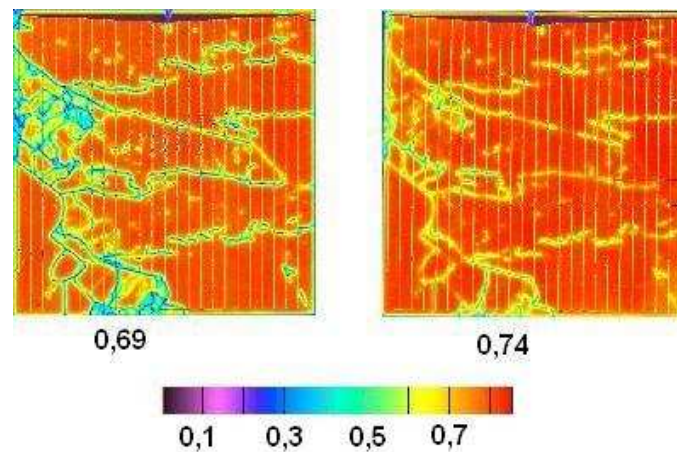


**Abb. 4.2:** IQE der besten mc- und Cz n-Typ-Si Solarzellen ohne Emittterpassivierung. Deutlich zu sehen ist die durch die hohe frontseitige Oberflächenrekombination bedingte geringe interne Quantenausbeute im kurzwelligeren Bereich bei beiden Solarzellen. Die bessere elektronische Qualität ( $\tau_{Volumen}$ ) des Cz-Si im Vergleich zum mc-Si drückt sich durch die relativ hohe Quantenausbeute im Bereich zwischen 800 und 1000 nm aus.

Hier, bei Zellen ohne Oberflächenpassivierung auf der Emittterseite (siehe im Gegensatz dazu Abschnitt 4.3.7), zeigte sich außerdem, dass die MIRHP-Behandlung Defekte und Störstellen

<sup>34</sup> Alle in der vorliegenden Arbeit durchgeführten I/V-Messungen wurden unter Beleuchtung mit einem AM1,5-Spektrum (siehe z.B. [Green98]) und bei einer Temperatur von 25°C durchgeführt.

im mc-Si-Volumen passiviert, was zu einer Erhöhung des  $J_{sc}$  führt. Abb. 4.3 zeigt eine Topographie der IQE bei 980 nm, welche vor und nach MIRHP-Behandlung mit Hilfe einer Light-Beam Induced Current (LBIC)-Messung<sup>35</sup> erstellt wurde. Hier zeigt sich der passivierende Effekt der H-Plasma-Behandlung besonders deutlich an den Korngrenzen, von denen einige nach der H-Passivierung im LBIC-Bild nicht mehr als Bereiche geringer IQE sichtbar sind.



**Abb. 4.3:** LBIC-Bild der mc n-Typ Si Solarzelle ohne Emitterpassivierung aus Tab. 4.1 vor (links, IQE bei 980nm = 0,69) und nach Wasserstoffpassivierung mit MIRHP (rechts, IQE bei 980nm = 0,74).

## 4.2 BSF-Zellen mit PECVD-SiN<sub>x</sub>-Beschichtung

Das in diesem Abschnitt vorgestellte Experiment wurde vor den in Abschnitt 3.1.2 beschriebenen systematischen Studien zur Oberflächenpassivierung von p<sup>+</sup>-Siliziumoberflächen durchgeführt. Hier wurde zunächst getestet, ob sich PECVD-SiN<sub>x</sub>, wie es zur Frontseitenpassivierung des phosphordotierten n<sup>+</sup>-Emitters der p-Typ-Solarzellen verwendet wird, zur Passivierung des Bor-Emitters eignet. Dazu wurden Solarzellen, die mit dem in Abb. 4.1 beschriebenen Prozess hergestellt wurden, nachträglich mit PECVD-SiN<sub>x</sub><sup>36</sup> beschichtet. Die Ergebnisse der I/V-Messungen sind in Tab. 4.2 dargestellt. Vergleicht man die Werte für  $V_{oc}$  mit und ohne SiN<sub>x</sub>-Beschichtung, so zeigt sich nur bei einer einzigen Solarzelle (Cz1Ca) ein Anstieg, dieser ist aber schwächer, als es gemäß

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \left( \frac{I_{ph}}{I_0} + 1 \right) \quad [\text{Green98}] \quad (4-1)$$

durch die aufgrund der ARC-Wirkung des SiN<sub>x</sub> erhöhte  $J_{sc}$  zu erwarten wäre.

<sup>35</sup> zur Beschreibung der Meßmethode und Auswertung siehe z.B. [Pernau03]

<sup>36</sup> Die Beschichtung wurde am ECN mit einem Remote-Plasma PECVD Reaktor durchgeführt. Siehe auch Abschnitt 1.2.3.

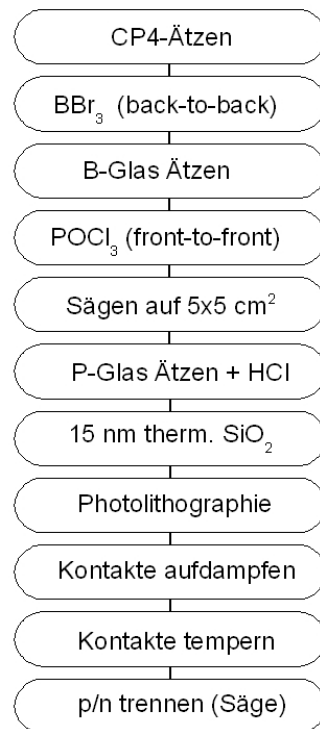
Zelle	FF	FF <sub>SiN<sub>x</sub></sub>	J <sub>sc</sub>	J <sub>sc, SiN<sub>x</sub></sub>	V <sub>oc</sub>	V <sub>oc, SiN<sub>x</sub></sub>	V <sub>oc, eff</sub>	ΔV <sub>oc</sub>	η	η <sub>SiN<sub>x</sub></sub>
mc94Bb	76.7	68.3	21.7	28.5	591.8	590.9	584	-7,8	9.9	11.5
mc94Bd	77.2	69.5	21.5	28.3	596.7	589.9	583	-13,7	9.9	11.6
mc94Dc	77.4	67.2	21.6	26.6	580.7	569.4	565	-15,7	9.7	10.1
mc94Dd	75.2	66.5	22.1	28.9	596.1	590.2	584	-12,1	9.9	11.3
mc94Cc	74.5	70.9	20.0	28.9	575	552.2	544	-31	8.6	11.3
Cz1Ca	75.7	72.0	23.8	31,0	593.6	595.9	590	-3,6	10.7	13.3
Cz1Cb	76.2	70.8	23.7	30.7	594.7	589.2	582	-12,7	10.7	12.8
Cz1Cd	75.5	69.7	23.5	30.4	596.7	586.2	579	-17,7	10.6	12.4
Cz1Dd	74.9	69.4	23.4	31.0	586.9	581.6	575	-11,9	10.3	12.5

**Tab. 4.2:** I/V-Parameter von n-Typ Si BSF-Solarzellen vor- und nach SiN<sub>x</sub>-Beschichtung. Die  $V_{oc, eff}$  errechnet sich aus der tatsächlichen  $V_{oc}$  mit Antireflexbeschichtung (SiN<sub>x</sub>) abzüglich der durch den Stromanstieg aufgrund der ARC bedingten Erhöhung der  $V_{oc}$ . Somit zeigt der Wert von  $\Delta V_{oc} = V_{oc, eff} - V_{oc}$  nur die durch die Emitteroberfläche beeinflusste Veränderung von  $V_{oc}$ . Die Tatsache, dass  $\Delta V_{oc}$  für alle hier gezeigten Solarzellen negativ ist, zeigt die depassivierende Wirkung des SiN<sub>x</sub> auf p<sup>+</sup>-dotiertem Si.

Bei allen anderen Zellen ist das  $V_{oc}$  mit SiN<sub>x</sub> sogar geringer als ohne. Da eine Änderung der Rekombination auf der Rückseite durch die PECVD-SiN<sub>x</sub>-Beschichtung ausgeschlossen werden kann und bezüglich des  $\tau_{Volumen}$  – insbesondere beim mc-Si – eher mit einer Verbesserung durch H-Passivierung zu rechnen ist, legt diese Verringerung des  $V_{oc}$  den Verdacht nahe, dass das SiN<sub>x</sub> eine Erhöhung der Rekombination an der Emitteroberfläche bewirkt. Dieses Ergebnis gab Anlass zu den in Abschnitt 3.1.2 beschriebenen ausführlichen Untersuchungen zur Oberflächenpassivierung von p<sup>+</sup>-Silizium und wurde durch diese bestätigt: Bei den in Abschnitt 3.1.2.3 durchgeführten QSSPC-Messungen an beidseitig bordiffundierten und SiN<sub>x</sub>-beschichteten Proben wurde eine deutliche Verringerung des impliziten  $V_{oc}$  mit SiN<sub>x</sub> im Vergleich zu den unbeschichteten, unpassivierten Proben gemessen. Andererseits zeigten weitere Messungen die gute Passivierungswirkung von thermisch gewachsenem SiO<sub>2</sub>. Da es eines der Ziele dieser Arbeit war, das Wirkungsgradpotential von mc n-Typ Si ohne Beschränkung auf industriell relevante Prozesse zu zeigen, wird bei den im folgenden beschriebenen Zellprozessen stets thermisches SiO<sub>2</sub> zur Emittterpassivierung verwendet.

## 4.3 BSF-Zellen mit Oxidpassivierung

Ausgehend vom Prozessschema ohne Emitterpassivierung (Abb. 4.1) wurde zum einen der thermische Oxidationsschritt<sup>37</sup> hinzugefügt, zum anderen wurde der Prozess vereinfacht, indem die  $\text{SiN}_x$ -Diffusionsbarriere mit anschließendem Ätzschritt durch „Back-to-Back“ (für die  $\text{BBr}_3$ ) und „Front-to-Front“-Diffusionen (für  $\text{POCl}_3$ ) ersetzt wurde. Dabei werden jeweils zwei Wafer gemeinsam in einen Schlitz des Quarzbootes im Diffusionsofen gesetzt. Die nicht zu diffundierenden Seiten zeigen dabei nach innen und eine Klammer sorgt dafür, dass möglichst kein Spalt zwischen den beiden Wafern frei bleibt. Da so eine geringfügige Diffusion auf die jeweils unerwünschte Seite unvermeidbar ist, ist es bei diesem Prozess erforderlich, einen mehrere Millimeter breiten Rand an den Waferkanten abzusägen.



**Abb. 4.4:** Prozessablauf für BSF-Zellen mit Oxidpassivierung. Das Ätzen mit HCl wurde eingeführt um eventuelle metallische Verunreinigungen (durch Sägeblatt und Metallaufgabe beim Sägen) zu entfernen, da diese die Passivierungswirkung des thermischen  $\text{SiO}_2$  stark verringern können.

### 4.3.1 Vorbehandlung und Sägen der Wafer

Zu Beginn des Prozesses werden die Wafer mit einer modifizierten CP6-Ätzlösung (Rezept: siehe Anhang) geätzt und damit mindestens  $20\ \mu\text{m}$  Si auf jeder Waferseite entfernt. Diese isotrope Politurätze dient dazu, den Sägeschaden und die Verunreinigungen zu entfernen, die

<sup>37</sup> Die Details über den Prozessablauf der thermischen Oxidation werden in Abschnitt 3.1.2.2 beschrieben.

beim Drahtsägen der Wafer entstehen. Die vorhandene Prozessinfrastruktur (Maskaligner und Photomasken) für die Photolithographie ist für  $5 \times 5 \text{ cm}^2$  große Wafer ausgelegt. Da sich jedoch bei den Back-to-Back-Diffusionen auf mehreren Millimetern Breite eine Diffusion auf der jeweils unerwünschten Seite ergibt, werden die Wafer zunächst in der Ausgangsgröße  $12,5 \times 12,5 \text{ cm}^2$  prozessiert. Das Aussägen von vier  $5 \times 5 \text{ cm}^2$  großen Wafern aus der Mitte des  $12,5 \times 12,5 \text{ cm}^2$ -Wafers erfolgt vor der thermischen Oxidation, um eine eventuelle mechanische Beschädigung der ca. 15 nm dünnen Oxidschicht beim Sägen zu vermeiden.

### 4.3.2 Emitter- und BSF- Diffusion

Die Diffusionen werden jeweils Back-to-Back und Front-to-Front durchgeführt. Zum einen zur Vereinfachung des Prozesses, zum anderen um zu verhindern, dass durch  $\text{SiN}_x$ -Rückstände (welches bei den ersten Zellprozessen in dieser Arbeit als Diffusionsbarriere verwendet wurde – siehe Abschnitt 4.1) auf der Emitteroberfläche die darauf folgende Passivierung mit thermischen  $\text{SiO}_2$  negativ beeinflusst wird. Der Einfluss der Reihenfolge von BSF- und Emitterdiffusion auf  $\tau_{\text{Volumen}}$  wurde in Abschnitt 3.3.4 untersucht. Gemäß diesen Ergebnissen (höheres  $\tau_{\text{Volumen}}$  am Prozessende) wurde im optimierten Zellprozess zuerst die Bor-Diffusion (Back-To-Back,  $90 \text{ } \Omega/\text{sq}$  mit in-situ Oxidation der BRL) und dann die Phosphor-Diffusion (Front-to-Front, hier zunächst noch  $50 \text{ } \Omega/\text{sq}$  bei  $850^\circ\text{C}$ ) durchgeführt. Zur Reinigung der Wafer wird jeweils eine Mischung aus  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im Verhältnis 1:4 (so genannte „Piranha-Reinigung“ [Meuris95]) verwendet. Diese Lösung erwärmt sich beim Mischen durch eine exotherme Reaktion auf ca.  $80^\circ\text{C}$  und oxidiert eine wenige Angström dicke Schicht an der Waferoberfläche. Die Waferreinigung wird mit einem HF-Dip abgeschlossen, durch den diese  $\text{SiO}_2$ -Schicht entfernt wird. Auf diese Weise erhält man eine sehr reine Waferoberfläche und verhindert das Eindiffundieren von schädlichen Verunreinigungen. Viele Metalle haben einen höheren Diffusionskoeffizienten als Bor oder Phosphor und erzeugen tiefe Störstellen innerhalb der Bandlücke. Da sie also während des Diffusionsprozesses tief in das Wafervolumen gelangen und stark rekombinationsaktive Störstellen erzeugen, haben sie einen negativen Einfluss auf die Volumenlebensdauer der Minoritätsladungsträger (z.B. [Macdonald05]).

### 4.3.3 Oberflächenpassivierung des Bor-Emitters durch $\text{SiO}_2$

Nach der Emitter- und BSF-Diffusion werden die Wafer auf eine Größe von  $5 \times 5 \text{ cm}^2$  zugesägt. Beim Sägen können Metallpartikel vom Sägeblatt oder von der metallischen Auflage auf die Wafer gelangen. Solche metallischen Verunreinigungen können eine deutliche Erhöhung des Emittersättigungsstroms  $J_{0e}$  bewirken und damit die Qualität des oxidpassivierten Bor-Emitters verringern [Macdonald05]. Dadurch wird vor der Piranha-Reinigung eine zusätzliche Behandlung in HCl erforderlich um metallische Verunreinigungen zu entfernen. Auf die nun vorliegende Zellstruktur mit Emitter und BSF wird ein ca. 15 nm dünnes thermisches Oxid aufgewachsen (siehe auch Abschnitt 3.1.2.2). Diese Dicke ist

ausreichend um in Kombination mit einem FGA oder einem Alneal eine gute Oberflächenpassivierung zu erzielen. Andererseits sind 15 nm gerade noch dünn genug, um noch keinen negativen Einfluss auf die Antireflexwirkung einer Doppelantireflexschicht zu haben (z.B. [Tamasi98]).

#### 4.3.4 Photolithographie und Aufbringen der Metallkontakte

Um einen ohmschen Kontakt zwischen den Metallkontakten und dem Emitter bzw. dem BSF zu gewährleisten, muss das  $\text{SiO}_2$  an den zu kontaktierenden Stellen entfernt werden. Dazu wird auf der Vorderseite der Solarzelle eine mehrere  $\mu\text{m}$  dicke Photolackschicht aufgeschleudert. Diese wird bei ca.  $100^\circ\text{C}$  in einem Trockenofen getrocknet und anschließend durch eine Photomaske hindurch mit UV-Licht belichtet. Danach werden die Proben in Entwicklerflüssigkeit behandelt und dadurch der Photolack an den belichteten Stellen (im Falle des hier verwendeten, so genannten Positivlacks) entfernt. Um nun das  $\text{SiO}_2$  im Bereich des Frontkontakts und auf der kompletten Rückseite der Zelle zu entfernen, werden die Wafer für mehrere Minuten in gepufferter HF (Rezept: siehe Anhang) geätzt. Im nächsten Schritt werden die Proben in eine Elektronenstrahlverdampfungsanlage eingebaut und im Hochvakuum nacheinander jeweils 50 nm Ti, Pd und Ag aufgedampft. Bei dieser geringen Gesamtschichtdicke lässt sich der sog. „Lift-Off“ sehr leicht durchführen. Beim Lift-Off wird der Photolack zusammen mit der auf ihm haftenden Metallschicht mit Hilfe von Aceton aufgeweicht und entfernt. An den Öffnungen im Photolack – den Kontaktfingern – bleibt das Metall am Si haften. Anschließend wird die Rückseite ganzflächig mit Ti, Pd und Ag (je 50 nm, 50 nm und 3  $\mu\text{m}$  dick) bedampft. Auf diese Weise erhält man auf der Vorderseite – je nach verwendeter Photomaske – Kontaktfinger mit einer Breite von 5 bis 10  $\mu\text{m}$ , deren Querschnitt jedoch für eine gute elektrische Leitfähigkeit noch viel zu gering ist. Deshalb werden nachträglich ca. 7  $\mu\text{m}$  Ag galvanisch aufgewachsen. Da die Ag-Schicht bei diesem Prozess in alle Richtungen etwa gleich schnell wächst, bedeutet eine Erhöhung des Fingers um 7  $\mu\text{m}$  gleichzeitig eine Verbreiterung um ca. 14  $\mu\text{m}$  und damit eine vergrößerte Abschattung. Am Ende werden die  $5 \times 5 \text{ cm}^2$  großen Wafer bei ca.  $400^\circ\text{C}$  in  $\text{Ar}/\text{H}_2$ -Atmosphäre getempert (FGA). Dies dient zum einen der Verringerung des Kontaktwiderstands zwischen den Metallkontakten und dem Emitter bzw. dem BSF und zum anderen kommt erst dadurch die Passivierungswirkung des  $\text{SiO}_2$  wirklich zustande (siehe Abschnitt 3.1.2.2.1). Vor der Messung der I/V-Kennlinie am Sonnensimulator werden aus dem  $5 \times 5 \text{ cm}^2$  Wafer die  $2 \times 2 \text{ cm}^2$  großen Zellen ausgesägt und damit gleichzeitig der p-n-Übergang getrennt.

