

Untersuchungen zur Hot-wire CVD auf kristallinem Silizium und deren Anwendung in Solarzellen

Holger Seitz

Vom Fachbereich Physik der Universität Kaiserslautern
zur Verleihung des akademischen Grades
"Doktor der Naturwissenschaften"
genehmigte Dissertation

Erster Berichterstatter: Prof. Dr. H. Fouckhardt
Zweiter Berichterstatter: Prof. Dr. H. M. Urbassek

Datum der wissenschaftlichen Aussprache: 22. Dezember 2000

D 386

Abstract

In the last years remarkable progress has been observed in the development of cost-effective, high conversion efficiency solar cells based on hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H) emitters grown on crystalline silicon. This type of solar cells offers alternatives to the wafer diffusion based photovoltaic technology, since it combines the advantage of high carrier mobility from the wafer with the low process temperature offered by the chemical vapour deposition (CVD) technology. The issue is whether one can achieve high conversion efficiencies with simpler fabrication techniques than the conventionally used Plasma Enhanced CVD. In this context the Hot-wire CVD, which utilises the decomposition of silane gas at a heated filament for the thin film deposition, has shown its great potential for yielding device quality a-Si:H films.

The subjects of this thesis are the Hot-wire CVD of silicon and germanium on polished, HF-etched (100)-silicon as well as the development of silicon wafer based solar cells. Therefore questions on materials research and (opto-)electronic devices are discussed. In-situ ellipsometry, as a very sensitive non-destructive method to determine thin film dielectric properties, has been used to investigate the growth kinetics of the Hot-wire deposited films.

A model has been discussed, which can explain the differences of the a-Si:H film growth in Plasma Enhanced CVD and Hot-wire CVD: Different silane dissociation processes yield a higher ratio of atomic hydrogen to silicon radicals and a lower hydrogen coverage of the film growing surface in the case of Hot-wire CVD resulting in a lower surface mobility of the adsorbed precursor radicals at the growing surface. Therefore dense high quality a-Si:H films deposited by Hot-wire CVD are formed at higher substrate temperature and lower hydrogen dilution compared to Plasma Enhanced CVD.

For the first time the Hot-wire growth of silicon on polished, HF-etched (100)-silicon has been investigated by ellipsometry and the time evolution of epitaxy has been observed. During deposition the epitaxial growth can break down yielding a mixed phase consisting of crystalline and amorphous silicon, whereas the crystalline volume fraction decreases almost linearly with deposition time. This kind of growth has already been observed using other deposition techniques, such as Molecular Beam Epitaxy (MBE) and Plasma Enhanced CVD. In contrast to the films deposited by MBE the breakdown of epitaxy cannot be attributed to an increase in surface roughness. Furthermore segregation of hydrogen as well as a change in substrate temperature during Hot-wire CVD can be excluded as reasons for the breakdown of epitaxial growth. The thickness of the fully epitaxially grown film and the mixed phase increase with higher substrate temperature T_{sub} and lower deposition rate r_d . At $T_{sub} = 300$ °C and

$r_d = 1.4 \text{ \AA/s}$ an epitaxial thickness of more than 200 nm could be achieved. This result is clearly thicker than in the case of MBE (at same T_{sub} and r_d) and can be attributed to a higher surface mobility of the film forming radicals. Furthermore it could be shown, that by adding phosphine to the process gas silane, epitaxially grown films on an area of $4 \times 6 \text{ cm}^2$ with high conductivity and high electron mobility can be prepared.

For the first time TEM images, ellipsometric investigations as well as x-ray diffraction measurements of Hot-wire deposited germanium on polished, HF-etched (100)-silicon have shown, that more than 170 nm of heteroepitaxial growth is possible at $T_{sub} = 350 \text{ }^\circ\text{C}$ and $r_d = 2.8 \text{ \AA/s}$. Therefore the Hot-wire CVD opens up new vistas for the fabrication of (opto-)electronic devices on a nanometer scale.

Furthermore the physical properties of DC magnetron sputtered indium tin oxide (ITO), which has served as front electrode and antireflective coating in the manufactured solar cells, have been investigated. X-ray diffraction measurements on ITO show that with increasing substrate temperature, whereas the growth structure changes from tapered crystals to columnar grains a continuous reduction in crystal orientation occurs and by spectroscopic ellipsometry a change of the optical properties has been observed, which is due to an increase in the density and electrical conductivity of the films.

(n)a-Si:H-, (n)c-Si-, (p)nc-Si:H- und (p)a-Si:H-films deposited by Hot-wire CVD have been included for the first time as emitters in wafer based solar cells. With (n)a-Si:H-emitters on textured wafers an intrinsic conversion efficiency of $\eta = 15.2\%$ has been achieved. This value is comparable to the results of wafer based solar cells with emitters deposited by Plasma Enhanced CVD. The incorporation of epitaxially grown emitters offers the employment of SiO_2 or SiN as antireflecting coating instead of ITO and therefore a considerable reduction of the production costs. The open circuit voltage as well as the fillfactor of the solar cells depend strongly on the surface passivation of the substrate and by using an appropriate Hot-wire hydrogen treatment prior emitter deposition both parameters reach reproducible high values. Finally, on polycrystalline silicon an intrinsic conversion efficiency of 9.4% has been achieved.

In summary it has been shown that ellipsometry is a very sensitive, non-destructive tool for in-situ monitoring the growth of Hot-wire deposited films on polished, HF-etched (100)silicon. Furthermore the Hot-wire CVD is suitable for manufacturing wafer based solar cells and the epitaxially grown films are very promising for the fabrication of (opto-)electronic devices.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	3
2.1	Physikalische Eigenschaften des Siliziums	3
2.1.1	Kristallines Silizium	3
2.1.2	Hydrogenisiertes amorphes Silizium	6
2.2	Verfahren zur Herstellung von Silizium	9
2.2.1	Kristallziehverfahren	10
2.2.2	Dünnschicht-Technologien	11
2.3	Vorstellungen zum Si-Wachstum mittels chemischer Gasphasen- abscheidung	11
2.4	Grundlagen zu Silizium-Solarzellen	13
2.4.1	Die Physik des pn-Übergangs	13
2.4.2	Aufbau und Charakterisierung von Si-Solarzellen	18
2.4.3	Methoden zur Wirkungsgraderhöhung	23
3	Probenherstellung und Charakterisierungsverfahren	27
3.1	Herstellung von Silizium-Schichten mit dem Hot-wire Verfahren	27
3.1.1	Prinzip des Hot-wire Verfahrens	28
3.1.2	Experimenteller Aufbau	31
3.2	Aufbau und Herstellung von auf Si-Substraten basierenden Solarzellen .	34
3.3	Charakterisierungsverfahren	36
3.3.1	Allgemeine Methoden	37
3.3.2	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	39
3.3.3	Bestimmung der Hell- und Dunkelkennlinien von Solarzellen . .	39

4	Ellipsometrie	43
4.1	Prinzip der Ellipsometrie	43
4.2	Grundlagen zur phasenmodulierten Ellipsometrie	45
4.3	Die dielektrische Funktion	48
4.4	Modellierung der ellipsometrischen Daten	49
4.4.1	Die optischen Eigenschaften einer heterogenen Schicht	49
4.4.2	Mehrschichtsysteme	50
4.5	Experimenteller Aufbau des phasenmodulierten Ellipsometers	51
5	Mikrostruktur und Wachstum der hergestellten Schichten	55
5.1	Untersuchungen zu den TCO-Schichten	55
5.2	Untersuchungen zum Hot-wire Wachstum von Silizium	62
5.2.1	Ellipsometrische Untersuchungen zum Wachstum von Silizium	63
5.2.2	Untersuchungen zur Struktur und Zusammensetzung der Si-Schichten	80
5.3	Untersuchungen zur Hot-wire Heteroepitaxie von Germanium auf Silizium	87
6	Charakterisierung der Silizium-Solarzellen	91
6.1	(n)c-Si/(p)c-Si Solarzellen auf polierten Wafern	91
6.2	(n)a-Si:H/(p)c-Si Heterosolarzellen	96
6.2.1	Verwendung von Si-Wafern als Basis	96
6.2.2	Hot-wire Wasserstoffbehandlung des Wafers	102
6.2.3	EFG-Silizium als Basis	107
6.3	Heterosolarzellen mit p-dotierten Emittern	109
6.4	Vergleich mit den Ergebnissen anderer Arbeitsgruppen	112
7	Zusammenfassung	115
8	Veröffentlichungen	117