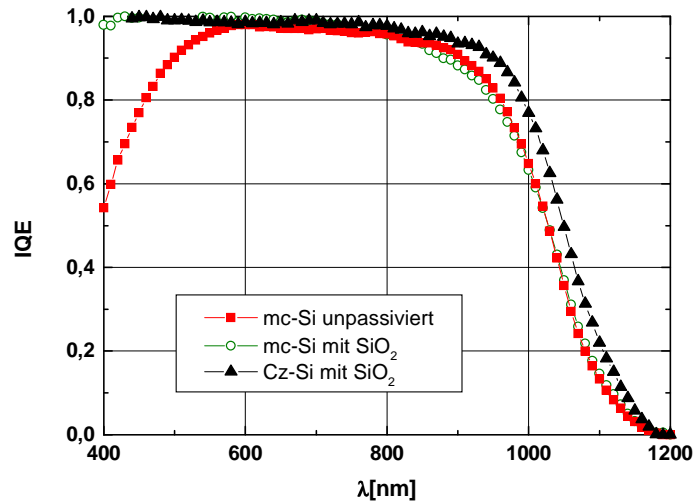
#### 4.3.5 Zellergebnisse: BSF-Zellen mit $\text{SiO}_2$ -passiviertem Emitter

Mit den in den vorangegangenen Abschnitten beschriebenen Einzelprozessen wurden, gemäß dem Prozessschema in Abb. 4.4, n-Typ Si Solarzellen mit ganzflächig kontaktiertem BSF und mit oxidpassiviertem Emitter hergestellt. Die Ergebnisse der I/V-Messungen am Sonnensimulator sind in Tab. 4.3 aufgeführt. Im Vergleich zu den Solarzellen ohne

Passivierung der Emitteroberfläche (Tab. 4.1) fällt ein deutlicher Anstieg der Kurzschlussstromdichte  $J_{sc}$  auf.

$A = 2 \times 2 \text{ cm}^2$	$FF$ [%]	$J_{sc}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$V_{oc}$ [mV]	$\eta$ [%]	$\eta_{DARC}$ [%]
<b>Cz2Ba</b> (2 $\Omega\text{cm}$ )	77.9	24.4	604	11.5	<b>16,4</b> (16,8)
<b>mc148Ab</b> (Block 2)	78.6	23.3	603	11.0	<b>14,7</b> (16,0)

**Tab. 4.3:** I/V-Parameter der besten Solarzellen mit SiO<sub>2</sub>-passiviertem Emittor (ohne Oberflächentextur) vor und nach Aufbringen einer ARC. In der rechten Spalte ist jeweils der Wirkungsgrad dieser Solarzellen nach Aufbringen einer ZnS/MgF<sub>2</sub>-Doppelantireflexschicht (DARC) angegeben. In Klammern sind die mit einer derartigen DARC theoretisch erreichbaren Wirkungsgrade angegeben<sup>38</sup> [Libal05a].



**Abb. 4.5:** Vergleich der internen Quantenausbeute einer mc und Cz n-Typ Si Solarzelle mit der IQE einer Zelle ohne Emittorpassivierung. Der passivierende Effekt des dünnen (15 nm) SiO<sub>2</sub> ist deutlich an der verbesserten IQE im kurzwelligen Bereich des Spektrums zwischen 400 und 600 nm zu erkennen (Abb. 4.5). Dies drückt sich auch im deutlich erhöhten  $J_{sc}$  aus. Die monokristalline Cz-Si Zelle zeigt aufgrund der großen Ladungsträgerdiffusionslängen die höchste IQE im Bereich zwischen 900 und 1100 nm.

Der Vergleich der internen Quantenausbeuten der mc n-Typ Si Solarzellen mit und ohne Emittorpassivierung (Abb. 4.5) zeigt, dass dieser Anstieg des  $J_{sc}$  durch die deutlich verbesserte IQE im kurzwelligen Bereich bedingt ist. Die etwas geringere IQE im langwelligen Bereich der oxidpassivierten mc-Si Zelle im Vergleich zur unpassivierten Zelle

<sup>38</sup> Für die Berechnung des Wirkungsgrades mit einer Doppelantireflexbeschichtung wurde eine optimierte Schichtkombination aus ZnS und MgF<sub>2</sub> mit einer darunter liegenden 15nm dicken SiO<sub>2</sub>-Schicht zugrunde gelegt. Dabei ergibt sich eine Steigerung der  $J_{sc}$  um einen Faktor von ca. 1,45 [Geiger03].

könnte von einer Degradation aufgrund der Oxidation herrühren. Eine andere Ursache könnte sein, dass möglicherweise bereits das Ausgangsmaterial der  $\text{SiO}_2$ -passivierten Zelle geringere Diffusionslängen aufweist. Die beiden mc-Si Zellen in Abb. 4.5 wurden aus Wafern von 2 verschiedenen Blöcken (Block 2 und 6) hergestellt. Der Anstieg des  $V_{oc}$  hingegen ist sowohl für die mc-Si als auch für die Cz-Si Solarzelle vernachlässigbar gering. Da nun aber aus der sehr hohen IQE im kurzwelligen Bereich folgt, dass die Rekombination an der Vorderseite sehr gering sein muss und die Untersuchungen in Abschnitt 3.3 gezeigt haben dass das  $\tau_{\text{volumen}}$  durch den gesamten Solarzellenprozess nicht verringert wird (siehe Abb. 3.24), scheint die Ladungsträgerrekombination an der Rückseite  $S_{\text{rück}}$  der Solarzelle der limitierende Faktor für  $V_{oc}$  zu sein. Beim BSF-Solarzellkonzept für n-Typ Si mit ganzflächig kontaktierter Rückseite besteht die einzige Möglichkeit,  $S_{\text{rück}}$  zu verringern darin, durch eine stärkere Phosphor-Diffusion ein tieferes BSF-Profil zu erzeugen (siehe Abb. 2.11). Diese Möglichkeit wird im nächsten Abschnitt anhand des in Abschnitt 3.2 entwickelten Diffusionsprozesses für ein  $20 \text{ } \Omega/\text{sq}$ -BSF-Profil näher untersucht.

#### 4.3.6 Auswirkung der Reihenfolge der Diffusionen

In Abschnitt 3.3.4 wurde durch Untersuchungen an mc n-Typ Si anhand der  $20 \text{ } \Omega/\text{sq}$ - $\text{POCl}_3$ -Diffusion gezeigt, dass das  $\tau_{\text{volumen}}$  in diesem Material am Ende des Solarzellenprozesses höher ist, wenn die  $\text{POCl}_3$ -Diffusion nach der  $\text{BB}_3$ -Diffusion durchgeführt wird. Bei dieser Reihenfolge der Diffusionen könnte jedoch das Problem auftreten, dass während der Phosphor-Diffusion das bereits vorhandene Bor-Emitterprofil weiter eingetrieben wird, was zu einer Oberflächenverarmung führen könnte. Diese resultiert wiederum – je nach Ausprägung – in einer erhöhten Oberflächenrekombination (analog zu Erläuterungen in Abb. 3.13). Im umgekehrten Fall – also zuerst Phosphor-, dann Bor-Diffusion – wird das Phosphor-BSF während der Bor-Diffusion noch tiefer eingetrieben, was für die Passivierungswirkung des BSF von Vorteil wäre (siehe Abb. 2.11). Um den Einfluss der Reihenfolge, in der die Diffusionen durchgeführt werden, auf die Solarzellparameter zu untersuchen, werden hier die I/V-Parameter und die spektrale Antwort von mit unterschiedlichen Prozessen hergestellten mc n-Typ Si Solarzellen verglichen und diskutiert.

Basierend auf dem Prozess für n-Typ BSF-Solarzellen mit oxidpassiviertem Emitter und ganzflächig kontaktierter Rückseite (Abb. 4.4) werden dabei folgende Prozesssequenzen verglichen:

- I. Zuerst eine  $90 \text{ } \Omega/\text{sq}$   $\text{BBr}_3$ -Diffusion und danach eine  $50 \text{ } \Omega/\text{sq}$   $\text{POCl}_3$ -Diffusion
- II. Zuerst eine  $90 \text{ } \Omega/\text{sq}$   $\text{BBr}_3$ -Diffusion und danach eine  $20 \text{ } \Omega/\text{sq}$   $\text{POCl}_3$ -Diffusion
- III. Zuerst eine  $20 \text{ } \Omega/\text{sq}$   $\text{POCl}_3$ -Diffusion und danach eine  $90 \text{ } \Omega/\text{sq}$   $\text{BBr}_3$ -Diffusion

Nach dem jeweils zweiten Diffusionsschritt wurden diese Solarzellen mit demselben Prozess fertig gestellt – d.h. es folgt jeweils Sägen auf  $5 \times 5 \text{ cm}^2$ , thermische Oxidation zur

Emitterpassivierung, Photolithographie für die Frontkontakte und Aufdampfen der Kontakte auf beiden Seiten der Solarzelle und schließlich das Aussägen der Zellen auf  $2 \times 2 \text{ cm}^2$ .

Prozess	Zelle	$FF$ [%]	$J_{sc}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$V_{oc}$ [mV]	$\eta$ [%]
I	148Ab B – P(50)	78,6	23,3	603	11,0
II	241-4b B – P(20)	79,3	23,2	603	11,1
III	237-4b P(20) – B	80	22,7	595	10,8

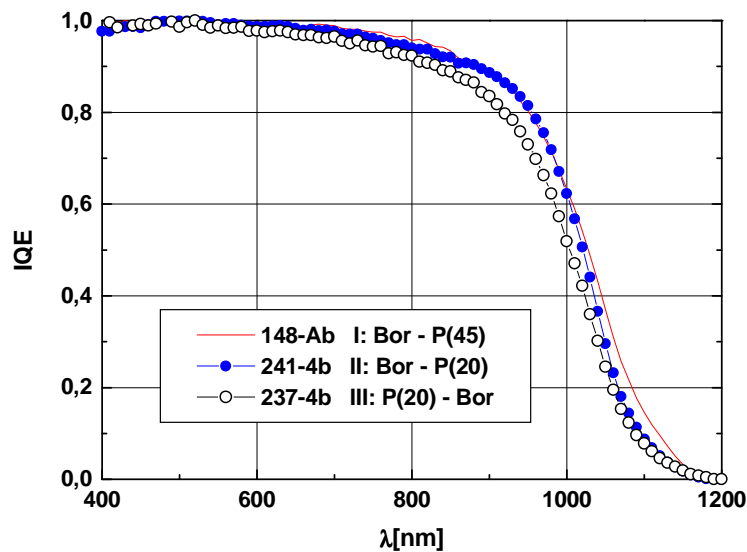
**Tab. 4.4:** Vergleich der I/V-Parameter der besten mc n-Typ Si-Solarzellen (ohne ARC), die mit drei unterschiedlichen Prozessen hergestellt wurden. „B“:  $90 \text{ } \Omega/\text{sq}$ - $\text{BBr}_3$ -Diffusion, „P(50)“ und „P(20)“:  $50$  bzw.  $20 \text{ } \Omega/\text{sq}$   $\text{POCl}_3$ -Diffusion. Die mc n-Typ Zellen 241-4b und 237-4b stammen aus zwei exakt benachbarten Positionen innerhalb des mc-Si Blocks.

Die I/V-Parameter der jeweils besten mit diesen Prozesssequenzen hergestellten Solarzellen sind in Tab. 4.4 aufgeführt. Aufgrund der unterschiedlichen Füllfaktoren ist es sinnvoll, das  $J_{sc}$  und das  $V_{oc}$  der Zellen zu vergleichen, hierbei zeigt sich:

- Wird die Phosphor-Diffusion nach der Bor-Diffusion durchgeführt (Prozess I+II) ergibt sich bezüglich der Solarzellparameter kein Unterschied zwischen der  $20 \text{ } \Omega/\text{sq}$  und der  $50 \text{ } \Omega/\text{sq}$ - $\text{POCl}_3$ -Diffusion.
- Beim direkten Vergleich von zwei Solarzellen, die aus zueinander benachbarten (also kristallographisch nahezu identischen) mc n-Typ Si Abschnitten mit Prozess II und Prozess III hergestellt wurden ist bei Prozess II das  $V_{oc}$  um  $8 \text{ mV}$  und das  $J_{sc}$  um  $0,5 \text{ mA/cm}^2$  höher als bei III.

Wodurch der Unterschied in  $V_{oc}$  und  $J_{sc}$  der beiden benachbarten mit Prozess II und III prozessierten Solarzellen bedingt ist, wird beim Vergleich der internen Quantenausbeuten dieser Zellen in Abb. 4.6 deutlich – zusätzlich ist hier auch die IQE der mit Prozess I prozessierten Solarzelle eingefügt.

Die Tatsache, dass die IQE im langwelligen Bereich der mit Prozess II (Phosphor nach Bor) hergestellten Solarzelle deutlich höher ist, als die IQE der benachbarten mc-Si Solarzelle, bei der die Diffusionen in umgekehrter Reihenfolge durchgeführt wurden (Prozess III), bestätigt die in Abschnitt 3.3.4 gemachte Beobachtung, bei der das  $\tau_{\text{volumen}}$  am Prozessende ebenfalls höher war, als die Phosphor-Diffusion nach der Bor-Diffusion durchgeführt wurde.



**Abb. 4.6:** Vergleich der IQE der drei mit Prozess I, II und III prozessierten mc n-Typ Solarzellen (aus Tab. 4.4) mit oxidpassivierter Emitteroberfläche.

Insgesamt lässt sich also sagen, dass der Gettereffekt des Phosphors – und damit das  $\tau_{\text{Volumen}}$  und das  $L_{\text{Diff}}$  am Prozessende – größer ist, wenn die  $\text{POCl}_3$ -Diffusion nach der  $\text{BBr}_3$ -Diffusion durchgeführt wird. Auswirkungen einer eventuellen Oberflächenverarmung des Emittersprofils konnten weder an den I/V-Parametern noch an der IQE der hier betrachteten mc n-Typ Solarzellen festgestellt werden. Zwar sind die mit Prozess I und Prozess II hergestellten Solarzellen nicht aus benachbarten Wafern hergestellt worden, doch handelt es sich dabei um die besten aus einer Vielzahl im Rahmen dieser Arbeit aus den unterschiedlichen n-Typ mc-Si-Blöcken hergestellten Solarzellen. Dies lässt den Schluss zu, dass das durch die  $20 \text{ } \Omega/\text{sq}$ - $\text{POCl}_3$ -Diffusion erzeugte BSF-Profil nicht tief genug ist, um eine Steigerung des  $V_{oc}$  und des  $J_{sc}$  (siehe Abb. 2.11) zu bewirken. Um noch tiefere Diffusionsprofile durch  $\text{POCl}_3$ -Diffusion zu erzeugen wären höhere Temperaturen oder längere Diffusionszeiten erforderlich. In beiden Fällen besteht die Gefahr, dass die Getterwirkung geringer ist als bei den bisher beschriebenen Diffusionsprozessen oder sogar eine Degradation des  $\tau_{\text{Volumen}}$  auftritt. Außerdem sind höhere Prozess- Temperaturen und Dauern in Hinblick auf eine zukünftige industrielle Umsetzung nicht wünschenswert. Eine andere Möglichkeit,  $S_{\text{Rück}}$  zu verringern, besteht darin, die Rückseite nicht vollständig zu kontaktieren, sondern eine Passivierungsschicht aufzubringen, die für die Kontaktierung dann nur lokal geöffnet wird. Die Realisierung von mc n-Typ Solarzellen mit entsprechenden Zellkonzepten wird in Kapitel 5 beschrieben.

### 4.3.7 MIRHP-Behandlung von oxidpassivierten BSF-Zellen

Von den n-Typ BSF-Solarzellen, die gemäß dem Prozess in Abb. 4.4 hergestellt, wurden zwei Cz-Si- und eine mc-Si-Solarzelle einer 60minütigen MIRHP-Behandlung bei  $400^\circ\text{C}$  mit dem Ziel der Defektpassivierung im Siliziumvolumen unterzogen um das  $L_{\text{eff}}$  zu steigern.