Verwendete Formelzeichen und Abkürzungen

Formelzeichen:

A	Winkel des Analysators
A_m	modulierte Amplitude der Phasenverschiebung
D_n, D_p	Diffusionskonstante der Elektronen und Löcher
d	Schichtdicke
\mathbf{E}	elektrische Feldstärke
E	Energie
E_C, E_V	energetische Lage des Leitungs- und Valenzbandes
E_F	Fermienergie
E_g	Bandlücke
E_{ip}, E_{is}	elektrische Feldstärke des einfallenden zur Einfallsebene parallel und senkrecht polarisierten Lichts
E_{rp}, E_{rs}	elektrische Feldstärke des reflektierten zur Einfallsebene parallel und senkrecht polarisierten Lichts
e	Elementarladung
F	Gasfluss
FF	Füllfaktor
f_i	Volumenanteil des i-ten Schicht-Bestandteils
h	Planck'sches Wirkungsquantum
J_{hell}, J_{dunkel}	Hell- und Dunkelstromdichte
J_{mpp}	Stromdichte am maximalen Leistungspunkt
J_n	Besselfunktionen n-ter Ordnung
J_{ph}	Photostromdichte
J_{SC}	Kurzschlussstromdichte
I_{01}, I_{02}	Sperrspannungs-Sättigungsstromdichte der ersten und zweiten Diode
I_g	Sperrspannungs-Sättigungsstromdichte der Gegendiode
$I_{m,m+1}$	Grenzflächenmatrix
I_C, I_S	Intensitätsamplituden bei der Zerlegung in Sinus- und Cosinus-Anteile
$I(t)$	zeitabhängige Intensität
k	Federkonstante oder Boltzmannkonstante
\mathbf{k}	Wellenvektor
L_m	Schichtmatrix

L_n, L_p	Diffusionslängen der Elektronen und Löcher
M	Winkel des Modulators
m_e	Masse eines freien Elektrons
m_n, m_p	effektive Masse des Elektrons und des Lochs
N	elektronische Zustandsdichte
N_A, N_D	Konzentration der Akzeptoren und Donatoren
N_C, N_V	effektive Zustandsdichte im Leitungs- und Valenzband
n	Teilchendichte, Elektronenkonzentration oder Diodenqualitätsfaktor
n_i	intrinsische Trägerdichte
\tilde{n}_i	komplexer Brechungsindex der i-ten Schicht
P	Winkel des Polarisators
P	dielektrische Polarisierung
P_{DC}	DC-Magnetron-Sputterleistung
P_{el}, P_{opt}	elektrische und optische Leistung
p	Prozessgasdruck oder Löcherkonzentration
p	Impuls
\mathbf{p}_{ind}	induziertes elektrisches Dipolmoment
q	elektrische Ladung oder Abschirmfaktor
R_P, R_S	Parallel- und Serienwiderstand
r_p, r_s	paralleler und senkrechter Reflexionskoeffizient
$S_0, S_\omega, S_{2\omega}$	DC-Anteil, erste und zweite Harmonische der Fouriertransformierten von $I(t)$
S^{ij}	Komponenten der Schichtsystem-Matrix
T	Temperatur
T_{fil}	Filamenttemperatur
T_m	Schmelztemperatur
T_{sub}	Substrattemperatur
t	Transmissionskoeffizient
U	Spannung
U_D	Diffusionsspannung („built-in potential“)
V_m	Spannung am Modulator
V_{mpp}	Spannung am maximalen Leistungspunkt
V_{OC}	Leerlaufspannung
x	Auslenkung um die Ruhelage
α	Dissoziationsgeschwindigkeit oder Polarisierbarkeit
δ	Phasenverschiebung
$\Delta E_C, \Delta E_V$	Leitungs- und Valenzbandoffset
ϵ_0	elektrische Feldkonstante
$\tilde{\epsilon}, \epsilon_1, \epsilon_2$	dielektrische Funktion, Real- und Imaginärteil
$\langle \tilde{\epsilon} \rangle$	pseudo-dielektrische Funktion
$\tilde{\epsilon}_{eff}$	dielektrische Funktion einer heterogenen Schicht
ϕ_i	Einfallswinkel an der i-ten Schicht
η	Wirkungsgrad
κ	Extinktionskoeffizient

λ	Wellenlänge der Photonen
λ_e	Wellenlänge der Elektronen
μ	Ladungsträgerbeweglichkeit
$\nu = \omega/2\pi$	Modulationsfrequenz
Ψ, Δ	ellipsometrische Winkel
ρ	spezifischer elektrischer Widerstand oder Reflexionsverhältnis (r_p/r_s)
$\sigma_F, \sigma_S, \sigma_I$	freie Energie des Films, des Substrats oder der Grenzfläche
Θ_0, Θ_1	Einfallswinkel und Winkel des gebrochenen Strahls
χ	Elektronenaffinität

Abkürzungen:

AFM	Atomic Force Microscopy
ASE	Angewandte Solarenergie GmbH
a-Si:H	amorphes hydrogenisiertes Silizium
BSF	Back Surface Field
CVD	Chemical Vapor Deposition
CZ	Czochralski
c-Si	kristallines Silizium
ECR	Electron Cyclotron Resonance
ECWR	Electron Cyclotron Wave Resonance
EFG	Edge-Defined Film-Fed Growth
FZ	Floating Zone
HF	Flusssäure
IAD	Ion Assisted Deposition
IFOS	Institut für Oberflächen- und Schichtanalytik
ISE	Institut Solare Energiesysteme
ITO	Indium Tin Oxide
LTE	Low Temperature Epitaxy
MBE	Molecular Beam Epitaxy
mpp	maximum power point
nc-Si:H	nanokristallines hydrogenisiertes Silizium
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition
PL	Photolumineszenz
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RMS	root mean square
SRH	Shockley, Read und Hall
TCO	Transparent Conducting Oxide
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
UHV	Ultrahochvakuum
XRD	X-Ray Diffraction

Kapitel 1

Einleitung

Die Probleme der langfristigen Energieversorgung, wie die Endlichkeit der fossilen Ressourcen oder die Endlagerung von radioaktiven Abfällen, werden in der Öffentlichkeit zunehmend diskutiert. Desweiteren wird angestrebt, die für den Treibhauseffekt verantwortlich gemachte CO₂-Emission zu reduzieren. Auf die Photovoltaik (PV), das heißt die direkte Umwandlung von solarer Strahlungsenergie in elektrische Energie, werden diesbezüglich weltweit große Hoffnungen gesetzt. Dies untermauern Maßnahmen der Bundesregierung, wie das 100.000-Dächer Programm oder das am 1. April 2000 in Kraft getretene Erneuerbare-Energien-Gesetz, das eine Vergütung der Netzeinspeisung mit mindestens 0.99 DM/kWh vorschreibt.

Auf dem Gebiet der Photovoltaik wird an der Entwicklung, Verbesserung und Kostenreduktion von Solarzellen gearbeitet. Die Frage, ob eine der Dünnschichttechnologien oder kristalline Si-Solarzellen ein höheres PreisLeistungsverhältnis besitzen, ist noch nicht geklärt [1]. Letzere haben sich auf dem Photovoltaik-Markt etabliert, und auch die PV-Forschung wird von ihnen dominiert. Zumindest in den nächsten Jahren ist daher nicht zu erwarten, dass die Dünnschichttechnologien die kristallinen Si-Solarzellen verdrängen können. Von aktuellem Interesse sind die Wirkungsgraderhöhung hocheffizienter kristalliner Si-Solarzellen, durch Optimierung der Wafereigenschaften [2] als auch Methoden zur Preisreduzierung, wie die Verwendung und Passivierung von polykristallinen Substraten [3], neue Konzepte zur Verschaltung von Modulen [4] oder vereinfachte Prozessführungen. Hinsichtlich des letzten Punktes ist es wünschenswert, die in der Industrie übliche zeit- und kostenintensive Herstellung des Diodenübergangs durch Eindiffusion eines Emitters zu vermeiden, da diese nur bei hohen Temperaturen vollzogen werden kann und viele aufwendige Prozessschritte beinhaltet. Alternativ kann der Emitter auch durch Deposition bei moderaten Temperaturen aufgebracht werden. Im Falle eines amorphen oder nanokristallinen Si-Emitters wird dieser Zellentyp als Heterostruktur-Solarzelle, kurz: Heterosolarzelle, bezeichnet. Die Firma Sanyo erreicht auf diese Weise einen Laborwirkungsgrad von 20.0% [5] und plant die Errichtung einer PV-Anlage („Mega-Solar“) im Jahr 2001 [6]. Diese wird eine Kapazität von 3.4 MW/Jahr besitzen und aus fast 19.000 HIT¹-Modulen bestehen [7].

¹Heterojunction with Intrinsic Thin layer

Für die Herstellung von Heterosolarzellen auf Siliziumbasis wird zur Zeit ausschließlich die plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung (PECVD) verwendet. Die aufwendige Hochfrequenztechnik, eine mögliche Schädigung des Wafers durch energiereiche Teilchen und Probleme bei der Prozessführung drängen die Frage nach alternativen Herstellungsverfahren auf. Die Hot-wire CVD, das heißt die Abscheidung durch Zersetzung eines Gases an einem heißen Draht, ist in dieser Hinsicht viel versprechend. Zum einen besitzt die Hot-wire CVD einen einfachen apparativen Aufbau, und zum anderen sind die Eigenschaften der amorphen hydrogenisierten Siliziumschichten (a-Si:H) von hoher Qualität [8]. Der erfolgreiche Einbau dieser a-Si:H-Schichten in Dünnschichtsolarzellen konnte ebenfalls gezeigt werden [9,10]. Während bei der PECVD die optimale Beschichtungstemperatur circa 200 °C beträgt, erreicht die a-Si:H-Schichtqualität bei der Hot-wire CVD ein Maximum bei etwa 350 °C [8,11]. Dies kann ein Nachteil der Hot-wire CVD bei der Herstellung von (pin)Si-Dünnschichtsolarzellen sein, da bei der Verwendung von SnO₂-basierenden Substraten die Beschichtungstemperatur unter 200 °C gehalten werden muss [10]. Bei der Deposition auf Si-Substraten besteht diese Beschränkung nicht. Im Verlauf dieser Arbeit ist es mehreren Arbeitsgruppen gelungen Silizium homoepitaktisch mittels Hot-wire CVD abzuscheiden [12–14]. Dies ermöglicht neben der Herstellung von rein kristallinen Solarzellen vielfältige Einsatzmöglichkeiten in der Mikroelektronik.

Ziel dieser Arbeit ist es, das Hot-wire Wachstum auf Si-Wafern zu charakterisieren, um auf diese Weise eine systematische Optimierung von Solarzellen mit kristalliner Basis zu erreichen. Zur zerstörungsfreien, oberflächensensitiven Untersuchung des Wachstumsverhaltens von Silizium und Germanium wird die in-situ Ellipsometrie verwendet. Diese Methode ermöglicht die Bestimmung der zeitlichen Entwicklung der Schicht-Mikrostruktur. Die Solarzelleneigenschaften werden mittels Hell- und Dunkelkennlinienmessung analysiert. Desweiteren werden in dieser Arbeit die Eigenschaften von transparenten leitfähigen Oxiden, die als Frontelektrode der hergestellten Solarzellen dienen, untersucht.

Die Arbeit gliedert sich wie folgt: In Kapitel 2 werden die grundlegenden Eigenschaften von kristallinem und amorphem Silizium, sowie deren Herstellungsmethoden erläutert. Desweiteren wird die Wirkungsweise von Silizium-Solarzellen dargestellt. Kapitel 3 gibt einen Einblick in die Probenherstellung und Charakterisierungsverfahren. Da die Ellipsometrie als Analysemethode eine herausragende Bedeutung in dieser Arbeit hat, wird diese separat in Kapitel 4 beschrieben. Die Ergebnisse der durchgeführten Grundlagen-Untersuchungen sind in Kapitel 5 erläutert. Anschließend werden in Kapitel 6 die Ergebnisse hinsichtlich der Anwendung in Silizium-Solarzellen diskutiert, bevor dann in Kapitel 7 die Zusammenfassung aller Untersuchungen folgt.

Kapitel 2

Grundlagen

In dieser Arbeit wurde das Hot-wire Wachstum von Silizium und Germanium auf polierten Si-Wafern untersucht, sowie auf poly- und einkristallinen Si-Substraten basierende Solarzellen hergestellt und charakterisiert. Weiterhin wurden Untersuchungen an transparenten und leitfähigen Oxidschichten durchgeführt, die als Antireflexionsschicht in Solarzellen eingesetzt wurden. Die physikalischen Grundlagen zu den letztgenannten Schichten sind ausführlich in der Diplomarbeit von C. Ochotzki dargestellt [15]. Da die Untersuchungen zur Germaniumabscheidung nur einen kleinen separaten Teil dieser Arbeit ausmachen, ist diesen ein eigenes Kapitel gewidmet, in dem die Grundlagen und Ergebnisse dargestellt sind (siehe Abschnitt 5.3). Zu Beginn dieses Kapitels werden die physikalischen Eigenschaften des Siliziums, welche zum weiteren Verständnis notwendig sind, und seine Herstellungsverfahren erläutert. Anschließend folgt eine theoretische Beschreibung zur chemischen Gasphasenabscheidung und eine Erläuterung zur Physik der Si-Solarzellen. Tiefergehende Informationen geben die Bücher von Madelung [16], Goetzberger et al. [17], Meissner [18] und Street [19]. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit angegebene und nicht mit Zitaten belegte Größen sind diesen Werken entnommen.

2.1 Physikalische Eigenschaften des Siliziums

Silizium kann in mehreren Kristall-Modifikationen vorliegen, die sich in ihrer Periodizität oder Regularität der Anordnung der einzelnen Atome unterscheiden. Die unterschiedliche Kristallstruktur führt zu Änderungen in den physikalischen Eigenschaften. Auf diese modifikationsabhängigen physikalischen Eigenschaften wird in den folgenden Abschnitten näher eingegangen.

2.1.1 Kristallines Silizium

Allgemeine physikalische Eigenschaften

Kristallines Silizium ist ein hartes und sprödes Material mit einer Dichte von 2.328 g/cm^3 , welches bei einer Temperatur von circa $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ schmilzt und einen Siedepunkt von ungefähr $2480 \text{ }^\circ\text{C}$ besitzt [20]. Es besitzt die periodische Struktur des

Diamantgitters (siehe Abb. 2.1). Dabei handelt es sich um eine kubisch flächenzentrierte Kristallstruktur mit zweiatomiger Basis, bei der jedes Siliziumatom tetraedrisch von vier anderen umgeben ist. Die Gitterkonstante beträgt 5.431 \AA . Die Atomorbitale der äußersten Schale sind sp^3 -hybridisiert, und die Atombindungen sind kovalent mit einer Bindungslänge von 2.35 \AA . Aufgrund der periodischen Anordnung ergibt sich eine strenge Korrelation der Atomlagen über makroskopische Entfernungen hinweg. Diese Korrelation wird auch als Fernordnung bezeichnet.