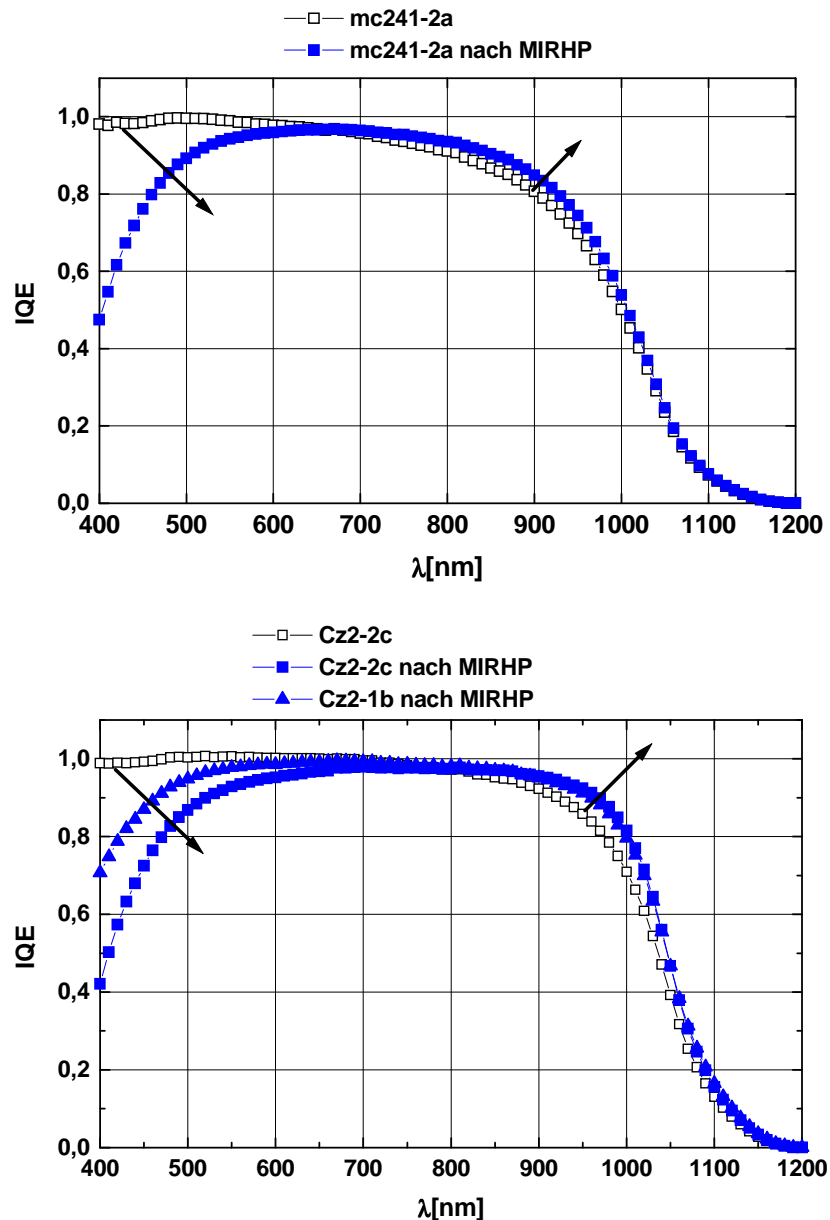
In Tab. 4.5 sind die I/V-Parameter dieser Solarzellen vor und nach der MIRHP-Behandlung gezeigt.

Probe	$FF$ [%]	$J_{sc}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$V_{oc}$ [mV]	$\eta$ [%]
<b>Cz2-1b</b>	78,2	24,1	608	11,5
<b>nach MIRHP</b>	78,9	22,9	600	10,9
<b>Cz2-2c</b>	77	23,8	608	11,0
<b>nach MIRHP</b>	77	22,4	595	10,4
<b>mc241-2a</b>	77,9	21,9	572	9,8
<b>nach MIRHP</b>	80,0	20,2	576	9,3

**Tab. 4.5:** Ergebnisse der I/V-Messungen von zwei n-Typ Cz-Si und einer mc n-Typ Si-Solarzelle vor und nach MIRHP-Behandlung.

Im Gegensatz zur deutlichen Verbesserung, die mit der MIRHP-Behandlung der BSF-Zellen ohne Oberflächenpassivierung des Emitters erzielt wurde, (Tab. 4.1) weisen hier alle Zellen nach der Wasserstoffpassivierung ein geringeres  $J_{sc}$  und somit einen geringeren Wirkungsgrad auf (Tab. 4.5). Bei den Cz-Zellen verringert sich auch das  $V_{oc}$  deutlich. Lediglich der Füllfaktor erhöht sich bei zwei Zellen – möglicherweise durch die Passivierung des offen liegenden p-n-Übergangs am gesägten Zellrand und durch eine Verringerung des Kontaktwiderstands der Metallkontakte durch die Temperaturbehandlung. Zur weiteren Analyse wurde die spektrale Antwort der Solarzellen vermessen (Abb. 4.7).

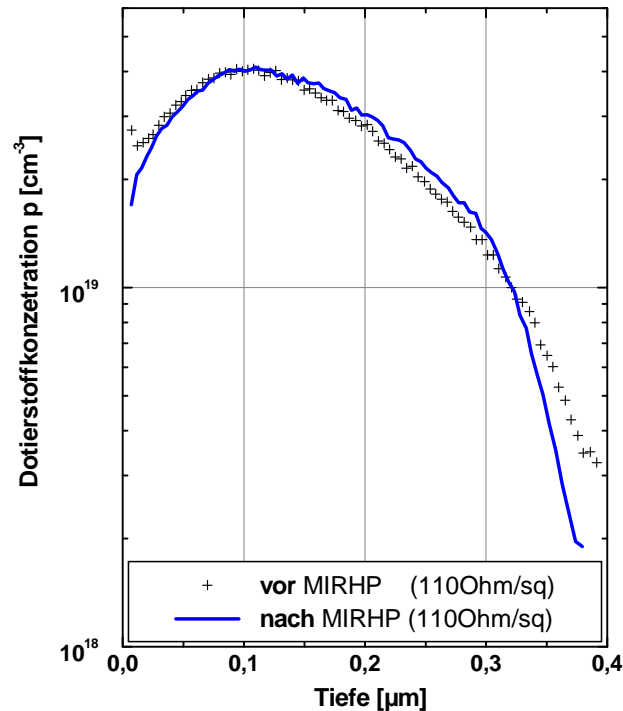
Bei allen drei gemessenen Zellen zeigt sich eine Verbesserung der IQE im Bereich zwischen 900 und 1000 nm, was auf eine Verbesserung des  $L_{eff}$  in der Zelle durch H-Passivierung von Störstellen im Si-Volumen zurückzuführen ist. Im Wellenlängenbereich unter 600 nm ist jedoch bei allen Proben ein starker Rückgang der IQE nach der MIRHP-Behandlung zu beobachten (Abb. 4.7). Da dies in diesem Ausmaß bei p-Typ-Si Solarzellen normalerweise nicht auftritt, liegt die Vermutung nahe, dass es sich um einen Mechanismus handelt, der die H-Atome auf die Bordotierung des Emitters der n-Typ-Zellen anders wirken lässt, als auf die Phosphoratome des n<sup>+</sup>-Emitters der p-Typ Zellen. Ein Kandidat für einen solchen Mechanismus wäre zum Beispiel die Deaktivierung von Akzeptoren (z.B. Bor) durch atomaren Wasserstoff (siehe z.B. [Lüdemann98]) und einer damit verbundenen Oberflächenverarmung der elektrisch aktiven Dotierstoffkonzentration des Emitters. Eine solche Verarmung könnte zumindest zum Teil für eine Zunahme der Oberflächenrekombination an der Vorderseite der Zelle verantwortlich sein.



**Abb. 4.7:** Vergleich der spektralen Antwort vor und nach MIRHP-Behandlung – oben eine mc-Si Zelle unten die Cz-Si Zellen.

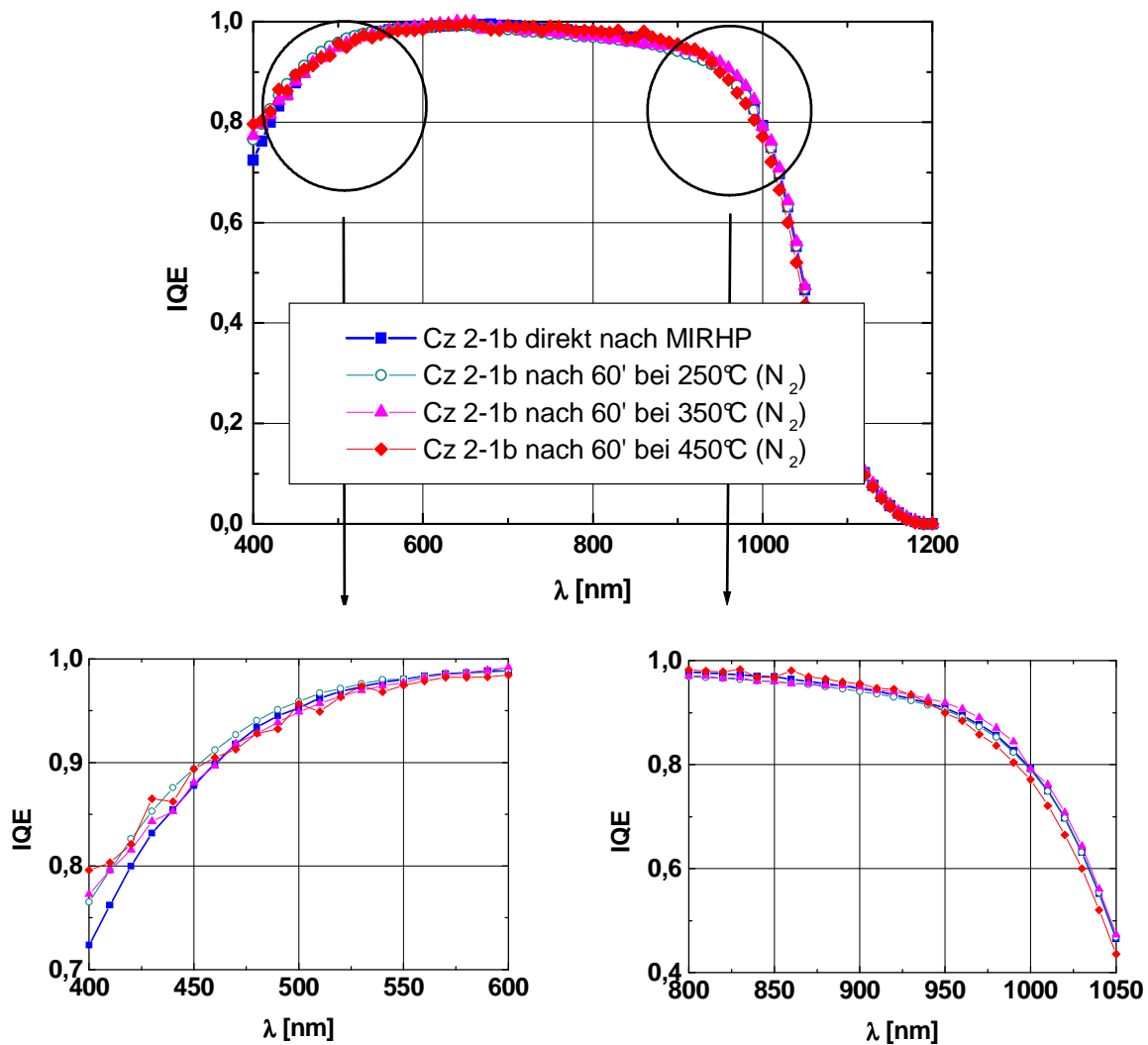
Zwar können auch Donatoren (z.B. Phosphor) auf diese Weise deaktiviert werden, jedoch besitzt dieser Mechanismus hierfür eine deutlich geringere Effizienz und thermische Stabilität. Das auf diese Weise deaktivierte Bor kann durch Tempern bei Temperaturen über  $160^\circ\text{C}$  reaktiviert werden [Lüdemann98]. So wird z.B. in [Fischer03] von einer Erhöhung des  $R_{sheet}$  eines Al-BSF von  $60 \Omega/\text{sq}$  auf  $180 \Omega/\text{sq}$  verbunden mit einer entsprechend verringerten Passivierungswirkung nach MIRHP-Behandlung berichtet. Die dort vorgestellten Messungen zeigen, dass der Wasserstoff durch Tempern bei  $400^\circ\text{C}$  in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre aus dem Wafer ausdiffundiert und der Schichtwiderstand nahezu auf seinen Ausgangswert zurückkehrt.

Um diese Hypothese zu überprüfen wurde hier zunächst an der Zelle Cz2-2c nach der MIRHP-Behandlung eine ECV-Messung durchgeführt. Das sich daraus ergebende Profil für die elektrisch aktive Dotierstoffkonzentration wird in Abb. 4.8 im Vergleich zu einer unbehandelten Probe gezeigt.



**Abb. 4.8:** ECV-Profil der Ladungsträgerkonzentration vor und nach MIRHP-Behandlung. 4-Punkt-Messungen des  $R_{\text{sheet}}$  ergaben vor und nach der MIRHP-Behandlung einen Wert von  $110 \Omega/\text{sq}$ .

Da sowohl die ECV-Messung als auch die Messung des Schichtwiderstands keinen Hinweis auf eine Deaktivierung des Wasserstoffs geben, scheint dies nicht die Ursache für die hohe Oberflächenrekombination bei den MIRHP-behandelten Proben zu sein. Um zu prüfen, ob das Vorhandensein von atomarem Wasserstoff auf eine andere Weise für die verringerte IQE im kurzwelligen Bereich verantwortlich ist, wurde die Probe Cz2-1b mehreren Temperschritten unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre unterworfen, und danach jeweils die spektrale Antwort der Zelle gemessen (Abb. 4.9). Bei  $\lambda = 400 \text{ nm}$  ist nach Tempern bei  $250^\circ\text{C}$  eine leichte Erhöhung der IQE von 0,72 auf 0,77 zu beobachten, jedoch bleibt dieser Wert auch nach einer Temperaturbehandlung bei  $450^\circ\text{C}$  mit 0,79 weit unter dem vor der MIRHP-Passivierung gemessenen Wert von 0,99. Dies bestätigt die oben gezeigten Ergebnisse der Vierpunkt- und ECV-Messungen, die auch darauf hindeuten, dass eine Deaktivierung von Boratomen für die verringerte IQE im Kurzwelligen nicht oder nur zu einem sehr geringen Anteil verantwortlich ist.



**Abb. 4.9:** IQE der BSF-Solarzelle Cz 2-1b direkt nach MIRHP (blaue Kurve) und nach mehreren Ausheizschritten unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre bei unterschiedlichen Temperaturen. Der erste Ausheizschritt wurde bei 250°C durchgeführt und die Temperatur in den nächsten Schritten jeweils um 100°C erhöht.

Somit scheint die Degradation der IQE im kurzwelligen Bereich irreversibel zu sein. Auf welche Weise die MIRHP-Behandlung das Auftreten dieses Phänomens bewirkt, ist noch nicht geklärt und ist Gegenstand weiterer Untersuchungen. Möglicherweise wird durch die Eindiffusion des Wasserstoffs die SiO<sub>2</sub>/Si-Grenzfläche geschädigt und dadurch die Zustandsdichte an der Emitteroberfläche stark erhöht. Die Tatsache, dass bei den Solarzellen ohne Oxidpassivierung eine *Erhöhung* des Wirkungsgrades durch MIRHP-Behandlung auftrat (Tab. 4.1) bestätigt die Vermutung, dass der Wasserstoff einen schädlichen Einfluss auf die SiO<sub>2</sub>-Passivierung und nicht auf den Bor-Emitter selbst hat. Auch andere im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Versuche, mc n-Typ-Si Solarzellen mit oxypassiviertem Emittter durch MIRHP-Behandlung bei 350°C zu passivieren, führten zu einer Verringerung des Wirkungsgrades dieser Zellen aufgrund eines geringeren  $J_{sc}$  nach dem Passivierungsschritt. Trotzdem ist es denkbar, dass es durch Anpassen der Dauer und Temperatur der MIRHP-

Behandlung möglich sein könnte, eine H-Passivierung der Defekte im Volumen zu erzielen, ohne dass der schädliche Effekt an der Vorderseite der Solarzelle auftritt.

Eine andere Art von Wasserstoffbehandlung, nämlich das kurzzeitige Feuern (bei ca. 900°C) einer auf das dünne SiO<sub>2</sub> aufgetragenen PECVD-SiN<sub>x</sub> zusammen mit den Siebdruckkontakten, wirkt sich laut [Buck06] nicht negativ auf die IQE von n-Typ BSF-Solarzellen aus. Der dort verwendete Emitter hat ein R<sub>sheet</sub> von ca. 60 Ω/sq und die IQE der mit diesem Prozess hergestellten Solarzellen beträgt bei 400 nm nahezu 1.

## 4.4 Zusammenfassung

In den vorangegangenen Abschnitten wurde die Herstellung von BSF-Solarzellen mit ganzflächig kontaktierter Rückseite auf mc n-Typ Si Substraten beschrieben. Zunächst wurden BSF-Solarzellen ohne Emitterpassivierung hergestellt und dabei ein Wirkungsgrad von 10,4% auf mc n-Typ Si (ohne ARC) nach H-Passivierung von Defekten im Si-Volumen und 10,7% auf n-Typ Cz Si erreicht. Die nachträgliche Beschichtung der so hergestellten Proben mit SiN<sub>x</sub> in einem Remote-Plasma PECVD-Reaktor ergab eine Verringerung des V<sub>oc</sub>. Da bei diesem Niedertemperaturprozess eine Beeinflussung der τ<sub>Volumen</sub> und der Rückseitenrekombination ausgeschlossen werden kann, wird eine Erhöhung der S<sub>Front</sub> als Ursache vermutet. Dieser depassivierende Effekt von PECVD-SiN<sub>x</sub> auf p<sup>+</sup>-Si wird durch die in Abschnitt 3.1.2.3 beschriebene Untersuchung belegt.

Die mit oxidpassiviertem Emitter hergestellten BSF-Zellen weisen eine hohe IQE im kurzwelligen Bereich auf, was sich in einem erhöhten J<sub>sc</sub> und damit einer Steigerung des Wirkungsgrads der mc-Si Zellen auf 11,0% und der Cz-Si Solarzellen auf 11,5% ausdrückt. Nach Beschichtung mit einer Doppelantireflexschicht hat die mc-Si Zelle einen Wirkungsgrad von 14,7% und die Cz-Si Zelle 16,4%.