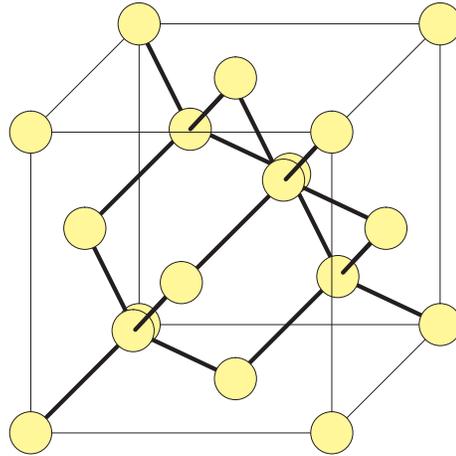


Abb. 2.1: *Kristallstruktur des Diamantgitters*

Kristallines Silizium ist ein Halbleiter mit einer indirekten Bandlücke E_g von 1.12 eV (bei $T = 300 \text{ K}$). Seine elektronische Bandstruktur ist in Abb. 2.2 dargestellt. Der Zusammenhang zwischen Energie E und reziprokem Gittervektor \mathbf{k} wird auch als Energiedispersionsrelation bezeichnet. Die kleinste direkte Bandlücke beträgt circa 3.4 eV [21] und kommt durch die mit E_0 und E_1 bezeichneten elektronischen Übergänge (kritischen Punkte) zustande [22]. Der direkte E_2 -Übergang liegt bei 4.2 eV .

Die elektrischen Transporteigenschaften werden dominiert durch das in (100)-Richtung verlaufende Leitungsbandminimum und das doppelte Valenzbandmaximum im Γ -Punkt. Photonen mit einer Energie zwischen 1.12 und 3.4 eV können aufgrund des indirekten Übergangs nur mit Hilfe eines weiteren Teilchens, wie zum Beispiel eines Phonons, absorbiert werden. Allerdings ist die Wahrscheinlichkeit dieses Zweiteilchen-Prozesses geringer als die eines direkten Übergangs, und folglich ist die optische Absorption in diesem Energiebereich relativ klein. Es ist daher eine Kristalldicke von circa $200 \mu\text{m}$ erforderlich, um eine für Solarzellen ausreichende Absorption zu erreichen; es sei denn der optische Weg des Lichts wird durch Reflexionsmethoden verlängert [17].

Dotierung von kristallinem Silizium

Intrinsisches einkristallines Silizium besitzt bei Raumtemperatur einen spezifischen Widerstand von bis zu $3 \cdot 10^5 \Omega\text{cm}$. Dieser kann durch Dotierung drastisch vermindert werden. Im Allgemeinen wird zur n-Dotierung Phosphor und zur p-Dotierung Bor verwendet. Das Donatorniveau des Phosphors liegt 44 meV unterhalb der Leitungsbandkante

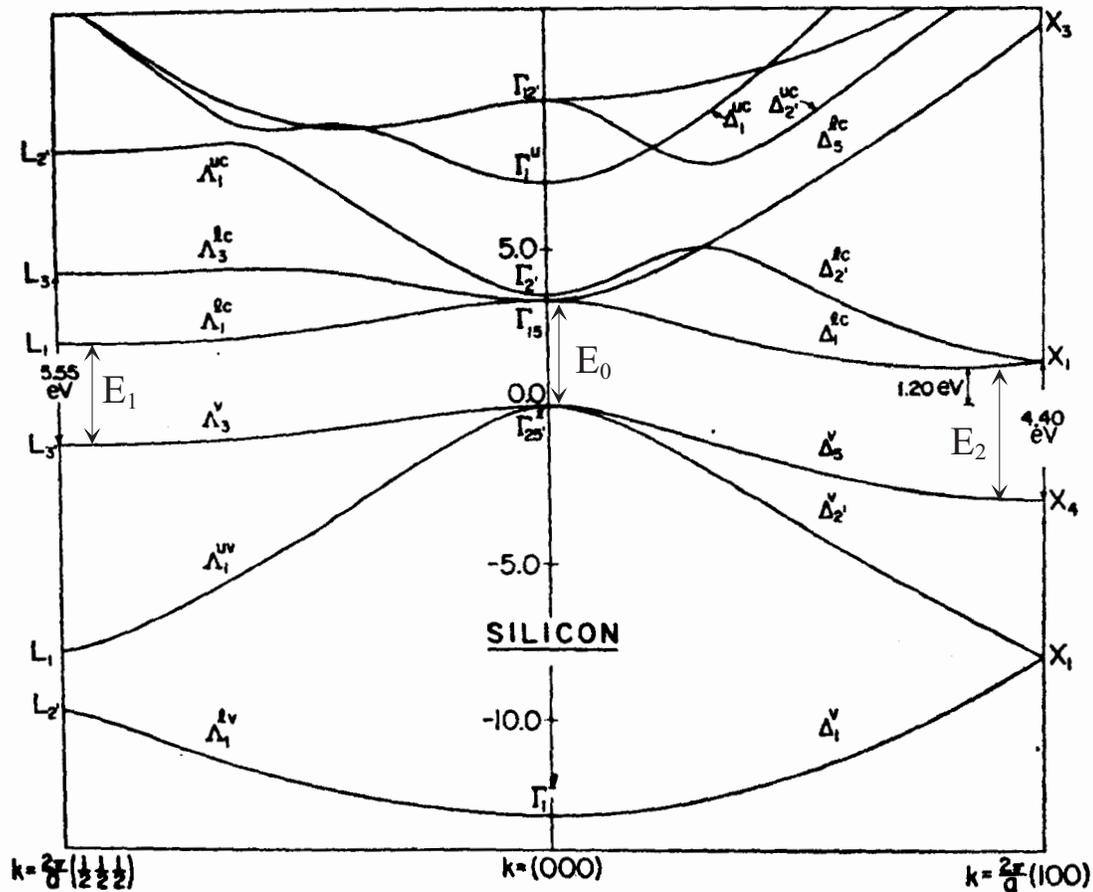


Abb. 2.2: Mit der $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ -Methode berechnete elektronische Bandstruktur des kristallinen Siliziums nach Cardona et al. [21]. Eingezeichnet sind die nach Lautenschlager et al. [22] bezeichneten Übergänge E_0 , E_1 und E_2

und das Akzeptorniveau des Bors 45 meV oberhalb der Valenzbandkante. Mit steigender Dotierung nimmt die elektrische Leitfähigkeit zu. In Hinblick auf Solarzellen ist jedoch zu beachten, dass gleichzeitig die Diffusionslänge der photogenerierten Ladungsträger abnimmt (siehe Abschnitt 2.4).

Im Folgenden werden die Eigenschaften und Bezeichnungen des dotierten Siliziums anhand der p-Dotierung erläutert. Entsprechendes gilt für n-dotiertes Silizium. In p-dotiertem Silizium wird die Leitfähigkeit überwiegend von den Löchern bestimmt. Sie werden als Majoritätsladungsträger bezeichnet, wohingegen die in viel geringerer Anzahl vorhandenen Elektronen Minoritätsladungsträger genannt werden. Der energetische Abstand zwischen Fermienergie E_F und Valenzband E_V hängt von der Temperatur, der effektiven Löcher Masse m_p und der Konzentration der Akzeptoren N_A ab [17]. Unter der Annahme der Störstellenerschöpfung, das heißt alle Akzeptorenzustände sind

mit Elektronen besetzt ($p = N_A$), gilt folgende Gleichung¹:

$$E_F - E_V = kT \ln(N_V/N_A) \quad (2.1)$$

mit

$$N_V = 2 \left(\frac{2\pi m_p kT}{h^2} \right)^{3/2} = 3.1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3} \text{ (Si bei 300 K)} \quad (2.2)$$

N_V wird auch als effektive Zustandsdichte im Valenzband bezeichnet, denn es gilt: $p = N_V \exp[(E_V - E_F)/kT]$. Bei einer für kristalline Si-Solarzellen typischen Basis-Dotierungskonzentration von $N_A = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ beträgt der Abstand zwischen Fermi-niveau und Valenzband bei Raumtemperatur circa 0.18 eV.

Polykristallines Silizium besitzt nahezu dieselben physikalischen Eigenschaften wie einkristallines Silizium. Der Hauptunterschied besteht in der Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger. Diese wird nicht, wie vermutet werden könnte, durch Korngrenzen sondern durch die hohe herstellungsbedingte Anzahl von Defekten (Fremdatome, Leerstellen und Versetzungen) vermindert. Im Hinblick auf Solarzellen ist es wünschenswert diese Defekte zu passivieren, da rekombinierende Einflüsse den Photostrom und somit den Wirkungsgrad reduzieren.

2.1.2 Hydrogenisiertes amorphes Silizium

Physikalische Eigenschaften

Amorphes Silizium besitzt nahezu dieselbe Nahordnung wie kristallines Silizium. Da die Bindungslängen und Bindungswinkel gering variieren können, geht jedoch die Fernordnung verloren. Das heißt, die Periodizität im Orts- und \mathbf{k} -Raum ist nicht mehr vorhanden, und die Ladungsträger werden stark gestreut. Dies hat zur Folge, dass der \mathbf{k} -Vektor keine Erhaltungsgröße mehr ist und die Energie-Dispersionsrelation $E(\mathbf{k})$ keine Bedeutung mehr hat. Stattdessen wird bei der Beschreibung des amorphen Siliziums meist die elektronische Zustandsdichte $N(E)$ verwendet (siehe Abb. 2.3).

Bei idealem einkristallinen Silizium ist an den Bandkanten ein wurzelförmiger Anstieg der Zustandsdichte zu beobachten, wohingegen bei amorphem Silizium die Zustandsdichte exponentiell zur Bandlückenmitte hin abfällt. Der exponentielle Abfall des Leitungsbandes ist steiler als der des Valenzbandes, denn die Zustände des Leitungsbandes werden überwiegend aus kugelsymmetrischen s-artigen Wellenfunktionen gebildet und nur Variationen der Bindungslänge wirken sich auf das Leitungsband aus. Die Zustände des Valenzbandes hingegen sind größtenteils aus p-artigen Wellenfunktionen aufgebaut, und hier wirken sich neben den Variationen der Bindungslänge auch die der Bindungswinkel aus.

¹Außerdem muss gelten, dass die Erzeugung von Löchern durch thermische Anregung von Elektronen ins Leitungsband vernachlässigt werden kann ($kT \ll E_g$).

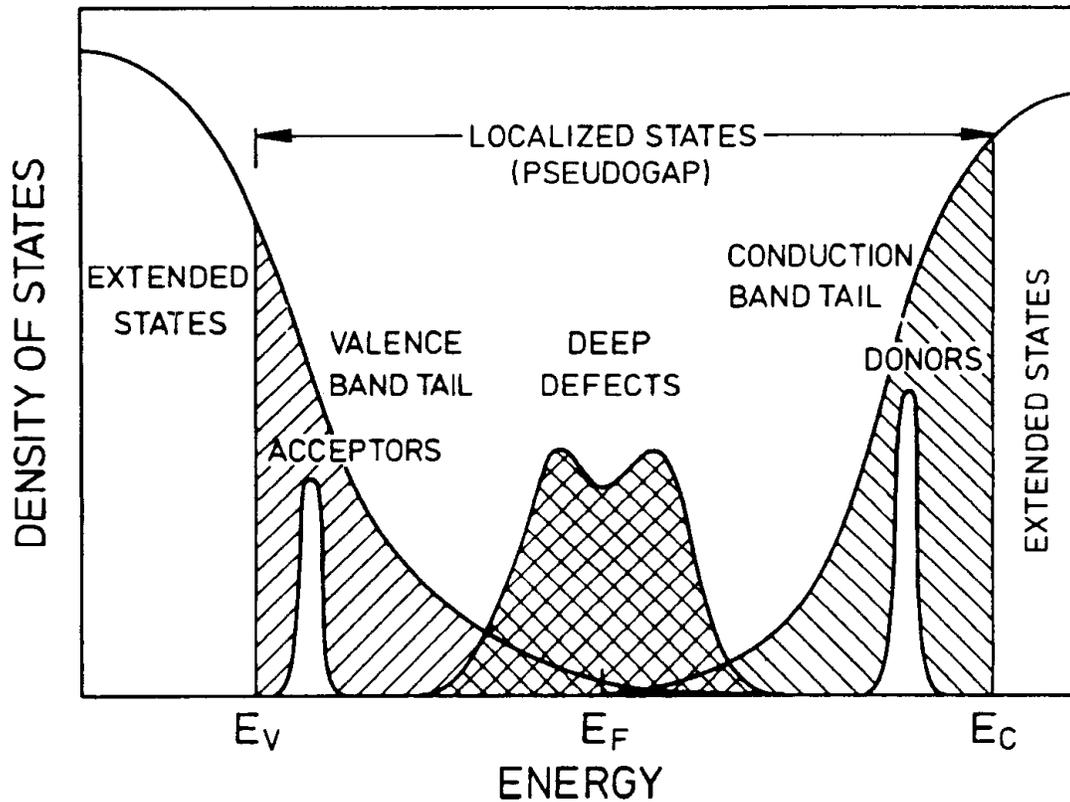


Abb. 2.3: Elektronische Zustandsdichtenverteilung von amorphem Silizium mit Akzeptor- und Donatorzuständen aus Meissner [18] (Erklärung siehe Text)

Die exponentielle Steigung der Bandausläufer spiegelt somit den Grad der Unordnung wider [23]. Eine Definition der Bandlücke, wie dies im kristallinen Fall erfolgt, ist nicht möglich. Da sich die Beweglichkeit der Ladungsträger jedoch um mehrere Größenordnungen ändert, wird die Trennung zwischen ausgedehnten und lokalisierten elektronischen Zuständen als Beweglichkeitslücke definiert [24]. Die lokalisierten elektronischen Zustände in den Bandausläufern tragen kaum zur Rekombination der Ladungsträger bei, sondern begrenzen nur ihre Beweglichkeit durch sogenanntes „flaches Trapping“ und thermische Reaktivierung [19].

Während im kristallinen Silizium alle Abweichungen von der Kristallstruktur, wie zum Beispiel Fehlstellen, Zwischengitteratome oder Versetzungen, als Defekte wirksam sind, kann im amorphem Netzwerk nur noch von Koordinationsdefekten geredet werden. So führen hauptsächlich nichtabgesättigte Bindungen, sogenannte „dangling bonds“, zu Zuständen in der Mitte der Bandlücke. Reines amorphes Silizium enthält ungefähr 10^{19} Defekte pro cm^{-3} [25] und besitzt daher sehr schlechte elektronische Eigenschaften.

Durch den Einbau von Wasserstoff können die meisten freien Valenzen abgesättigt werden (Defektdichte bis 10^{15} cm^{-3} [26]). Dieses sogenannte hydrogenisierte amorphe Silizium (a-Si:H) wurde erstmals im Jahre 1969 mittels plasmaunterstützter chemischer Gasphasenabscheidung („Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition“ - PECVD)

hergestellt [27]. A-Si:H hoher photoelektronischer Qualität besitzt je nach Herstellungsmethode einen Wasserstoffgehalt zwischen 1 und 10% [8,11]. Dieser liegt somit um Größenordnungen höher als die Defektdichte des reinen amorphen Siliziums.

Der Wasserstoff sättigt nicht nur die „dangling bonds“, sondern beeinflusst auch die Struktur des Netzwerkes. Nach dem topologischen Modell von Phillips [28] beträgt die ideale Netzwerkkoordination eines amorphen Halbleiters 2.45. Ein tetraedrisches Si-Netzwerk wäre somit deutlich überkoordiniert. Durch den Einbau von Wasserstoff, der nur eine Bindung eingehen kann, wird die Koordination des Siliziums verringert und ein Annähern an den von Phillips berechneten Wert erreicht.