In Abschnitt 3.3.4 wurde bereits anhand von μW-PCD-Messungen gezeigt, dass sich am Ende des Solarzellprozesses ein höheres τ<sub>Volumen</sub> im mc n-Typ Si ergibt, wenn die Phosphor-Diffusion nach der Bor-Diffusion durchgeführt wird. Hier wurde jetzt anhand von Untersuchungen auf Solarzellebene gezeigt, dass diese Reihenfolge der Diffusionen außer zu erhöhten τ<sub>Volumen</sub> auch zu höheren V<sub>oc</sub> und J<sub>sc</sub> führt. Der Vergleich der IQEs von mc n-Typ Solarzellen die mit verschiedenen Reihenfolgen der Diffusionen prozessiert wurden zeigt, dass auch eine nach der Bor-Diffusion durchgeführte 20 Ω/sq-POCl<sub>3</sub>-Diffusion keine schädliche Auswirkungen auf das bordiffundierte Emitterprofil und damit auf das S<sub>Front</sub> hat.

Beim Versuch, den Wirkungsgrad von oxidpassivierten mc und Cz n-Typ BSF-Solarzellen durch eine H-Passivierung der Defekte im Si-Volumen mittels MIRHP-Behandlung zu erhöhen, trat eine deutliche Verringerung des J<sub>sc</sub> auf. Die Analyse der IQEs zeigt, dass nach der MIRHP-Behandlung die spektrale Antwort im Bereich zwischen 400 und 600 nm stark verringert und damit das S<sub>Front</sub> erhöht ist. Zunächst wurde vermutet, dass dies von einer

elektrischen Deaktivierung der Boratome an der Emitteroberfläche und einer daraus folgenden Oberflächenverarmung des Emitterprofils herrühren könnte. Die hier vorgestellten Untersuchungen widerlegen dies jedoch. Es bleibt die Vermutung, dass der Wasserstoff unter den hier gewählten Prozessbedingungen (MIRHP bei 400°C während 1h) auf eine noch nicht geklärte Weise die SiO<sub>2</sub>/Si-Grenzfläche schädigt.

Aus der Tatsache, dass trotz hohem  $\tau_{\text{volumen}}$  am Prozessende und sehr geringer  $S_{\text{Front}}$  der oxidpassivierten BSF-Solarzellen das  $V_{oc}$  auch bei einer 20  $\Omega/\text{sq}$ -POCl<sub>3</sub>-Diffusion für n-Typ mc und Cz-Solarzellen auf 604 mV limitiert bleibt, wird geschlossen, dass mit dem BSF-Solarzellkonzept auf n-Typ Si keine für hohe Wirkungsgrade ausreichende Passivierung der Solarzellenrückseite erzielt werden kann. Als Konsequenz daraus werden im folgenden Kapitel verbesserte Solarzellenkonzepte mit einer oxidpassivierten Rückseite und lokalen Rückkontakten vorgestellt.



## 5 Verbesserte mc n-Typ Si-Solarzellenkonzepte

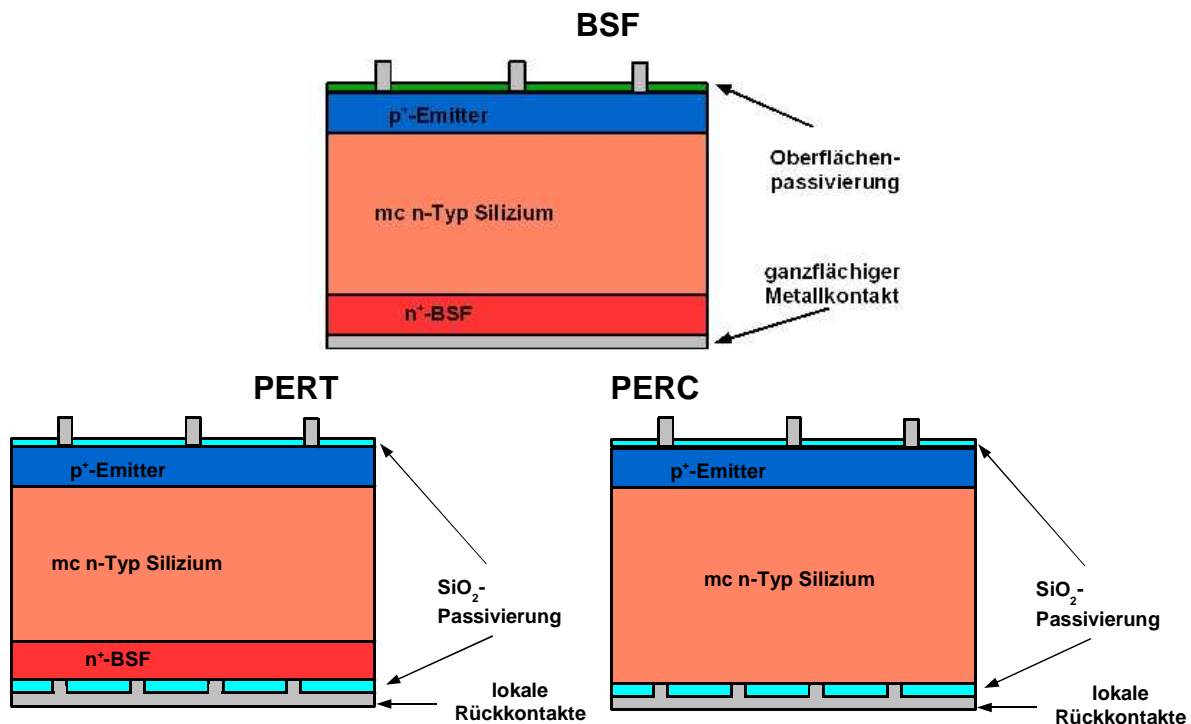
In den vorangegangenen Abschnitten wurde anhand der internen Quantenausbeuten im kurzwelligen Bereich deutlich, dass die Frontseite der bisher hergestellten Solarzellen bezüglich Oberflächenrekombination und Rekombination im Emitter bereits eine sehr gute Qualität aufweist. Eine wichtige Weiterentwicklung – vor allem hinsichtlich der Entwicklung eines industriell relevanten Prozesses – wird die Herstellung von Solarzellen mit SiC<sub>x</sub>-passiviertem Emitter sein. Um mit Laborprozessen noch höhere Wirkungsgrade zu erzielen sind Solarzellprozesse unter Einbeziehung von Al- und P-Prägetterschritten viel versprechend (siehe Getterstudien in Abschnitt 1.3). Das Potential, das das hohe  $\tau_{\text{Volumen}}$  des mc n-Typ Si-Materials in Kombination mit dem hohen impliziten  $V_{oc}$  des oxidpassivierten Bor-Emitters bietet, kann aber erst vollständig ausgeschöpft werden, wenn es gelingt, die rückseitige Rekombination deutlich zu verringern. Da jedoch für eine gute Rückseitenpassivierung beim BSF-Zellkonzept gemäß den in Abschnitt 2.3 vorgestellten Simulationen BSF-Profilertiefen von mindestens 3  $\mu\text{m}$  erforderlich sind und für diese wiederum sehr lange dauernde Phosphor-Diffusionen durchgeführt werden müssen, bieten sich stattdessen Zellkonzepte mit passivierter Rückseite und lokalen Rückkontakten an. Ein prozesstechnisch sehr aufwändiges Konzept mit hohem Wirkungsgradpotential ist das so genannte PERL-Konzept (Passivated Emitter Rear Locally diffused)<sup>39</sup>. Hierbei wird auf der Rückseite nur an den Stellen, die später kontaktiert werden ein hoch dotiertes lokales BSF diffundiert. Die übrige Fläche auf der Zellrückseite wird mit einem thermischen SiO<sub>2</sub> passiviert. Die hohe Dotierung unter den Metallkontakten sorgt dafür, dass die Minoritätsladungsträger von dort ferngehalten und somit an der Rekombination gehindert werden. Die Passivierung durch das thermische SiO<sub>2</sub> auf der übrigen Fläche ist bei niedrigen Dotierungen effektiver als bei höheren (z.B. [Aberle00]). Die Kombination aus den beiden Elementen ergibt folglich eine sehr niedrige ORG an der Rückseite einer PERL-Zelle. Abgesehen vom höheren prozesstechnischen Aufwand hat dieses Konzept insbesondere für mc-Si deutliche Nachteile. Um eine lokale Diffusion durchzuführen wird als Diffusionsbarriere üblicherweise ein dickes ( $d \approx 110 \text{ nm}$ ) thermisches SiO<sub>2</sub> aufgewachsen<sup>40</sup>, welches dann photolithographisch geöffnet wird. Bei FZ-Si ist dies problemlos bei Temperaturen von ca. 1050°C in 2 bis 3 h ohne Degradation des  $\tau_{\text{Volumen}}$

---

<sup>39</sup> Mit diesem Konzept wurde mit 24,7% der bisher höchste Wirkungsgrad einer Solarzelle aus kristallinem Silizium bei Beleuchtung mit AM 1.5 realisiert [Zhao99]

<sup>40</sup> Die für p-Typ-Si existierende Alternative des LFC-Prozesses [Glunz04] ist für BSF-Zellen auf n-Typ Si nicht einsetzbar. Der LFC-Prozess ermöglicht lediglich die Herstellung von n-Typ Zellen mit lokalen *rückseitigen* Emitterstrukturen.

möglich. Für mc Si kann durch Verwendung der so genannten nassen Oxidation<sup>41</sup> die Oxidationsrate stark erhöht werden, so dass bei Temperaturen unter 900°C vergleichbar kurze Prozesszeiten benötigt werden [Schultz05]. Die dafür notwendige technische Ausstattung stand jedoch an der Universität Konstanz nicht zur Verfügung. Ein weiteres Problem bei der Anwendung des PERL-Konzeptes auf mc Si ist die Tatsache, dass die reinigende Wirkung des P-Diffusionsgetters auf das Si-Substrat zur Erreichung akzeptabler Wirkungsgrade unbedingt benötigt wird und die Effizienz dieses Getterschritts bei einer lokalen P-Diffusion stark verringert ist. Um dies zu umgehen, könnte man dem Zellprozess einen P-Prägetterschritt vorausgehen lassen, was jedoch zu einem noch komplexeren Prozess führt.



**Abb. 5.1:** Übersicht über die in dieser Arbeit untersuchten Zellkonzepte. Oben das BSF-Konzept mit ganzflächig kontaktierter Rückseite (Kapitel 4) unten links das PERT-Solarzellkonzept (Kapitel 5.1) und unten rechts das PERC-Konzept (Kapitel 5.2).

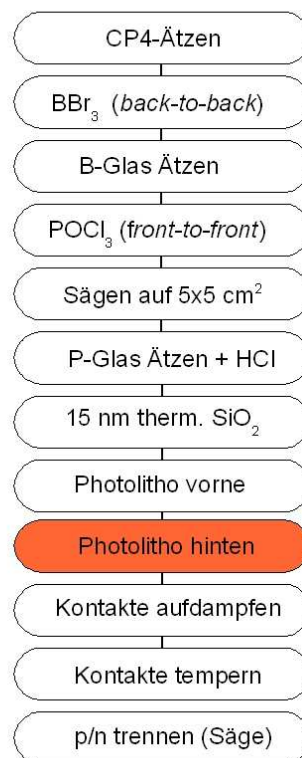
In den folgenden beiden Abschnitten wird deshalb die Herstellung von Solarzellen beschrieben, die auf zwei anderen bereits in Abschnitt 2.1 vorgestellten Zellkonzepten basieren: das PERC- und das PERT-Solarzellkonzept. Auf n-Typ Silizium wurden solche Solarzellen bisher nur mit monokristallinem FZ oder Cz-Si realisiert – hier werden die ersten multikristallinen n-Typ PERC- und PERT-Solarzellen vorgestellt.

<sup>41</sup> Dabei wird Wasserdampf zusätzlich zum Sauerstoff in das Oxidationsrohr geleitet. Die größte Reinheit hat dieser Wasserdampf, wenn er in einem Reaktor direkt vor dem Oxidationsrohr erzeugt wird, in dem hochreines, gasförmiges H<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> zu H<sub>2</sub>O verbrannt werden („pyrogenic steam“).

## 5.1 PERT-Zellen auf mc und Cz n-Typ Silizium

Ein Konzept, das die oben genannten Nachteile des PERL-Konzeptes vermeidet, aber dennoch eine gegenüber dem BSF-Konzept deutlich verbesserte Rückseitenpassivierung bietet, ist das so genannte PERT-Zellkonzept (Passivated Emitter Rear Totally diffused [Blakers89]): Es ergibt sich aus dem in Abb. 4.4 beschriebenen Prozess für die BSF-Zellen durch Hinzufügen eines zusätzlichen Photolithographieschrittes. Hier wird das beidseitig aufgewachsene, passivierende thermische Oxid auf der Rückseite nicht komplett entfernt, sondern mittels Ätzen in gepufferter HF und einer Photolackmaske nur lokal geöffnet. Das anschließend ganzflächig aufgedampfte Metall kontaktiert das BSF nur an diesen Öffnungen (Abb. 5.1). Eine weitere Optimierung, die darin bestehen könnte, eine schwächere P-Diffusion zu verwenden um die Passivierungswirkung des  $\text{SiO}_2$  zu erhöhen (2-8) (siehe auch [Aberle90]) dürfte für mc-Si eher unvorteilhaft sein, da dann der Gettereffekt schwächer wird.

Es wurden PERT-Zellen auf mc und Cz n-Typ Si-Substraten hergestellt. Auf der Rückseite wurden im dünnen thermischen  $\text{SiO}_2$  im Abstand von 1 mm Punkte mit einem Durchmesser von 100  $\mu\text{m}$  photolithographisch geöffnet. Nach dem Ablösen des Photolacks wurden auf die Rückseite nacheinander 50 nm Ti, 50 nm Pd und 3  $\mu\text{m}$  Ag mittels Elektronenstrahlverdampfung abgeschieden. Anschließend erfolgten ein 30minütiger FGA bei 380°C und das Aussägen der Zellen auf 2×2 cm<sup>2</sup> (Abb. 5.2).



**Abb. 5.2:** Zellprozess zur Herstellung von PERT-Solarzellen auf n-Typ Si. Im Vergleich zum BSF-Zellprozess wird ein zusätzlicher Photolithographieschritt benötigt. Für die P-Diffusion wurde die 50  $\Omega/\text{sq}$ - $\text{POCl}_3$ -Diffusion verwendet.

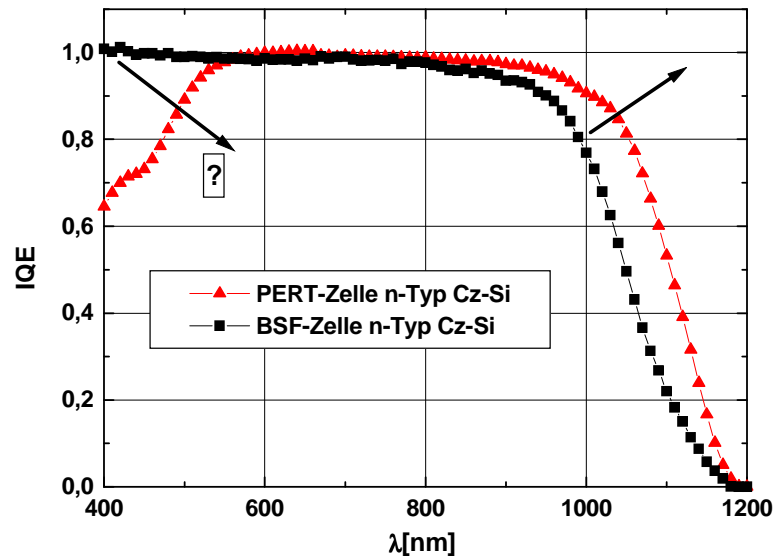
Die Ergebnisse der I/V-Messungen an den Zellen mit dem höchsten Wirkungsgrad sind in Tab. 5.1 aufgeführt. Der beste Füllfaktor einer PERT-Zelle auf mc n-Typ Si mit diesem Prozess beträgt 78% (nicht in der Tabelle aufgeführt). Zusammen mit den Ergebnissen der Cz-Si Zelle in Tab. 5.1 bedeutet dies, dass das Rückkontaktschema bezüglich Kontakt- und Serienwiderstand gute Werte aufweist. Im Vergleich zu den BSF-Zellen (Tab. 4.3) fällt die deutliche Steigerung des  $J_{sc}$  auf. Dies ergibt trotz des geringeren  $V_{oc}$  für die Cz-PERT-Zelle eine deutliche Steigerung des Wirkungsgrades. Auch für die mc-PERT-Zelle wird (trotz des bei dieser Zelle geringeren Füllfaktors) mit 11,6% im Vergleich zur besten BSF-Solarzelle ein etwas höherer Wirkungsgrad erreicht.

$2 \times 2 \text{ cm}^2$	$FF$ [%]	$J_{sc}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$V_{oc}$ [mV]	$\eta$ [%]
<b>Cz 2Cb</b>	77,6	26,3	594	12,1
<b>mc153Bb</b>	75	25,8	596,6	11,6
<b>mit DARC</b>	74,2	34	600,8	<b>15,2</b>

**Tab. 5.1:** I/V-Parameter der besten n-Typ PERT-Zellen. Die mc n-Typ Si Solarzelle mc153Bb wurde mit einer Doppellantireflexschicht versehen, was den Wirkungsgrad von 11,6% auf 15,2% erhöhte. Dies ist der höchste bisher veröffentlichte Wirkungsgrad einer multikristallinen n-Typ Si-Solarzelle.