Da der \mathbf{k} -Vektor keine Erhaltungsgröße mehr darstellt, gelten die für kristalline Halbleiter üblichen Auswahlregeln optischer Übergänge nicht mehr. Es können Übergänge zwischen beliebigen sich im Ortsraum überlappenden Zuständen stattfinden und a-Si:H wird eine Beweglichkeitslücke von circa 1.7 eV zugeordnet.

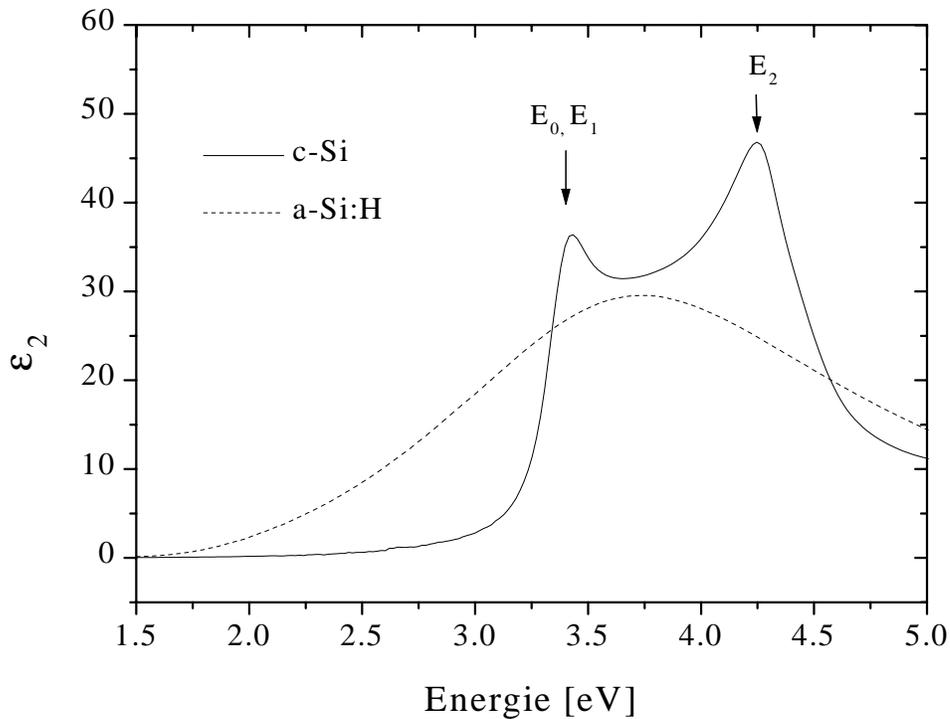


Abb. 2.4: Imaginärteil der dielektrischen Funktion ε von kristallinem und amorphem Silizium nach Aspnes et al. [29,30]. Die Bezeichnungen E_0 , E_1 und E_2 stehen für die in Abbildung 2.2 dargestellten elektronischen Übergänge

Abbildung 2.4 zeigt den Imaginärteil der dielektrischen Funktion ε_2 von kristallinem und hydrogenisiertem amorphem Silizium. Deutlich ist zu erkennen, dass in dem dargestellten Energiebereich ε_2 von kristallinem Silizium zwei ausgeprägte Maxima besitzt. Diese kritischen Punkte werden durch gleichzeitig hohe Zustandsdichten in den Valenz- und Leitungsbändern verursacht (vergleiche mit den in Abb. 2.2 dargestellten elektronischen Übergängen E_0 , E_1 und E_2). ε_2 von a-Si:H verläuft aufgrund der

nichtvorhandenen Fernordnung viel flacher und breiter. Die in Abb. 2.4 dargestellten Daten wurden zur spektroskopischen Modellierung der ellipsometrischen Ergebnisse verwendet (siehe Kapitel 4 und Abschnitt 5.2).

Dotierung von hydrogenisiertem amorphem Silizium

Ende der sechziger Jahre wurde die Dotierbarkeit amorpher Halbleiter aufgrund theoretischer Überlegungen (Mott'sche 8-N Regel [31]) ausgeschlossen. Hiernach sollte sich das amorphe Netzwerk leicht an die Koordination eingebauter Fremdatome anpassen können, so dass diese nur eine legierende Wirkung besitzen. Bereits 1975 konnten jedoch Spear et al. [32] experimentell zeigen, dass durch die Zugabe von Dotiergasen während der PECVD-Abscheidung p- und n-leitendes a-Si:H hergestellt werden kann, wobei die Dotiereffizienz um den Faktor 10^{-4} geringer ist als bei kristallinem Silizium. Die Dotierbarkeit amorpher Halbleiter kann mit Hilfe eines thermodynamischen Gleichgewichtsmodells beschrieben werden [33]: Die meisten eingebauten Fremdatome befinden sich in einem energetisch günstigen 3-fach koordinierten Bindungszustand und wirken daher nicht dotierend. Ein kleiner Anteil dieser Fremdatome besetzt jedoch energetisch höher liegende 4-fach koordinierte Zustände, die als Donator- beziehungsweise Akzeptorzustände wirksam sind. Ein wesentlicher und unerwünschter Nebeneffekt der zunehmenden Dotierung ist die Erhöhung der Defektdichte und eine Verminderung der Ladungsträger-Diffusionslänge [33]. Daher können a-Si:H-Dünnschichtsolarzellen nur unter Verwendung einer intrinsischen a-Si:H-Schicht zwischen dünner p- beziehungsweise n-dotierter Schicht hergestellt werden.

2.2 Verfahren zur Herstellung von Silizium

Nachdem in Abschnitt 2.1 die physikalischen Eigenschaften von kristallinem und hydrogenisiertem amorphem Silizium kurz beschrieben wurden, wird im Folgenden ihre Herstellung erläutert. Silizium ist nach Sauerstoff das zweithäufigste Element der Erde und liegt meist in oxidischer Form (Quarz, Sand) oder als Silikat vor. Als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Silizium dient Quarz. Dieses wird mit Hilfe von Kohlenstoff bei Temperaturen von circa 1800 °C zu Silizium reduziert. Allerdings besitzt dieses sogenannte metallurgische Silizium nur eine Reinheit von 98%, so dass es zwar in der Eisenverhüttung und in der Aluminiumindustrie nicht aber in der Halbleiterindustrie verwendet werden kann. Die Restverunreinigungen werden mittels mehrstufiger Refraktionierungsverfahren entfernt. Hierzu wird das metallurgische Silizium gasförmigem Chlorwasserstoff ausgesetzt, wobei Wasserstoff und Trichlorsilan (SiHCl_3) entstehen. In mehrstufigen Destillationsanlagen wird Letzteres vom Wasserstoff und von den Verunreinigungen getrennt. Anschließend wird das hochreine Trichlorsilan an einer heißen Siliziumoberfläche zu Silizium reduziert. Dieses polykristalline „electronic grade“-Silizium wird als Ausgangsmaterial für die in den folgenden Abschnitten beschriebenen Kristallziehverfahren eingesetzt.

2.2.1 Kristallziehverfahren

Das Czochralski-Verfahren

Beim Czochralski-Verfahren wird ein einkristalliner Silizium-Keim in eine Si-Schmelze eingetaucht, die sich in einem Quarztiegel befindet. Unter gleichzeitigem Herausziehen und Drehen scheidet sich an diesem Keim sogenanntes CZ-Silizium in einkristalliner Form ab [34]. CZ steht hierbei für die übliche Abkürzung des Verfahrensentwicklers Czochralski. Allerdings wird bei diesem Verfahren Sauerstoff, der aus dem Quarztiegel stammt, mit in den Kristall eingebaut. Durch gezielte Zugabe von Dotanden, wie Bor oder Phosphor, wird die erwünschte Art und Höhe der Leitfähigkeit erreicht. In neuester Zeit ist auch Gallium als Akzeptor für Solarzellen-Substrate im Gespräch. Denn Bor kann unter Ladungsträgerinjektion oder Beleuchtung mit dem im Substrat vorhandenen Sauerstoff einen Defekt bilden, der die Lebensdauer der Minoritätsladungsträger verkleinert und damit den Wirkungsgrad von Si-Solarzellen um 1-2% absolut vermindern kann [2]. Das Auftreten eines vergleichbaren Defekts wurde bei Gallium-dotierten Si-Wafern nicht beobachtet.