Zur weiteren Analyse wurde die spektrale Antwort der PERT-Zellen gemessen: Abb. 5.3 zeigt die IQE der besten Cz-PERT-Zelle im Vergleich zur besten Cz-BSF-Zelle. Im Wellenlängenbereich zwischen 800 und 1200 nm ist die spektrale Antwort der PERT-Zelle gegenüber der BSF-Zelle deutlich verbessert und belegt damit die sehr gute Rückseitenpassivierung der PERT-Zellen. An der Vorderseite scheint hingegen die Oberflächenrekombination viel stärker zu sein, als dies bei der BSF-Zelle der Fall ist. Da das passivierende Oxid auf der Vorder- und Rückseite in ein und demselben Prozessschritt aufgewachsen wird, scheidet der Oxidationsprozess selbst als Ursache aus. Eine mögliche Erklärung für die schlechte IQE der PERT-Zelle im Bereich zwischen 400 und 600 nm ist ein eventuell nicht HF-resistenter Photolack auf der Vorderseite der Zelle. Dadurch wäre das Oxid nicht nur an den für die Kontaktfinger geöffneten Stellen sondern auch an den eigentlich zu passivierenden Flächen zumindest teilweise entfernt worden. Da beim Softbake der als zweites belackten Seite die erste Seite noch ein zweites Mal mitgebacken wird, ist es schwierig, die Dauer und Temperatur dieser beiden Softbakeschritte für beide Seiten gleichzeitig zu optimieren. Ein Entkoppeln der Prozessierung von Vorder- und Rückseite ist deshalb notwendig. Dies kann erreicht werden, indem während der Photolithographieprozess auf der einen Seite durchgeführt wird, die jeweils andere Seite durch einen Photolack geschützt wird, der nicht geöffnet wird. Dies erfordert allerdings zwei zusätzliche Beschichtungen mit Photolack inklusive Softbake. Einen Hinweis darauf, dass tatsächlich das

simultane Belackern der beiden Seiten die Ursache für die schlechte IQE im kurzwelligen darstellen könnte, gibt auch der Blick auf die IQE der PERC-Zellen (Abb. 5.6), bei denen sich bei gleichem Photolithographieprozess dasselbe Problem zeigt.



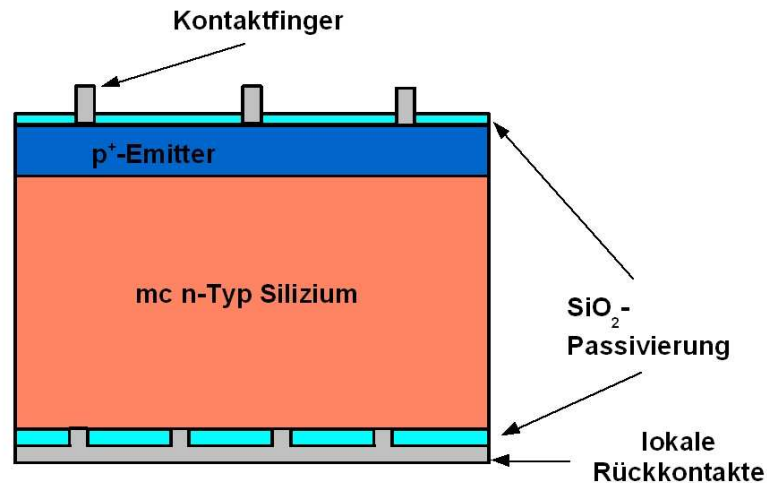
**Abb. 5.3:** Vergleich der IQE einer Cz-BSF-Zelle mit einer Cz-PERC-Zelle Cz2Bd. Die gegenüber der BSF-Zelle deutlich verbesserte IQE im Langwelligen zeigt die sehr gute Rückseitenpassivierung der PERT-Zelle. Der Rückgang der IQE im Bereich zwischen 400 und 550 nm ist vermutlich durch Prozessinstabilitäten bedingt.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der Verlust im  $J_{sc}$  aufgrund der schlechten IQE im Kurzwelligen durch die exzellente IQE im Langwelligen überkompensiert wird. Das  $V_{oc}$  bleibt jedoch gegenüber den mit dem BSF-Konzept realisierten Werten zurück. An dem hier verwendeten n-Typ Cz-Si Material wurde nach der Prozesssequenz P-Diff, B-Diff und Oxidation ein  $\tau_{Volumen}$  von 400  $\mu\text{s}$  gemessen, wobei für die  $\mu\text{W}$ -PCD-Messung Emitter und BSF entfernt und die Oberflächen mit Jod-Ethanol passiviert wurden. Gemäß (Abschnitt 1.2.6) folgt dann mit  $S = 18 \text{ cm/s}$  für die Volumenlebensdauer  $\tau_{Volumen} = 770 \mu\text{s}$  – dies entspricht  $L_{diff} = 930 \mu\text{m}$ . Daraus ergibt sich dann durch Berechnung mit [Fischer02] für die Cz-PERC-Solarzelle ein  $S_{rück}$  von weniger als 70 cm/s und ein  $L_{eff}$  über 2000  $\mu\text{m}$ .

## 5.2 PERC-Zellen auf mc und Cz n-Typ-Silizium

Der Prozess zur Herstellung von PERC-Solarzellen [Green99] beinhaltet dieselben photolithographischen Prozessschritte für die Kontaktierung der Vorder- und Rückseite wie das in Abschnitt 5.1 beschriebene PERT-Konzept. Im Unterschied zu jenem, wird beim PERC-Konzept auf der Rückseite keine BSF-Diffusion durchgeführt. Dies stellt eine Vereinfachung des Prozesses gegenüber dem PERT-Konzept dar. Aufgrund des fehlenden BSF gelangen zwar mehr Minoritätsladungsträger an die Rückseite, die Wahrscheinlichkeit, dass diese dort rekombinieren wird jedoch geringer sein als beim PERT-Konzept, da die mit

SiO<sub>2</sub> erreichbare ORG aufgrund der niedrigen Dotierkonzentration ( $5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  für 1  $\Omega\text{cm}$  im Vergleich zu  $1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  für das 50  $\Omega/\text{sq}$  P-BSF) viel kleiner ist. Dies wird deutlich, wenn man z.B. die in [Cuevas96] beschriebene empirische Beziehung  $S \approx N_D \times 10^{-16} \text{ cm}^4 \text{ s}^{-1}$  für  $N_D \geq 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  zugrunde legt. Das PERC-Konzept hat also das Potential, mit einem gegenüber dem PERT-Konzept vereinfachten Prozess zu vergleichbaren Wirkungsgraden zu führen.



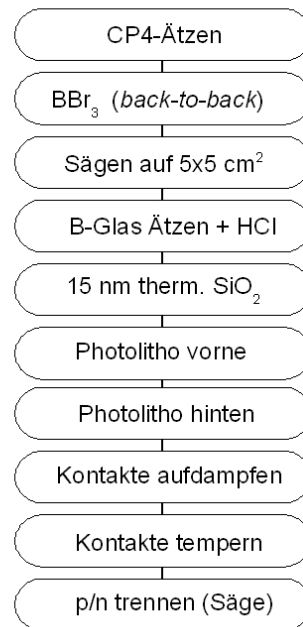
**Abb. 5.4:** Schema der PERC-Solarzelle – Auf der Rückseite wird keine BSF-Diffusion vorgenommen, sondern das oxidpassivierte Substrat an lokalen Öffnungen direkt kontaktiert.

Der Prozess zur Herstellung von n-Typ PERC-Zellen würde also zunächst wie in Abb. 5.5 dargestellt aussehen. Dabei ergeben sich zwei wichtige Fragestellungen:

- Wie wirkt sich die Bor-Diffusion und die anschließende thermische Oxidation auf das  $\tau_{\text{volumen}}$  von mc n-Typ-Si aus, wenn vorher kein P-Diffusionsgettern (Prägettern) erfolgt?
- Welches Metall weist einen ausreichend geringen Kontaktwiderstand zu n-Typ Si mit einer Dotierung von  $5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  (entspricht  $\rho = 1 \Omega\text{cm}$ ) auf und wie muss die Geometrie (Durchmesser und Abstand) der lokalen rückseitigen Punktkontakte unter Berücksichtigung der verringerten Querleitfähigkeit (fehlendes BSF) aussehen?

Zunächst wurden PERC-Zellen mit dem Prozess aus Abb. 5.5 hergestellt, das heißt es wurde kein Prägettern mittels einer Phosphor-Diffusion durchgeführt. Auf der Zellrückseite wurden im Abstand von 1 mm Punkte mit 200  $\mu\text{m}$  Durchmesser photolithographisch geöffnet. Dabei wurde zur Kontaktierung des n-Typ Si-Substrats 50 nm aufgedampftes Ti verwendet (darüber 50nm Pd und abschließend 3  $\mu\text{m}$  Ag). Die Daten der besten mit diesem Prozess hergestellten Solarzellen sind in Tab. 5.2 aufgeführt. Der relativ niedrige Füllfaktor rührt in diesem Fall vor

allen von unterdimensionierten Kontaktfingern auf der Vorderseite<sup>42</sup> her ( $15 \times 3 \mu\text{m}^2$  anstelle von ca.  $20 \times 8 \mu\text{m}^2$ ).



**Abb. 5.5:** Prozessschema für PERC-Zellen auf n-Typ Si. Gegenüber dem PERT-Prozess Abb. 5.2 wurde die  $\text{POCl}_3$ -Diffusion weggelassen. Deshalb sollte der spezifische Widerstand des Si-Substrats möglichst unter  $1 \Omega\text{cm}$  liegen.

$2 \times 2 \text{ cm}^2$ ohne ARC	$FF$ [%]	$J_{sc}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$V_{oc}$ [mV]	$\eta$ [%]
mc 158Aa	71,7	24,4	585	10,2

**Tab. 5.2:** I/V-Daten der besten PERC-Zelle auf mc n-Typ Si ohne Antireflexbeschichtung.

Die Kurzschlussstromdichte und die offene Klemmenspannung der PERC-Zelle sind für eine Zelle mit Rückseitenpassivierung sehr gering – die Ursache hierfür wird in einer Degradation von  $\tau_{\text{Volumen}}$  des mc n-Typ Si aufgrund des fehlenden P-Getters vermutet.

In einem weiteren Experiment wurden deshalb erneut PERC-Zellen mit dem Prozess aus Abb. 5.5 hergestellt, mit dem Unterschied, dass dieses Mal ein P-Prägetterschritt voranging. Dieser besteht darin, dass an den mc n-Typ Si Wafern nach dem Sägeschadenätzen eine

<sup>42</sup> Hier wurde ein spezieller Photolack getestet, der es ermöglicht einen Lift-Off durchzuführen wenn auf die Ti/Pd-Schicht direkt mehr als  $3 \mu\text{m}$  Ag aufgedampft werden. Damit soll der abschließende Ag-Galvanikschritt entfallen.

beidseitige  $50\Omega/\text{sq}$   $\text{POCl}_3$ -Diffusion durchgeführt wird und die diffundierte Schicht anschließend mit CP6 abgeätzt wird. Um möglichst viel von den gegeterten Verunreinigungen zu entfernen, wurde hierbei eine Schicht von  $20\ \mu\text{m}$  abgeätzt. Eine weitere Änderung gegenüber dem oben vorgestellten Experiment bestand in der Geometrie der Metallkontakte: Zum einen wurde hier durch Verwendung von Ag-Galvanik für eine ausreichende Dimensionierung der vorderseitigen Kontaktfinger gesorgt, zum anderen wurde für die Rückseite eine speziell für dieses Zellkonzept entworfene Photomaske verwendet, mit der im Oxid  $50\ \mu\text{m}$  große Punkte im Abstand von  $600\ \mu\text{m}$  geöffnet wurden. Der geringere Punktabstand soll dem für PERC-Zellen relativ hohen spezifischen Widerstand von  $1,2\ \Omega\text{cm}$  Rechnung tragen. Zusätzlich wird die Mobilität der Ladungsträger durch Streuung an Versetzungen deutlich verringert [Nussbaumer98], welche den elektrischen Widerstand über eine Korngrenze hinweg deutlich erhöhen kann [Diaz02]. Deshalb ist es für mc-Si günstiger die lokalen Kontakte in geringerem Abstand zueinander zu platzieren um so viele Körner wie möglich zu kontaktieren [Schultz05a]. Diese Änderungen führten hier zu einer deutlichen Verbesserung des Füllfaktors auf fast 79% (Tab. 5.3).

$2\times 2\ \text{cm}^2$ ohne ARC	$FF$ [%]	$J_{sc}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$V_{oc}$ [mV]	$\eta$ [%]
mc 316Dd	78,7	20,8	584	9,6

**Tab. 5.3:** I/V-Daten der besten PERC-Zelle aus dem Prozess mit P-Prägettern und optimierten Metallkontakten (ohne Antireflexbeschichtung).

Der Wirkungsgrad dieser PERC-Zelle ist aufgrund des niedrigen  $J_{sc}$  und  $V_{oc}$  wiederum sehr gering. Um die Ursache hierfür zu finden, wurde die spektrale Antwort der Solarzelle vermessen (Abb. 5.6). Die niedrige IQE im kurzwelligen Bereich deutet auf eine sehr schlechte Passivierungsqualität des thermischen Oxids hin. Da das  $\text{SiO}_2$  gleichzeitig auf der Vorder- und Rückseite der Zelle aufgewachsen wird, würde die eine geringe Passivierungswirkung des  $\text{SiO}_2$  – neben einer eventuellen Degradation von  $\tau_{\text{Volumen}}$  z.B. während der thermischen Oxidation – auch die niedrige IQE im langwelligen Bereich erklären.

Mit der Verwendung von aufgedampften  $50\ \mu\text{m}$  Ti-Punktkontakten im Abstand von  $600\ \mu\text{m}$  wurde also ein Rückkontaktschema gefunden, welches für die Kontaktierung des  $1\ \Omega\text{cm}$  n-Typ Substrates sehr gut geeignet ist. Dies drückt sich durch einen Füllfaktor der besten Zelle von annähernd 79% aus. Die Kombination aus thermischer Oxidation und beidseitigem Photolithographieprozess erwies sich hier jedoch als nicht besonders stabiler Prozess, so dass auch mit dem aufwändigeren Prozess - der P-Prägettern miteinschließt - gegenüber dem BSF-Konzept keine Steigerung des  $J_{sc}$  und  $V_{oc}$  erzielt wurde.

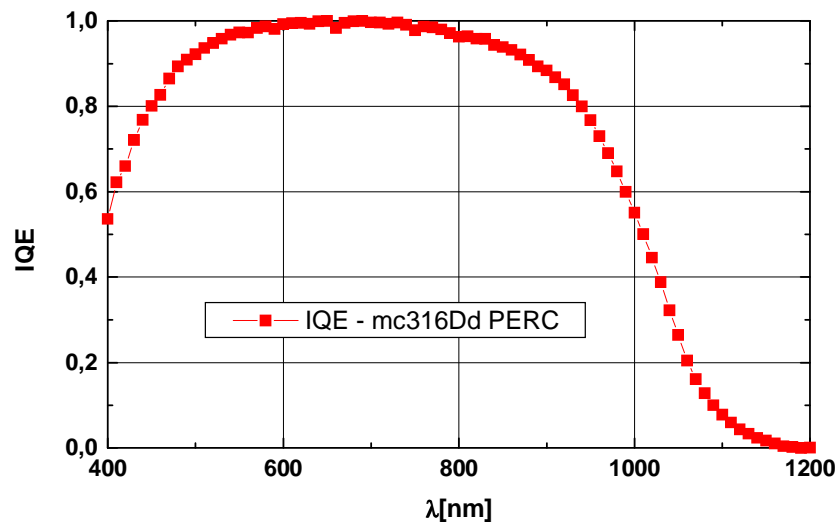


Abb. 5.6: Spektrale Antwort der PERC-Zelle 316Dd (Tab. 5.3).

## 5.3 Zusammenfassung

Das im vorherigen Abschnitt beschriebene *PERC-Konzept* erscheint vor allem für *monokristallines* n-Typ Si geeignet, da nur bei diesem auf ein zusätzliches Phosphor-Prägettern verzichtet werden kann. Somit stellt das PERC-Konzept nur für *monokristalline* Si-Substrate eine Vereinfachung gegenüber dem PERT-Konzept dar<sup>43</sup>. Falls es gelingt, die Oberflächenpassivierung mit thermischem SiO<sub>2</sub> durch Niedertemperaturprozesse (PECVD-SiC<sub>x</sub> und/oder SiN<sub>x</sub>) zu ersetzen, wäre die Verwendung des PERC-Konzepts auch auf *mc* n-Typ Si – vor allem auf dünneren Wafern – selbst ohne Prägettern denkbar.

Das *PERT-Konzept* hingegen eignet sich sehr gut sowohl für *monokristallines* als auch für *multikristallines* n-Typ Si. Für beide Substrattypen konnten hier deutliche Steigerungen des  $J_{sc}$  erreicht werden. Eine Erhöhung des  $V_{oc}$  wurde durch eine prozessbedingte schlechte Passivierungsqualität des SiO<sub>2</sub> an der Vorderseite verhindert. Dennoch wurde hier mit 15,2% mit dem PERT-Konzept der höchste bisher für mc n-Typ Si Solarzellen veröffentlichte Wert erreicht. Bei einer Optimierung der BSF-Diffusion in Hinblick auf  $S_{Rück}$ , Getterwirkung und Kontaktierbarkeit mit siebgedruckten Kontakten ist das PERT-Konzept auch eine viel versprechende Option für die industrielle Herstellung von mc n-Typ Solarzellen: An der

<sup>43</sup> Da hierfür im Moment auf dem Markt keine Nachfrage besteht, sind monokristalline n-Typ Si Wafer (FZ und Cz) mit  $\rho < 0,5 \Omega\text{cm}$  nicht kommerziell erhältlich. Deshalb konnte das PERC-Konzept hier nur auf mc n-Typ Si realisiert werden.

Universität Konstanz wurden bereits erfolgreich großflächige PERT-Solarzellen ( $12,5 \times 12,5 \text{ cm}^2$ ) auf mc n-Typ Si-Substraten mit siebgedruckten Kontakten und einem  $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$ -Stapel auf der Vorderseite hergestellt. Dabei wurde auf mc n-Typ Si ein Wirkungsgrad von 14,7% und auf n-Typ Cz-Si 17,1% erzielt [Buck06].