Das Zonenzieh-Verfahren

Beim Zonenzieh-Verfahren wird unter Schutzgasatmosphäre ein einkristalliner Siliziumkeim mittels Induktionsheizung an einen polykristallinen Siliziumstab angeschmolzen [35]. Anschließend wird unter Drehbewegung des Stabes die Induktionsspule durchgezogen. Hierbei wandert eine Zone flüssigen Siliziums durch den Stab, wobei dieses sich beim Abkühlen in einkristalliner Form anbaut. Das mit dem Zonenzieh-Verfahren hergestellte Silizium wird meist als FZ-Silizium bezeichnet. FZ steht hierbei für „floating zone“. Da die Löslichkeit der im Stab vorhandenen Verunreinigungen im flüssigen Silizium deutlich höher als im festen Silizium ist, werden diese in hohem Maße in der flüssigen Zone mitgenommen und an das Ende des Kristalles transportiert. Durch mehrmaliges Zonenziehen ist somit die Herstellung von Kristallen mit hoher Reinheit möglich. Durch Beigabe von gasförmigen Verbindungen zum Schutzgas, wie zum Beispiel Phosphin oder Diboran, wird die gewünschte Dotierung eingestellt. Da die Sauerstoffkonzentration im FZ-Silizium deutlich geringer als im CZ-Silizium ist, können sich weniger Bor-Sauerstoff-Defekte bilden und die Lebensdauer der Minoritätsladungsträger ist größer.

Das EFG-Verfahren

Aus dem mit dem Czochralski- oder Zonenzieh-Verfahren gewonnenen Siliziumblock werden Wafer mit Hilfe der Drahttrenntechnik hergestellt [36]. Der Materialverlust beträgt bei diesem Sägeverfahren ungefähr 30% und führt damit zu einem erheblichen Anstieg der Produktionskosten. Mit dem sogenannten EFG-Verfahren („Edge-defined film-fed growth“) lassen sich die Sägeverluste nahezu vermeiden [37]. Es handelt sich hierbei um ein von der Firma Angewandte Solarenergie - ASE GmbH entwickeltes und patentiertes Verfahren. Mit Hilfe einer hohlen oktogonalen Graphitform wird

polykristallines Silizium aus einer Siliziumschmelze gezogen. Durch Einstellen der Temperatur und der Ziehgeschwindigkeit kann der Prozess so eingestellt werden, dass das 6 m lange Oktagon-Profil eine Wandstärke von $280 \mu\text{m}$ besitzt. Ein Laserstrahl schneidet hieraus direkt die $100 \times 100 \text{ mm}^2$ großen Wafer. Neben dem EFG-Verfahren gibt es noch zahlreiche weitere Techniken zur direkten Herstellung von polykristallinem Silizium. Auf diese wird aber nicht eingegangen, da in dieser Arbeit neben einkristallinen Wafern nur EFG-Silizium verwendet wurde.

2.2.2 Dünnschicht-Technologien

Zur Abscheidung dünner epitaktischer, nanokristalliner und amorpher hydrogenisierter Siliziumschichten werden eine Reihe verschiedener Methoden verwendet. Diese Dünnschicht-Technologien ermöglichen die Beschichtung von Substraten, wie zum Beispiel Si-Wafern, Glas, Stahl oder Kunststoffen. Weit verbreitet ist die bereits erwähnte PECVD (siehe zum Beispiel [19,38,39]). Sie hat sich in der industriellen Herstellung von Si-Dünnschichtsolarzellen durchgesetzt. Hierbei wird meist ein Prozessgasgemisch von Silan (SiH_4) und Wasserstoff verwendet, das mittels einer Hochfrequenz-Glimmentladung teilweise dissoziiert wird. In dieser Arbeit wurde die Hot-wire CVD eingesetzt, die eine mögliche Alternative zur PECVD darstellt und deren Prinzip in Abschnitt 3.1.1 beschrieben wird. Neben diesen beiden Methoden gibt es zahlreiche weitere Verfahren zur Herstellung dünner Silizium-Schichten. Eine vollständige Auflistung inklusive Beschreibung würde den Umfang dieser Arbeit sprengen. Daher sei hier nur auf einige Methoden verwiesen: Magnetronspütern [40], MBE (Molecular Beam Epitaxy [41]), ionenunterstützte Abscheidung (Ion-Assisted Deposition [42]), ECWR-PECVD (Electron Cyclotron Wave Resonance PECVD [43]) und ECR-PECVD (Electron Cyclotron Resonance PECVD [44]).

2.3 Vorstellungen zum Si-Wachstum mittels chemischer Gasphasenabscheidung

Eine umfassende Theorie zur Beschreibung der im letzten Abschnitt erwähnten chemischen Gasphasenabscheidung konnte bis heute nicht aufgestellt werden, da die physikalischen Prozesse und chemischen Reaktionen, die in der Gasphase und an der aufwachsenden Oberfläche stattfinden, sehr komplex sind. Einige Vorstellungen, die zur Beschreibung des Schichtwachstums notwendig sind, werden in den folgenden Absätzen kurz erläutert. Die bei der chemischen Gasphasenabscheidung von Silizium stattfindenden Prozesse können in drei Bereiche eingeteilt werden: Dissoziation der Prozessgase, Gasphasenreaktionen und Prozesse an der Schichtoberfläche. Bei der Dissoziation von Silan, dem am häufigsten verwendeten Prozessgas, entstehen SiH_x -Radikale mit $0 \leq x \leq 3$ und atomarer Wasserstoff. Das verwendete Verfahren und die eingestellten Prozessparameter bestimmen hierbei die Dissoziationsprodukte. Anschließend stoßen die Radikale hauptsächlich mit dem unzersetzten SiH_4 , wobei eine Vielzahl von Reaktionspfaden möglich ist. Die wichtigsten Reaktionspfade sind nachfolgend aufgelistet.



Das Disilan-Molekül H_3SiSiH_3 wird auch als Prozessgas verwendet [45–47] und ist bei Raumtemperatur stabil. Falls es für die Schichtbildung hauptsächlich verantwortlich sein würde, wäre eine starke Abhängigkeit der Depositionsrate von der Substrattemperatur zu erwarten. Dies ist jedoch weder bei der PECVD noch bei der Hot-wire CVD der Fall, und daher kann Disilan als entscheidendes schichtbildendes Teilchen ausgeschlossen werden. Nach Molenbroek [48] ist das angeregte HSiSiH_3^* -Radikal sehr instabil. Daher zerfällt es wieder oder reagiert über folgende Reaktionspfade:



Nach Goodwin [49] ist der letzte Reaktionspfad bei den üblicherweise vorliegenden Prozessbedingungen wahrscheinlicher. Als schichtbildende Teilchen werden oft die Moleküle SiH_x ($0 \leq x \leq 3$), H_2SiSiH_2 und HSiSiH in Betracht gezogen. In der Literatur [50] wird argumentiert, dass das SiH_3 -Radikal eine größere Mobilität als H_2SiSiH_2 und HSiSiH besitzt. Begründet wird dies mit seiner kleineren Masse. Die Elektronenkonfiguration der Si-Moleküle beeinflusst jedoch auch ihre Mobilität. Daher ist diese Aussage mit einem Fragezeichen zu versehen. Neben den verschiedenen Si-Molekülen trifft auch der sehr reaktive atomare Wasserstoff auf die aufwachsende Schicht. Dieser kann mit in die Schicht eingebaut werden, oder durch chemisches Ätzen Teilchen an der Oberfläche ablösen.