## Zusammenfassung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Charakterisierung von multikristallinem (mc) n-Typ Si und der Entwicklung eines Solarzellenprozesses auf diesem Material. Dazu wurden die elektrischen Eigenschaften von mehreren im Rahmen des EU-geförderten NESSI-Projektes (Ref. Nr. ENK6-CT2002-00660) von der Deutschen Solar AG hergestellten mc n-Typ Si Blöcken (Sb, As und P-dotiert) in Abhängigkeit von der Position im Block charakterisiert (Leitfähigkeit, Hallmobilität der Ladungsträger, Lebensdauer und Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger, etc.). Für die Bestimmung der Minoritätsladungsträgerlebensdauer im Silizium-Volumen  $\tau_{\text{Volumen}}$  ist es notwendig, eine Methode zur Oberflächenpassivierung zu verwenden, die für eine sehr geringe Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit sorgt und gleichzeitig  $\tau_{\text{Volumen}}$  nicht verändert. Bei der Untersuchung verschiedener Passivierungstechniken zeigte sich anhand von  $\tau$ -Messungen, dass bei einer PECVD-SiN<sub>x</sub>-Abscheidung mit einem Niederfrequenz-Direktplasma PECVD-Reaktor bereits ohne einen zusätzlichen Feuerschritt (z.B. bei 850°C wie er zum Feuern der Siebdruck-Kontakte verwendet wird) eine Wasserstoffpassivierung der Defekte im Volumen, sowohl der mc n-Typ als auch von mc p-Typ Si Wafern, auftritt. Bei Vergleichsmessungen an SiN<sub>x</sub>-Schichten, die mit einem Hochfrequenz- (bei Fraunhofer ISE) und einem Remote-Plasma PECVD-Reaktor (bei ECN) abgeschieden wurden, trat dieser Effekt nicht auf. Da an der Universität Konstanz zu diesem Zeitpunkt nur ein Niederfrequenz-Direkt-Plasma PECVD-Reaktor zur Verfügung stand, wurde für alle Lebensdauermessungen die chemische Passivierung mittels Jod-Ethanol-Lösung zur Passivierung der Oberfläche verwendet.

Hallmessungen am vorliegenden mc n-Typ Si-Material ergaben zum Teil sehr hohe Werte für die Hallmobilität bei Raumtemperatur: Mit 1200 Vs/cm<sup>2</sup> (bei  $\rho = 0,9 \Omega\text{cm}$ ) wurde der höchste bisher bei mc-Si gemessene Wert nachgewiesen. Die Hallmobilität erreicht damit in mc n-Typ Si über 90% des theoretischen Limits (nur Phononenstreuung). Dies bedeutet, dass die Korngrenzen in dieser mc n-Typ Si Probe elektrisch weitgehend inaktiv sind. Für die hohe elektrische Qualität des mc n-Typ Si sprechen ebenfalls die hohen  $\tau_{\text{Volumen}}$  von bis zu 180  $\mu\text{s}$  (gemittelt über einen 12,5×12,5 cm<sup>2</sup> großen Wafer; dies entspricht  $L_{\text{Diff}} \approx 450 \mu\text{m}$ ) die an unprozessierten Wafern gemessen wurden. Durch Al- und P-Gettern wurde eine deutliche Steigerung des  $\tau_{\text{Volumen}}$  vor allem von Waferbereichen mit niedrigem  $\tau_{\text{Volumen}}$  im Ausgangszustand erreicht.

Von den bereits existierenden Solarzellkonzepten für *monokristallines* n-Typ Si wurde ein Konzept mit frontseitigem, bordiffundierten Emitter und einem mit Phosphor diffundierten Back-Surface-Field zur Übertragung auf *multikristallines* n-Typ Silizium ausgewählt. Dazu war es notwendig einen in der Arbeitsgruppe und für mc n-Typ Si neuen Diffusionsprozess

unter Verwendung von Bor-Tri-Brom ( $\text{BBr}_3$ ) als Dotierstoffquelle einzuführen und dafür die entsprechenden Prozessparameter zu optimieren. Die bei Bor-Diffusionen gebildete borreiche Schicht, die nicht ätzbar ist, wurde zunächst mit einer separaten, später mit einer in-situ thermischen Oxidation in Borglas umgewandelt und anschließend mit HF entfernt. Am Ende der Optimierung standen verschiedene Diffusionsprofile zur Verfügung, die – je nach Oberflächenkonzentration des Dotierstoffs – für siebgedruckte oder aufgedampfte Frontkontakte eingesetzt werden können. Die Dauer und Temperatur der Diffusion wurde dabei so gewählt, dass das  $\tau_{\text{volumen}}$  des mc n-Typ Si nach dem Prozess deutlich höher ist als bei den unprozessierten Si-Proben.

Die Untersuchung verschiedener Dielektrika zur Oberflächenpassivierung des  $\text{p}^+$ -dotierten Emitters zeigte, dass PECVD- $\text{SiN}_x$  zu einer Depassivierung der Oberfläche, d.h. zu einem gegenüber dem unbeschichteten Emitter verringerten impliziten  $V_{oc}$  führt. Als alternative Niedrigtemperaturpassivierung wurde erstmals PECVD- $\text{SiC}_x$  auf  $\text{p}^+$ -Si mit Erfolg getestet. Hierbei ergab sich eine Erhöhung des  $V_{oc}$  von 600 mV (unpassiviert) auf 622 mV mit  $\text{SiC}_x$ -Beschichtung. Die Technologie zur Abscheidung von PECVD- $\text{SiC}_x$  ist der industriell eingesetzten PECVD für  $\text{SiN}_x$  sehr ähnlich. Dieselben Reaktoren können hierfür verwendet werden – lediglich Ammoniak muss durch Methan ersetzt werden. PECVD- $\text{SiC}_x$  ist also eine viel versprechende industrierelevante Methode zur Oberflächenpassivierung von n-Typ Solarzellen. Die weitere Optimierung des PECVD- $\text{SiC}_x$  sowie Versuche, PECVD- $\text{SiN}_x$  für die Passivierung von  $\text{p}^+$ -Si zu optimieren sind Gegenstand aktueller Untersuchungen an der Universität Konstanz. Durch Aufbringen einer bordotierten  $\text{SiC}_x$ -Schicht wurde hierbei inzwischen ein implizites  $V_{oc}$  von 635 mV auf einem  $60 \text{ } \Omega/\text{sq}$ -Bor-Emitter erreicht.

Zur Erzielung höchster Wirkungsgrade ist jedoch – wie auch für p-Typ Zellen – ein thermisch gewachsenes  $\text{SiO}_2$  die effektivste Methode. Für den mit einem 15 nm dünnen  $\text{SiO}_2$  passivierten  $90 \text{ } \Omega/\text{sq}$ -Emitter wurde mit der QSSPC-Methode ein implizites  $V_{oc}$  von 657 mV nach 30minütigem Tempern bei  $380^\circ\text{C}$  unter  $\text{Ar}/\text{H}_2$ -Atmosphäre gemessen.

Mit  $\text{SiO}_2$ -passivierter Emitteroberfläche wurde mit dem oben beschriebenen BSF-Solarzellenkonzept bei ganzflächig kontaktierter Rückseite ein Wirkungsgrad von 14,7% auf mc und 16,4% auf Cz n-Typ Si (jeweils mit Doppelantireflexbeschichtung) erzielt.

Die beste in dieser Arbeit vorgestellte mc n-Typ Si Solarzelle wurde mit einem  $\text{SiO}_2$ -passivierten, frontseitigen  $\text{BBr}_3$ -diffundierten Emitter und ganzflächiger ( $\text{POCl}_3$ -) BSF-Diffusion und lokalen Rückkontakten (bei oxidpassivierter Rückseite) hergestellt (PERT-Solarzellenkonzept). Mit diesem Prozess wurde ein Wirkungsgrad von 15,2% bei einer mc-Si Solarzelle mit Doppelantireflexbeschichtung erreicht. Dies ist – nach Wissen des Autors – der höchste bisher veröffentlichte Wirkungsgrad für eine aus multikristallinem n-Typ Silizium hergestellte Solarzelle. Eine deutlichere Erhöhung des Wirkungsgrades gegenüber dem BSF-Konzept wurde jedoch durch Prozessinstabilitäten verhindert.

Außerdem konnte durch Aufdampfen von Ti auf die Zellrückseite ein guter ohmscher Kontakt zum  $1 \Omega\text{cm}$  mc n-Typ Si-Substrat gebildet werden. Auf diese Weise konnten erstmals PERC-Zellen auf mc n-Typ Silizium mit einem Füllfaktor von 79% hergestellt werden. Bei der Verwendung von n-Typ Si Substraten erscheinen *monokristalline* Substrate besonders gut für das PERC-Konzept geeignet, da bei diesen kein Prägettern erforderlich ist. Das PERT-Konzept hingegen eignet sich sowohl für *multikristallines* als auch für *monokristallines* n-Typ Si, da die BSF-Diffusion mit Phosphor für den entsprechenden Gettereffekt sorgt. Zusätzlich kann die Dotierung an der Rückseite durch die BSF-Diffusion gerade so hoch gewählt werden, dass die Rückseite auch mit Siebdruckkontakten kontaktierbar ist. Somit erscheint das PERT-Konzept besser als das BSF-Konzept für die industrielle Herstellung von mc n-Typ Si Solarzellen geeignet. Großflächige PERT-Zellen ( $12,5 \times 12,5 \text{ cm}^2$ ) auf mc n-Typ Si Substraten mit siebgedruckten Kontakten werden an der Universität Konstanz inzwischen mit ähnlichen Wirkungsgraden wie industrielle mc p-Typ Solarzellen hergestellt: 14,7% auf mc und 17,1% auf Cz n-Typ Si [Buck06]. Diese Zellen haben zusätzlich den Vorteil, dass sie bifacial sind – das heißt, dass die damit gefertigten Module, wenn sie über einem reflektierenden Untergrund installiert werden, eine deutlich erhöhte elektrische Leistung erbringen.

Insgesamt lässt sich sagen, dass hier mit mc n-Typ Si Solarzellenwirkungsgrade erzielt wurden, die angesichts der - im Vergleich zur jahrzehntelangen Erfahrung mit p-Typ Si Solarzellen – kurzen Entwicklungszeit viel versprechend sind. Dies zeigt, dass mc n-Typ Silizium ein gut geeignetes neues Basismaterial für die Herstellung von Solarzellen darstellt und in Zukunft – insbesondere im Zuge der Einführung von unreinerem Solar Grade Silizium – eine wichtige Rolle in der Silizium-Photovoltaik spielen kann.

## Liste der Abkürzungen und Symbole

BRL	Boron <u>R</u> ich <u>L</u> ayer
BSF	<u>B</u> ack- <u>S</u> urface- <u>F</u> ield
C <sub>s</sub>	substitutioneller Kohlenstoff
Cz-Si	<u>C</u> zochralski Silizium
DARC	<u>D</u> ouble <u>A</u> nti <u>R</u> e <u>f</u> lection <u>C</u> oating
DI-H <sub>2</sub> O	deionisiertes Wasser
EBIC	<u>E</u> lectron <u>B</u> eam <u>I</u> nduced <u>C</u> urrent
ECN	<u>E</u> nergy Research <u>C</u> entre of the <u>N</u> etherlands
FGA	<u>F</u> orming <u>G</u> as <u>A</u> nnel
FSF	<u>F</u> ront- <u>S</u> urface- <u>F</u> ield
FTIR	<u>F</u> ourier <u>T</u> ransformed <u>I</u> nfrared <u>S</u> pectroscopy
FZ-Si	<u>F</u> loat <u>Z</u> one Silizium
HF	Hydrofluoric acid - Flusssäure
HIT	<u>H</u> eterojunction with <u>I</u> ntrinsic <u>T</u> hin layer
IBC	<u>I</u> nterdigitated <u>B</u> ack <u>C</u> ontacts
ISE	Fraunhofer <u>I</u> nstitut für <u>S</u> olare <u>E</u> nergiesysteme (ISE)
IQE	<u>I</u> nternal <u>Q</u> uantum <u>E</u> fficiency
J/E-Lösung	<u>J</u> od- <u>E</u> thanol-Lösung
LBIC	Light <u>B</u> eam <u>I</u> nduced <u>C</u> urrent
LPCVD	<u>L</u> ow <u>P</u> ressure <u>C</u> hemical <u>V</u> apour <u>D</u> eposition
mc	multikristallin
μW-PCD	<u>M</u> icrowave detected <u>P</u> hoto <u>C</u> onductance <u>D</u> ecay
MIRHP	<u>M</u> icrowave <u>I</u> nduced <u>R</u> emote <u>H</u> ydrogen <u>P</u> lasma
O <sub>i</sub>	interstitieller Sauerstoff

ORG	<u>O</u> berflächen <u>R</u> ekombinations <u>G</u> eschwindigkeit
PECVD	<u>P</u> lasma <u>E</u> nhanced <u>C</u> hemical <u>V</u> apour <u>D</u> eposition
QSSPC	<u>Q</u> uasi <u>S</u> tady- <u>S</u> tate <u>P</u> hoto <u>C</u> onductance decay
SiC <sub>x</sub>	Siliziumcarbid
SiN <sub>x</sub>	Siliziumnitrid
SRH	<u>S</u> hockley <u>R</u> ead und <u>H</u> all
SoG Si	<u>S</u> olar <u>G</u> rade Silicon
$D$	<i>Diffusionskoeffizient der Ladungsträger</i>
$E_T$	<i>Störniveaus</i>
$E_t$	<i>Energieniveau einer Störstelle</i>
$E_L$	<i>Energieniveau des Leitungsbands</i>
$E_V$	<i>Energieniveau des Valenzbands</i>
$e$	<i>Elektronenkonzentration</i>
$FF$	<i>Füllfaktor</i>
$\eta$	<i>Wirkungsgrad</i>
$J_{sc}$	<i>Kurzschlussstromdichte</i>
$J_{oe}$	<i>Emittersättigungsstrom</i>
$k$	<i>Boltzmann-Konstante</i>
$\lambda$	<i>Lichtwellenlänge</i>
$L_{eff}$	<i>effektive Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger unter Berücksichtigung der jeweiligen Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit</i>
$L_{Volumen} = L_{Diff}$	<i>Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger unter der theoretischen Annahme <math>S = 0</math></i>
$\mu_{Hall}$	<i>Hallbeweglichkeit</i>
$\mu_n$	<i>Beweglichkeit der Elektronen</i>
$\mu_p$	<i>Beweglichkeit der Löcher</i>

$N_o$	<i>Oberflächendotierung</i>
$N_T$	<i>Anzahldichte der Störniveaus</i>
$N_D$	<i>Konzentration der Donatoren</i>
$N_A$	<i>Konzentration der Akzeptoren</i>
$n_i$	<i>intrinsische Ladungsträgerkonzentration im Silizium</i>
$\Delta n$	<i>Überschussladungsträgerdichte</i>
$p$	<i>Löcherkonzentration</i>
$\sigma$	<i>elektrische Leitfähigkeit</i>
$\sigma_p$	<i>Einfangquerschnitt einer Störstelle für Löcher</i>
$\sigma_n$	<i>Einfangquerschnitt einer Störstelle für Elektronen</i>
$S$	<i>Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit</i>
$S_{Rück}$	<i>ORG an der Vorderseite einer Solarzelle</i>
$S_{Front}$	<i>ORG an der Rückseite einer Solarzelle</i>
$R_{sheet}$	<i>Schichtwiderstand</i>
$r$	<i>Streufaktor</i>
$R_H$	<i>Hall-Konstante</i>
$\tau_{eff}$	<i>Effektive Lebensdauer der Minoritätsladungsträger unter Berücksichtigung der jeweiligen ORG.</i>
$\tau_{Volumen}$	<i>Effektive Lebensdauer der Minoritätsladungsträger ohne Berücksichtigung der jeweiligen ORG. Für <math>S = 0</math> gilt <math>\tau_{eff} = \tau_{Volumen}</math>. In der vorliegenden Arbeit wird <math>\tau_{Volumen}</math> vereinfachend auch mit <math>\tau_{eff}</math> bei mit J/E-Lösung passivierter Waferoberfläche (<math>S &lt; 18 \text{ cm/s}</math>) gleichgesetzt.</i>
$T$	<i>Temperatur</i>
$V_{oc}$	<i>offene Klemmenspannung</i>
$W$ oder $d$	<i>Waferdicke</i>

## Anhang

### Parameter für die PC1D-Simulationen in Abschnitt 2.3

#### Simulationen in Abb. 2.9:

- Internal rear reflectance: 30%, specular
- First front diffusion: p-type, 90  $\Omega/\text{sq}$ , peak doping:  $4 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , junction depth: 0.9  $\mu\text{m}$
- First rear diffusion: n-type, 50  $\Omega/\text{sq}$ , peak doping:  $2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , junction depth: 0.43  $\mu\text{m}$
- Front surface recombination: 6000 cm/s
- Rear surface recombination: 500 000 cm/s
- Excitation: constant intensity 0.1  $\text{W}/\text{cm}^2$ , spectrum AM1.5
- Thickness + n-type background doping: variabel

#### Simulationen in Abb. 2.10:

- Front surface recombination S: peak doping  $\leq 3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3} \rightarrow S = 1000 \text{ cm/s}$   
peak doping  $\leq 6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3} \rightarrow S = 6000 \text{ cm/s}$   
peak doping  $\leq 1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3} \rightarrow S = 10000 \text{ cm/s}$
- Thickness: 250  $\mu\text{m}$
- N-Type background doping:  $5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3} - 1 \text{ } \Omega\text{cm}$
- First rear diffusion: n-type, 50  $\Omega/\text{sq}$ , peak doping:  $2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , junction depth: 0.43  $\mu\text{m}$
- First front diffusion: peak doping + junction depth variable

### Saure Ätzlösung zum isotropen Si-Ätzen: modifizierte CP6-Lösung

(isotrope Ätzrate: ca. 0,65  $\mu\text{m}/\text{min}$  und Seite)

HF (50%):HNO<sub>3</sub> (65%):CH<sub>3</sub>COOH (100%) = 3:43:7 (Volumenverhältnis)

[Bogenschütz67]

**Piranha-Reinigung:**

1. Wafer 10 Minuten in  $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{SO}_4 = 1:4$  (Volumenverhältnis) bei  $80^\circ\text{C}$  eintauchen
2. Wafer in 5%iger Flusssäure eintauchen, bis das im ersten Schritt erzeugte  $\text{SiO}_2$  entfernt ist. Dies ist nach ca. 1 bis 2 Minuten der Fall und ist daran erkennbar, dass die Waferoberflächen hydrophob sind.

**Gepufferte HF-Lösung**

- 30 ml HF (50%ig)
- 210 ml  $\text{NH}_4\text{F}$
- 1250 ml DI- $\text{H}_2\text{O}$

## Literaturverzeichnis

- [Aberle90] A. Aberle, W. Warta, J. Knobloch, B. Voß, *Surface Passivation of High Efficiency Silicon Solar Cells*, Proc. 21<sup>st</sup> IEEE PVSC, Kissimimee, USA, pp. 233-238 (1990)
- [Aberle99] A.G. Aberle, *Crystalline silicon solar cells – Advanced surface passivation and analysis*, Centre for Photovoltaic Engineering, University of New South Wales, Sydney, Australia (1999)
- [Aberle00] A. G. Aberle, *Surface Passivation of Crystalline Silicon Solar Cells: A Review*, Prog. Photovolt: Res. Appl. ; **8**: pp. 473-487, (2000)
- [Acciarri05] M.Acciarri, S. Binetti, A. Le Donne, S. Marchionna, S. Pizzini, J. Libal, R. Kopecek, P. Fath, B. Geerligs, K.Wambach, *Spectroscopical and electrical characterization of n-type multicrystalline silicon*, Proc. 20<sup>th</sup> Europ. PVSEC, Barcelona, pp. 1198-1201 (2005)
- [Acciarri06] M. Acciarri, S. Binetti, A.Le Donne, S. Marchionna, M. Vimercati J. Libal, R. Kopecek, K. Wambach, *Effect of P-induced gettering on extended defects properties in n-type multicrystalline silicon*, zur Veröffentlichung in Prog Photovolt. eingereicht
- [Armigliato77] A. Armigliato et al. in *Semiconductor Silicon 1977*, the electrochemical Society Softbound Symposium Series, Princeton N.J. p. 638 (1977)
- [Bae79] M.S. Bae, *Very Shallow P-N Junctions with Boron Rich Layers and Applications as High Efficient P+/N Photovoltaic Junction*, PhD thesis, Columbia University, New York, (1979)
- [Basore90] P.A. Basore, *Numerical modelling of textured silicon solar cells using PCID*, IEEE Trans. Electron Devices, 37:337 (1990)
- [Basore93] P.A. Basore, *Extended Spectral Analysis of Internal Quantum Efficiency*, Proc. 23<sup>rd</sup> IEEE PVSC, Louisville, USA, pp. 147-152, (1993)
- [Basore00] P. Basore, P. D.A. Clugston, *PCID v.5.0*, University of New South Wales (1997)
- [Blakers89] A.W. Blakers, *22,8% efficient silicon solar cell*, Appl. Phys. Lett **55** (13), pp. 1363, (1989)
- [Bogenschütz67] A. F. Bogenschütz, *Ätzpraxis für Halbleiter*, Carl Hauser Verlag, München, (1967)
- [Bothe05] K. Bothe, R. Sinton, J. Schmidt, Prog. Photovolt.: Res. Appl. 13, pp. 287, (2005)

- [Bowden02] S. Bowden, V. Yelundur, A. Rohatgi, *Implied- $V_{oc}$  and Suns- $V_{oc}$  Measurements in Multicrystalline Solar Cells*, Proc. 29<sup>th</sup> IEEE PVSC, New Orleans, USA, pp. 371-374 (2002)
- [Buck05] T. Buck, R. Kopecek, J. Libal, I. Röver, K. Wambach, L.J. Geerligs, P. Sánchez-Friera, J. Alonso, P. Fath, *14.4 % Screen Printed n-Type mc-Si Solar Cells with Al Back Junction on Thin Large Area Wafers*, Proc. 15<sup>th</sup> PVSEC Shanghai, pp. 297-298 (2005)
- [Buck06] T. Buck, R. Kopecek, J. Libal, K. Peter, R. Petres, E. Wefringhaus, I. Röver, K. Wambach, L.G. Geerligs, P. Fath, *Large area screen printed n-type mc-Si solar cells with B-emitter: efficiencies close to 15% and innovative module interconnectio*, Proc. 4<sup>th</sup> WCPEC, Hawaii (2006), im Druck
- [Chen06] F.W. Chen, T.-T. A. Li, J. E. Cotter, *PECVD Silicon Nitride Surface Passivation for High Efficiency N-Type Silicon Solar Cells*, Proc. 4<sup>th</sup> WCPEC, Hawaii (2006), im Druck
- [Cuevas96] A. Cuevas et. al, *Surface Recombination Velocity of highly doped n-type silicon*, journal of applied physics; **80**: 3370, (1996)
- [Cuevas97] A. Cuevas, M. Stuckings, J. Lau and M. Petracic, *The recombination velocity of boron diffused silicon surfaces* Proc. 14<sup>th</sup> Europ. PVSEC Barcelona, Spain (1997)
- [Cuevas97a] A. Cuevas and R.A. Sinton, *Prediction of the Open-circuit Voltage of Solar Cells from the Steady-state Photoconductance*, Prog. Photovolt: Res. And Appl., Vol 5, pp. 79-90 (1997)
- [Cuevas02] A. Cuevas, *Millisecond minority carrier lifetimes in n-type multicrystalline silicon*, Appl. Phys. Lett. **81**, 4952 (2002)
- [Cuevas03] A. Cuevas, C. Samundsett, M. Kerr, D. H. Macdonald, H. Mäckel, P. P. Altermatt, *Back Junction Solar Cells on N-Type Multicrystalline and Cz Silicon Wafers*, Proc. 3<sup>rd</sup> WCPEC Osaka (2003)
- [Cuevas03a] A. Cuevas, M. Kerr, D. Macdonald, C. Samundsett, F. Ferrazza, G. Coletti, S. Riepe, *N-type multicrystalline Silicon: a stable, high lifetime material*, Proc. 3<sup>rd</sup> WCPEC, Osaka, Japan (2003)
- [Diaz02] M. Barranco Diaz et. al., Sol Cells 72, pp. 473, (2002)
- [Fischer03] B. Fischer, *Loss Analysis of Crystalline Silicon Solar Cells Using Photoconductance and Quantum Efficiency Measurements*, Dissertation Universität Konstanz (2003)
- [Froitzheim05] A. Froitzheim, K.A. Münzer, K.- H. Eisenrith, R. Tölle, R. Schlosser, M.G. Winstel, *N-Type Silicon Solar Cells based on Industrial Technology*, Proc. 20<sup>th</sup> Europ. PVSEC Barcelona Spain, pp. 594 (2005)

- [Geerligs04] L. J. Geerligs, *Base Doping and Recombination Activity of Impurities in Crystalline Silicon Solar Cells*, Prog. Photovolt: Res. Appl.; **12**: 309-316, (2004)
- [Geerligs05] L.J. Geerligs, D. Macdonald, A. Cuevas, A. Kinomura, Y. Nakano, L. J. Geerligs, Jo. Appl. Phys. 97 , 033523, (2005)
- [Geerligs06] L. J. Geerligs, *Direct Carbothermal Reduction to Low-Cost Solar-Grade Silicon*, Vortrag - 3<sup>rd</sup> Solar Silicon Conference, Munich (2006)
- [Glunz04] S. Glunz, E. Schneiderlöchner, D. Kray, A. Grohe, M. Hermle, H. Kampwerth, R. Preu, G.P. Willeke, *Laser-Fired Contact Silicon Solar Cells on P- and N-Substrates*, Proc. 19<sup>th</sup> EPVSEC, Paris, pp. 408 (2004)
- [Glunz05] S. Glunz, A. Grohe, M. Hermle, M. Hofmann, S. Janz, T. Roth, O. Schultz, M. Vetter, I. Matín, R. Ferre, S. Bermejo, W. Wolke, W. Warta, R. Preu, G. Willeke, *Comparison of Different Dielectric Passivation Layers for Application in industrially feasible High-Efficiency Crystalline Silicon Solar Cells*, Proc. 20<sup>th</sup> Europ. PVSEC, Barcelona, pp. 572-577 (2005)
- [Goldschmidt05] J.C. Goldschmidt, O. Schultz, S.W. Glunz, *Predicting multi-crystalline silicon solar cell parameters from carrier density images*, Proc. 20<sup>th</sup> Europ. PVSEC Barcelona Spain, pp. 663-666 (2005)
- [Green95] M. A. Green, *Silicon Solar Cells, Advanced Principles and Practice*, Centre for Photovoltaic Engineering, University of New South Wales, Sydney, Australia (1995)
- [Green98] M.A. Green, *Solar Cells – Operating Principles, Technology and System Applications*, Centre for Photovoltaic Engineering, University of New South Wales, Sydney, Australia (1998)
- [Green98a] M.A. Green, J. Hansen, *Catalogue of Photovoltaic Drawings*, Photovoltaics Special Research Centre, University of New South Wales, Sydney, Australia (1998)
- [Green99] M.A. Green, J. Zhao, A. Wang, S.R. Wenham, *Very high efficiency silicon solar cells – science and technology*, IEEE Trans. El. Dev. 46 (10), 1940 (1999)
- [Hacke04] P. Hacke, J.S. Moschner, D. Yamanaka, L. Meier, *Efficiency Optimization of the  $n^+/n/p^+$  "Phostop" Cell*, Proc. 19<sup>th</sup> EPVSEC, p. 1292 (2004)
- [Hall52] R.N.Hall, *Electron-hole recombination in germanium*, Phys. Rev. **87**, 387 (1952)
- [Herguth06] A.Herguth, *Degradationsuntersuchungen an verschiedenen Solarzellentypen*, Diplomarbeit Universität Konstanz (2006)
- [Hirshman06] W.P. Hirshman, M.Schmela, *Market survey on cell and module production*, Photon International 03/2006 (2006)

- [Horanyi95] T.S. Horányi, T. Pavelka und P. Tüttö, *Appl. Surf. Sci.* **63**, S. 1147 (1995)
- [ITER06] Homepage des International Thermonuclear Experimental Reactor-Projekts  
[http://www.iter.org/a/index\\_nav\\_4.htm](http://www.iter.org/a/index_nav_4.htm)
- [Kane85] D.E. Kane, R.M. Swanson, *Measurement of the Emitter Saturation Current by a Contactless Photoconductivity Decay Method*, Proc. 18<sup>th</sup> IEEE PVSC, Las Vegas, pp. 578-583 (1985)
- [Kerr02] M.J. Kerr, *Surface, Emitter and Bulk Recombination in Silicon and Development of Silicon Nitride Passivated Solar Cells*, PhD Thesis, Australian National University, Canberra, Australia (2002)
- [Knapp00] Karl E. Knapp, Ph.D, Energy & Environment. Econ.  
<http://www.homepower.com/files/pvpayback.pdf>, (2006)
- [Kopecek05] R. Kopecek, J. Libal, T. Buck, K. Peter, K. Wambach, M. Acciarri, S. Binetti, L.J. Geerligs, P. Fath, *N-Type Multicrystalline Silicon: Material for Solar Cell Processes with High Efficiency Potential*, Proc. 31st IEEE PVSC, Lake Buena Vista , pp. 1257, (2005)
- [Kopecek06] R. Kopecek, T. Buck, J. Libal, I. Röver, K. Wambach, L. J. Geerligs, P. Sánchez-Friera, J. Alonso, P. Fath, *Large area screen printed n-type silicon solar cells with rear aluminium emitter: efficiencies exceeding 16%*, Proc. 4<sup>th</sup> WCPEC, Hawaii (2006), im Druck
- [Koyanagi01] K. Koyanagi et al., *Improvement of Minority Carrier Lifetimes in Multicrystalline Cast Si Wafers by Boron Gettering*, Proc. PVSEC-12, Jeju, Korea (2001)
- [Kurita99] K. Kurita und Takayuki Shingyouji, *Low surface recombination velocity on silicon wafers due to iodine-ethanol treatment*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, pp. 5710-5714 (1999)
- [Kveder01] V. Kveder, M. Kittler, W. Schroter *Physical Review B* **63**, 115208, (2001)
- [Libal05a] J. Libal, R. Petres, R. Kopecek, G. Hahn, P. Fath, K. Wambach, *N-Type Multicrystalline Silicon Solar Cells with BBr<sub>3</sub> Diffused Front Junction*, Proc. 31<sup>st</sup> IEEE PVSC, Lake Buena Vista, pp. 1209-1212 (2005)
- [Libal05b] J. Libal, R. Petres, T. Buck, R. Kopecek, G. Hahn, R. Ferre, M. Vetter, I. Martín, K. Wambach, I. Roever, P. Fath, *N-type multicrystalline silicon solar cells: BBr<sub>3</sub>-diffusion and passivation of p<sup>+</sup>-diffused silicon surfaces*, Proc. 20<sup>th</sup> EPVSEC, Barcelona pp. 793-796, (2005)
- [Lüdemann98] R. Lüdemann, *Plasmatechnologie für die Photovoltaik*, Dissertation Universität Konstanz (1998)
- [Lüdemann06] Lüdemann et al.,  
[http://www.bine.info/templ\\_meta.php/publikationen/themeninfo/434/link=clicked/](http://www.bine.info/templ_meta.php/publikationen/themeninfo/434/link=clicked/) (2006)

- [Macdonald02] D. Macdonald, A. Cuevas, A. Kinomura and Y. Nakano, *Phosphorous gettering in multicrystalline silicon studied by Neutron Activation Analysis*, Proc 29<sup>th</sup> IEEE PVSC, New Orleans, pp. 285 (2002)
- [Macdonald05] D. Macdonald, A. Cuevas, K. McIntosh, L. Barbosa, D. D. Ceuster, *Impact of Cr, Fe, Ni, Ti and W Surface contamination on diffused and oxidised n-Type Crystalline Silicon Wafers*, Proc. 20<sup>th</sup> Europ. PVSEC Barcelona Spain, pp. 627-630, (2005)
- [Macdonald06] D. Macdonald, H. Mäckel, A. Cuevas, *Recombination in n- and p-type silicon emitters contaminated with iron*, Proc. 4<sup>th</sup> WCPEC, Hawaii, (2006) im Druck
- [Martín03] I. Martín, “*Silicon surface passivation by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposited amorphous silicon carbide films*”, Tesi doctoral, UPC Barcelona (2003)
- [Maruyama06] E. Maruyama, A. Terakawa, M. Taguchi, Y. Yoshimine, D. Ide, T. Baba, M. Shima, H. Sakata, M. Tanaka, *Sanyo's Challenges to the development of High-efficiency HIT solar cells and the expansion of HIT business*, Proc. 4<sup>th</sup> WCPEC, Hawaii (2006), im Druck
- [McIntosh03] K.R McIntosh, M. J. Cudzinovic, D. D. Smith, W. P. Mulligan, R. M. Swanson, *The choice of Silicon Wafer for the Production of low-Cost Rear-Contact Solar Cells*, Proc. 3<sup>rd</sup> WCPEC Osaka (2003)
- [Meuris95] Meuris et al., *The IMEC clean: A new concept for particle and metal removal on Si surfaces*, Solid state Tech, pp. 109 (1995)
- [Moschner98], J. D. Moschner, P. Doshi, D.S. Ruby, T. Lauinger, A.G. Aberle, A. Rohatgi, *Comparison of Front and Back Surface Passivation Schemes for Silicon Solar Cells*, Proc. 2<sup>nd</sup> WCPEC, Wien (1998)
- [Murthy68] B.S. Murthy, *Boron Diffusion into Silicon Using Borontribromide (BBr<sub>3</sub>) as Source*, J. Inst. Telecom. Engrs, Vol. 14 No. 7 (1968)
- [Negrini98] P. Negrini, A. Ravaglia, S. Solmi, *Boron Predeposition Using BBr<sub>3</sub>*, Journal of the Electrochemical Society: Solid-State Science and Technology, Vol. 125, No. 4, pp. 609-613, (1978)
- [Nussbaumer98] H. Nussbaumer, F.P. Baumgartner, G. Willeke, E. Bucher, *Hall mobility minimum of temperature dependence in polycrystalline silicon*, J. Appl. Phys. **83**, pp. 292, (1998)
- [Oda06] Hiroyuki Oda, *Tokuyama Vapour to Liquid Deposition at a glance*, Vortrag - 3<sup>rd</sup> Solar Silicon Conference, Munich (2006)
- [Pernau99] T. Pernau, *Lebensdauerbestimmung und orts aufgelöste Messung der Quantenausbeute an kristallinem Silizium*, Diplomarbeit Universität Konstanz (1999)

- [Pernau03] T. Pernau, *Impulse für die industrielle Produktion kristalliner Siliziumsolarzellen*, Dissertation Universität Konstanz (1993)
- [Peter05] K. Peter, E. Enebakk, K. Friestad, R. Tronstad, C. Dethloff, *Investigation of Multicrystalline Silicon Solar Cells from Solar Grade Silicon Feedstock*, Proc. 20<sup>th</sup> Europ. PVSEC, Barcelona, pp. 615-618 (2005)
- [Petres05] R. Petres, *Untersuchungen der Passivierung von  $p^+$ -Siliziumoberflächen zur Herstellung von  $p^+n$ -Siliziumsolarzellen*, Diplomarbeit Universität Konstanz (2005)
- [Petres06] R. Petres, J. Libal, T. Buck, R. Kopecek, M. Vetter, R. Ferre, I. Martín, D. Borchert, P. Fath, *Improvements in the Low-Temperature Passivation of  $p^+$ -Si Surfaces by PECVD Silicon Carbide Films*, Proc. 4<sup>th</sup> WCPEC, Hawaii (2006), im Druck
- [Rappaport62] P. Rappaport, *Radiation Damage to Silicon Solar Cells*, Proc. 2<sup>nd</sup> IEEE PVSC, pp. 7/1 – 7/23 (1962)
- [Ruiz90] J.M. Ruiz, M. Cid, *Electrical Parameter Changes in Silicon Solar Cells Induced by Thermal Donor Formation*, Proc 21<sup>st</sup> IEEE PVSC, Kissimmee, FL, USA, 1990, pp. 284 (1990)
- [Sanyo05] [http://www.sanyo.co.jp/clean/solar/hit\\_e/module.html](http://www.sanyo.co.jp/clean/solar/hit_e/module.html) (2006)
- [Sawada94] T. Sawada et. al, *High-efficiency a-Si/c-Si heterojunction solar cell*, Proc. 1<sup>st</sup> WCPEC, Hawaii, pp. 1219-1226, (1994)
- [Schmidt97] J. Schmidt, A. G. Aberle, R. Hetzel, *Investigations of Carrier Lifetime Instabilities in Cz-Grown Silicon*, Proc. 26<sup>th</sup> IEEE PVSC Anaheim CA, USA, pp. 13-18, (1997)
- [Schmidt98] J. Schmidt, *Untersuchungen zur Ladungsträgerrekombination an den Oberflächen und im Volumen von kristallinen Silicium-Solarzellen*, Dissertation Universität Hannover (1998)
- [Schmidt98a] J. Schmidt, A.G. Aberle, *Easy-to-use surface passivation technique for bulk carrier lifetime measurements on silicon wafers*. Progress in Photovoltaics; **6**; pp. 259-263, (1998)
- [Schmidt01] J. Schmidt, M. Kerr, A. Cuevas, *Surface passivation of silicon solar cells using plasma-enhanced chemical-vapour deposited  $\text{SiN}_x$  films and thin thermal  $\text{SiO}_2$ /plasma  $\text{SiN}_x$  stacks*, Semicond. Sci. Technol. **16**, pp. 164-170, (2001)
- [Schmiga05] C. Schmiga, A. Froitzheim, M. Gosh, A. Metz, J. Schmidt, R. Brendel, *Solar Cells on N-Type Silicon Materials With Screen Printed Rear Aluminum- $P^+$ -Emitter*, Proc. 20<sup>th</sup> EPVSEC, Barcelona, pp. 918-921 (2005)

- [Schockley52] W. Shockley, W. T Read, *Statistics of the recombination of holes and electrons*, Phys Rev. **87**, 835 (1952)
- [Schultz05] O. Schultz, *High Efficiency Silicon Solar Cells*, Dissertation, Universität Konstanz (2005)
- [Schultz05a] O. Schultz, S. W. Glunz, D. Kray, M. Dhamrin, I. Yamaga, T. Saitoh, G. P. Willeke, *High efficiency multicrystalline silicon solar cells on gallium-doped substrate*, Proc. 20<sup>th</sup> Europ. PVSEC Barcelona Spain, pp. 741-744, (2005)
- [Schumacher91] Schumacher Co. Research Div., application notes, *Process Guidelines for Using Boron Tribromide as a P-type Silicon Dopant* (1991)
- [Schumacher99] Schumacher Co. Research Div., application notes, *Process Guidelines for Trans-LC* (1991)
- [Schroder98] D.K. Schroder, *Semiconductor material and device characterization*, John Wiley Sons (1998)
- [Sinton96] R. A. Sinton, A. Cuevas, *Contactless determination of current-voltage characteristics and minority carrier lifetimes in semiconductors from quasi steady-state photoconductance data*, Appl. Phys. Lett. 69 (17), 2510 (1996)
- [Stem01] N.Stem, M. Cid, A. Cuevas, *Updated homogeneous boron emitter solar cell optimization*, Proc. 17<sup>th</sup> Europ.PVSEC, Munich, Germany (2001)
- [Stocks97] M. Stocks, A. Blakers, A. Cuevas, *Multicrystalline Silicon Solar Cells with low rear surface recombination*, Proc. 26<sup>th</sup> IEEE PVSC, Anaheim, CA, USA, pp. 67-70, (1997)
- [Sunpower06] <http://www.sunpowercorp.com/solarcells/>, (2006)
- [Taguchi05] M. Taguchi, H. Sakata, Y. Yoshimine, E. Maruyama, A. Terakawa, M. Tanaka, *An Approach for the Higher Efficiency in the HIT Cells*, Proc. 31<sup>st</sup> IEEE PVSC, Lake Buena Vista, USA, pp. 866-870 (2005)
- [Tamasi98] M.J.L. Tamasi, *Comparison of different simple fabrication processes for high efficiency silicon solar cells*, Proc. 2<sup>nd</sup> WCPEC, Wien (1998)
- [Tanaka92] M. Tanaka, M. Taguchi, T. Matsuyama, T. Sawada, S. Tsuda, S. Nakano, H. Hanafusa, Y. Kuwano, *Development of new a-Si / c-Si heterojunction solar cells: ACJ-HIT (Artificially Constructued Junction Heterojunction with Intrinsic Thin layer*, Jpn. J. Appl. Phys., vol. 31, pp. 3518-3522 (1992)
- [Thurber80] W.R. Thurber, R.L. Mattis, Y.M. Liu, J.J. Filliben, *Resistivity-Dopant Density Relationship for Phosphorous-Doped Silicon*, J. of the Elcetrochemical Society, Vol. 127, pp.

b1807-1812, (1980) und *Resistivity-Dopant Density Relationship for Boron-Doped Silicon*, *ibid.*, pp. 2291-2294

[Tool04] C. J. J. Tool, H. C. Rieffe, R. Kinderman, R. Kopececk, K. Wambach, L. J. Geerligs, *Solar Cells on N-Type Multicrystalline Silicon Wafers by Industrial Processing Techniques*, Proc. 19<sup>th</sup> EPVSEC, Paris, pp. 970 (2004)

[Trucks90] G.W. Trucks et al., “*Mechanism of HF etching of silicon surfaces: a theoretical understanding of hydrogen passivation*”, *Phys. Rev. Letters* **65** (4), pp. 504-507 (1990)

[Verlinden94] P.J. Verlinden, *Backside-Contact Silicon Solar Cells with improved efficiency for the '96 Worlds Solar Challenge*, Proc. 15<sup>th</sup> EPSEC, Barcelona (1997)

[Zhao94] J. Zhao, A. Wang, P.P. Altermatt, S.R. Wenham, M.A. Green, *24% efficient silicon solar cell*, Proc 1<sup>st</sup> WCPEC, Hawaii, pp. 1477 (1994)

[Zhao99] J. Zhao, A. Wang, M.A. Green, *24,5% efficiency silicon PERT Cells on MCz Substrates and 24,7% Efficiency PERL Cells on FZ Substrates*, *Prog. Photovolt.*, pp. 471-474, (1999)

[Zhao02] J. Zhao, A. Wang, P. P. Altermatt, M. A. Green, *High efficiency PERT cells on n-Type silicon substrates*, 29th IEEE PVSC, New Orleans, pp. 218-221, (2002)

[Zhao03] J. Zhao, J. Schmidt, A. Wang, G. Zhang, B. S. Richards, M. A. Green, *Performance Instability in n-Typ PERT Silicon Solar Cells*, Proc. 3<sup>rd</sup> WCPEC Osaka (2003)

[Zhao06] J. Zhao, A. Wang, *High efficiency rear emitter PERT cells on Cz and FZ n-type silicon substrates*, Proc. 4<sup>th</sup> WCPEC, Hawaii (2006), im Druck

## Eigene Publikationen

**J. Libal**, T. Buck, R. Kopecek, P. Fath, K. Wambach, M. Acciarri, S. Binetti, L.J. Geerligs, *Properties of N-Type Multicrystalline Silicon: Lifetime, Gettering and H-Passivation*, Proc. 19<sup>th</sup> EC PVSEC Paris, pp 1013-1016 (2004)

T. Buck, **J. Libal**, S. Eisert, R. Kopecek, K. Peter, P. Fath, K. Wambach, *Low Cost  $p^+nn^+$ -type back junction solar cells by screen printing technique on Cz and mc-Si material*, Proc. 19<sup>th</sup> EC PVSEC, Paris, pp 1255-1258 (2004)

R. Kopecek, **J. Libal**, T. Buck, K. Peter, K. Wambach, M. Acciarri, S. Binetti, L.J. Geerligs, P. Fath, *N-Type Multicrystalline Silicon: Material for Solar Cell Processes with High Efficiency Potential*, Proc. 31<sup>st</sup> IEEE PVSC, Lake Buena Vista, pp 1257 (2005)

**J. Libal**, R. Petres, R. Kopecek, G. Hahn, P. Fath, K. Wambach, *N-Type Multicrystalline Silicon Solar Cells with  $BBr_3$  Diffused Front Junction*, Proc. 31<sup>st</sup> IEEE PVSC, Lake Buena Vista, pp 1209-1212 (2005)

M. Acciarri, S. Binetti, A. Le Donne, S. Marchionna, **J. Libal**, R. Kopecek, P. Fath, L.J. Geerligs, K. Wambach, *Spectroscopical and electrical characterization of n-type multicrystalline silicon for photovoltaic application*, 20<sup>th</sup> EC PVSEC, Barcelona, pp 1198, (2005)

**J. Libal**, R. Petres, T. Buck, R. Kopecek, G. Hahn, R. Ferre, M. Vetter, I. Martin, K. Wambach, I. Roever, P. Fath, *N-Type Multicrystalline Silicon Solar Cells:  $BBr_3$ -Diffusion and Passivation of  $p^+$ -Diffused Silicon Surfaces*, Proc. 20<sup>th</sup> EC PVSEC, Barcelona, pp 793-796 (2005)

T. Buck, R. Kopecek, **J. Libal**, I. Röver, K. Wambach, L.J. Geerligs, P. Sanchez-Friera, J. Alisonso, P. Fath, *14.4% Screen Printed n-Type mc-Si Solar Cells with Al Back Junction on thin Large Area Wafers*, Proc. 15<sup>th</sup> PVSEC, Shanghai, pp 297 (2005)

R. Petres, **J. Libal**, R. Kopecek, M. Vetter, R. Ferre, I. Martin, D. Borchert, I. Röver, K. Wambach, P. Fath, *Passivation of  $p^+$ -Si Surfaces by PECVD Silicon Carbide Films – A Promising Method for Industrial Silicon Solar Cell Applications*, Proc. 15<sup>th</sup> PVSEC, Shanghai, pp 128 (2005)

**J. Libal**, R. Petres, R. Kopecek, G. Hahn, M. Vetter, I. Roever, K. Wambach, P. Fath, *N-Type Multicrystalline Silicon Solar Cells: PERC Design for High Efficiency*, 15<sup>th</sup> PVSEC Shanghai, pp. 969-971 (2005)

T. Buck, R. Kopecek, **J. Libal**, K. Peter, R. Petres, E. Wefringhaus, I. Röver, K. Wambach, L.J. Geerligs, P. Fath, *Large area screen printed n-type mc-Si silicon solar cells with B-emitter: efficiencies close to 15% and innovative module interconnection*, Proc. 4<sup>th</sup> WCPEC Hawaii (2006) im Druck

R. Petres, **J. Libal**, T. Buck, R. Kopecek, M. Vetter, I. Martin, D. Borchert, P. Fath, *Improvements in the Passivation of  $p^+$ -Si Surfaces by PECVD Silicon Carbide Films*, Proc. 4<sup>th</sup> WCPEC Hawaii (2006) im Druck

M. Vetter, I. Martin, P. Ortega, M. Garin, R. Alcubilla, R. Petres, **J. Libal**, R. Kopecek, *Investigation of the Surface Passivation of  $p^+$ -type Si Emitters by PECVD Silicon Carbide Films*, Proc. 4<sup>th</sup> WCPEC Hawaii (2006) im Druck

R. Kopecek, T. Buck, **J. Libal**, I. Röver, K. Wambach, L.J. Geerligs, P. Sanchez-Friera, J. Alonso, P. Fath, *Large area screenprinted n-type silicon solar cells with rear aluminium emitter: efficiencies exceeding 16%*, 4<sup>th</sup> WCPEC Hawaii (2006) im Druck

M. Acciarri, S. Binetti, S. Marchionna, A. Le Donne, S. Pizzini, **J. Libal**, R. Kopecek, K. Wambach, *Effect of gettering in p and n-type multicrystalline silicon for photovoltaic application from spectroscopic and electrical characterization*, 21<sup>st</sup> EC PVSEC, Dresden (2006) zur Veröffentlichung akzeptiert

R. Kopecek, T. Buck, **J. Libal**, K. Peter, I. Röver, K. Wambach, *Module interconnection with alternate p- and n-type Si solar cells*, 21<sup>st</sup> EC PVSEC, Dresden (2006) zur Veröffentlichung akzeptiert

T. Buck, R. Kopecek, **J. Libal**, R. Petres, I. Röver, K. Wambach, B. Geerligs *Industrial screen printed n-type silicon solar cells with front boron emitter and efficiencies exceeding 17%*, 21<sup>st</sup> EC PVSEC, Dresden (2006) zur Veröffentlichung akzeptiert

L.J. Geerligs, C.J.J. Tool, R. Kinderman, I. Röver, K. Wambach, R. Kopecek, T. Buck, **J. Libal**, R. Petres, P. Fath, P. Sanchez-Friera, J. Alonso, M. Acciarri, S. Binetti, S. Pizzini, *N-Type Solar Grade Silicon for Efficient  $p^+n$  Solar Cells: Overview and Main Results of the EC NESSI Project*, 21<sup>st</sup> EC PVSEC, Dresden (2006) zur Veröffentlichung akzeptiert

M. Acciarri, S. Binetti, A. Le Donne, S. Marchionna, M. Vimercati, **J. Libal**, R. Kopecek, K. Wambach, *Effect of P-induced gettering on extended defects in n-type multicrystalline silicon*, zur Veröffentlichung eingereicht bei: Prog. Photovolt.: Res. Appl.

## Patentanmeldung

K. Peter, R. Kopecek, T. Buck, J. Libal, *Solarzellenmodul sowie Verfahren zur Herstellung von Solarzellenmodulen*, Aktenzeichen des DPMA: 10 2006 021 804.3., (2006): Konzept zur Herstellung von Solarmodulen mit einer vereinfachten Verschaltung durch die alternierende Versträngung von p-Typ und n-Typ Solarzellen

## Danksagung

Ein herzliches Dankeschön an alle, die in irgendeiner Weise zu dieser Arbeit beigetragen haben und dafür gesorgt haben dass mir meine Promotionszeit in schönster Erinnerung bleiben wird. Insbesondere möchte ich mich bedanken bei:

Prof. Dr. Ernst Bucher, dafür dass er mich auch nach seiner Emeritierung als Doktorand angenommen hat und mir so eine Promotion über ein hochinteressantes Thema ermöglichte.

Prof. Dr. Ulrich Rüdiger für die freundliche Übernahme des Koreferats und seine Mitwirkung in der Prüfungskommission.

Dr. Radovan Kopecek für die Leitung der n-Typ Silizium Gruppe und sein Engagement beim Beantragen neuer Projekte, für die hervorragende fachliche Betreuung, ständige Diskussionsbereitschaft (selbst über die Regel Nr. 1) und die sehr angenehme und motivierende Arbeitsatmosphäre in der n-Typ Gruppe.

Dr. Peter Fath für die kommissarische Leitung des Lehrstuhls sowie Dr. Kristian Peter und Dr. Giso Hahn für die Leitung der Photovoltaik-Gruppe während meiner Promotionszeit, die mit ihrer Arbeit den organisatorischen Rahmen meiner Promotion geschaffen haben.

Angela Schellinger für ihre stets freundliche und hilfsbereite Art mit der sie das Sekretariat geleitet hat.

Boukje Ehlen und Bart Geerligs (ECN) für die exzellente und engagierte Leitung des NESSI-Projektes.

Dem gesamten NESSI-Konsortium für die gute Zusammenarbeit und die konstruktiven Projekttreffen. Insbesondere Bart Geerligs, Kees Tool, Simona Binetti und Maurizio Acciarri für die interessanten fachlichen Diskussionen und Anregungen; den beiden letztgenannten auch für die EBIC- und FTIR-Messungen.

Dr. Karsten Wambach und Dr. Ingo Röver (Deutsche Solar AG) für die Herstellung des exzellenten mc n-Typ Si.

Roman Petres für die sehr schönen Ergebnisse, die er mit seiner Diplomarbeit beigetragen hat und für die gute Zusammenarbeit in der n-Typ Gruppe.

Dr. Giso Hahn für viele fachliche Diskussionen und Anregungen sowie für die Möglichkeit an mehreren fachlich sehr interessanten ASiS-Projekttreffen teilnehmen zu können.

Bernd Raabe und Thomas Buck für die gute Stimmung in unserem gemeinsamen Büro, dem letzteren zusätzlich für die sehr gute Zusammenarbeit in der n-Typ Gruppe.

Sven Seren für zahlreiche korrekte MIRHP- Behandlungen von n-Typ Silizium Solarzellen.

Gunnar Schubert für die Instandhaltung des Spectral Response Messplatzes und für fachliche Diskussionen.

Bernd Raabe und Hamidreza Riazi-Nejad für Hilfe bei Computerproblemen.

Stephan Eisert und Sibylle Ohl für die vielen  $\text{BBr}_3$ - und  $\text{POCl}_3$ -Diffusionen und Oxidationen.

Engelbert Lempp für seine Hilfe beim Entwerfen der Photomasken und bei Problemen mit der Vakuumtechnik.

Dr. Radovan Kopecek und Thomas Buck fürs fleißige Korrekturlesen sowie Julia Sehling für die erfolgreiche Fahndung nach Rechtschreibfehlern und Dr. Andreas Mai für wertvolle Hilfestellung beim Layout.

Allen Mitgliedern der Photovoltaikgruppe für die gute Zusammenarbeit und die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Den Chorsängern, Skifahrern und Dartspielern für die Abwechslung zur Arbeit mit den Solarzellen.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern für ihre Unterstützung und Ermutigung und meiner Freundin Chiara Benente für die wunderbare gemeinsame Zeit in Turin und in Konstanz.