Die Prozesse an der Oberfläche (Adsorption, Desorption, Abstraktion, Oberflächen- und Volumendiffusion) hängen von den folgenden Parametern ab: Gaszusammensetzung, Auftreffrate und Energie der Gasteilchen, Substrattemperatur, Bindungsenergien und Wasserstoffbedeckung der Schichtoberfläche. Die Wasserstoffbedeckung der Schichtoberfläche beeinflusst die Oberflächendiffusion [51]. So können ankommende SiH_3 -Radikale nur an freien Si-Oberflächenbindungen chemisch gebunden werden, und eine hohe Wasserstoffbedeckung führt daher zu einer großen SiH_3 -Oberflächendifusionslänge. Der Wasserstoff desorbiert von einer a-Si:H-Oberfläche ab etwa 350 °C [52]. Die Wasserstoffdesorption von einer c-Si-Oberfläche hängt von der Bindungskonfiguration als auch von der Siliziumdotierung ab [53].

In der Literatur unterteilt man die Art des Wachstums meist in drei verschiedene Moden [54,55], die von den freien Energien des Films σ_F , des Substrats σ_S und der Film/Substrat-Grenzfläche σ_I abhängen.

- Volmer-Weber-Wachstum: $\sigma_F + \sigma_I \leq \sigma_S$. Es werden bevorzugt dreidimensionale Keime gebildet (dreidimensionales Inselwachstum)
- Frank-van der Merwe-Wachstum: $\sigma_F + \sigma_I \geq \sigma_S$. Es bilden sich atomare Schichten aus (zweidimensionales „layer-by-layer“-Wachstum)
- Stranski-Krastonov-Wachstum: Nach dem schichtweisen Aufwachsen weniger Atomlagen setzt das Inselwachstum ein. Ursache für diesen Wachstumsmodus kann zum Beispiel ein Unterschied in den Gitterkonstanten von Substrat und Film sein, der keine dickeren stabilen Adsichten mit Substratstruktur zuläßt

Nach diesem einfachen Bild sollte das Wachstum von Silizium auf Silizium dem Frank-van-der-Merwe-Wachstum zugeordnet werden können [54]. Dies ist allerdings nur der Fall, falls die schichtbildenden Teilchen ihre energetisch günstigsten Plätze einnehmen. Daher beeinflussen ihre Oberflächenbeweglichkeit und die Depositionsrate die Art des Wachstums. Außerdem können Stufenbarrieren, Abschattungseffekte sowie Verunreinigungen zur Ausbildung einer Oberflächenrauheit führen [56].

2.4 Grundlagen zu Silizium-Solarzellen

Nachdem in den vorangegangenen Abschnitten die physikalischen Eigenschaften des Siliziums, seine Herstellungsmethoden und Vorstellungen zur chemischen Gasphasenabscheidung beschrieben wurden, werden im Folgenden die Grundlagen der Silizium-Solarzellen erläutert. Hierbei wird zuerst auf die Physik des pn-Übergangs eingegangen, bevor dann der Aufbau der Si-Solarzellen, ihre Charakterisierung und Methoden zur Wirkungsgraderhöhung erklärt werden.

2.4.1 Die Physik des pn-Übergangs

Zu Beginn dieses Abschnitts werden die physikalischen Eigenschaften eines pn-Übergangs erläutert, bei dem die p- und n-dotierten Bereiche dieselbe Bandlücke besitzen. Anschließend werden die auftretenden Unterschiede für den Fall eines sogenannten pn-Heteroübergang, das heißt eines pn-Übergangs, bei dem beide Bereiche verschiedene Bandlücken besitzen, dargestellt.

Abbildung 2.5 zeigt schematisch die Bandverläufe eines pn-Übergangs ohne externe Spannung. Das Fermi-niveau hat in beiden Bereichen die gleiche Höhe, und die Spannungsdifferenz U_D zwischen den Valenzbändern der beiden Bereiche, auch Diffusionspannung oder „built-in potential“ genannt, ergibt sich zu (siehe Gl. (2.1)):

$$qU_D = E_g - kT \ln(N_C N_V / N_A N_D) \quad (2.8)$$

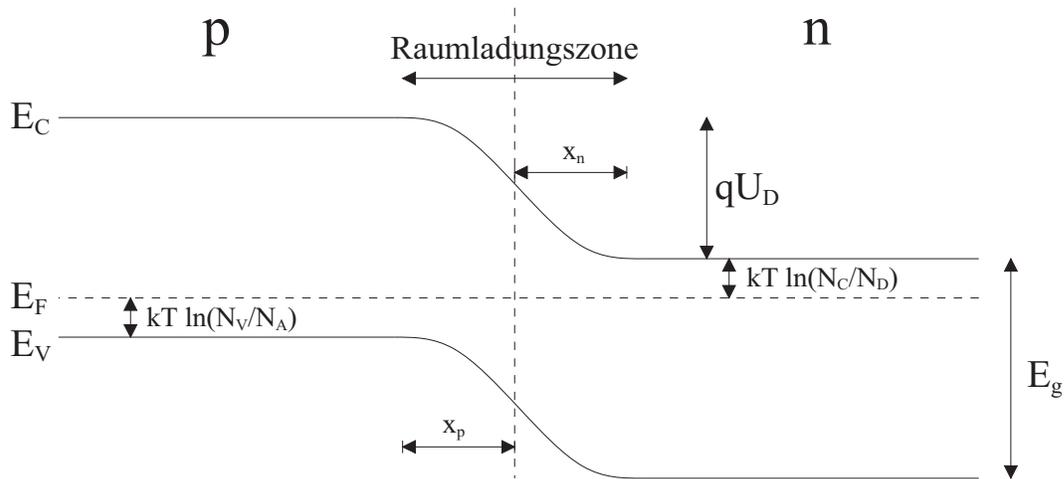


Abb. 2.5: Schematische Darstellung der Bandverläufe eines pn-Übergangs

N_D steht hierbei für die Konzentration der Donatoren im n-leitenden Bereich. Bei Raumtemperatur besitzt die Diffusionsspannung eines kristallinen pn-Übergangs mit $N_A = N_D = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ einen Wert von circa 0.72 V. Aufgrund der abrupten Änderung der Dotierkonzentrationen am pn-Übergang diffundieren Löcher in den n-Bereich und Elektronen in den p-Bereich. Dabei entsteht ein elektrisches Feld am pn-Übergang, und es stellt sich ein Gleichgewichtszustand ein, bei dem der Diffusionsstrom gleich dem Feldstrom ist. Der Bereich, in dem ein elektrisches Feld vorliegt, wird als Raumladungszone bezeichnet. Ihre Breite liegt bei den üblichen Dotierkonzentrationen im spannungsfreien Fall zwischen 10 und 1000 nm [57]. Für ungleiche Dotierung ist die Ausdehnung ($x_p + x_n$) der Raumladungszone asymmetrisch, wobei $N_A \cdot x_p = N_D \cdot x_n$ gilt. Si-Solarzellen besitzen einen dünnen dotierten Bereich, der als Emitter bezeichnet wird und der um circa drei Größenordnungen höher dotiert ist als der dicke Bereich (Basis). Dies bedeutet, dass die Raumladungszone nahezu vollständig in der schwächer dotierten Basis liegt. Da in der Raumladungszone eine Verarmung an Ladungsträgern vorliegt, kann dem pn-Übergang eine Kapazität zugeordnet werden, die einen elektrischen Widerstand bewirkt.

Eine externe Spannung verschiebt die relativen Lagen der Bänder, das heißt die Diffusionsspannung ändert sich. Dies hat zur Folge, dass sich die Breite der Raumladungszone und damit ihr elektrischer Widerstand ändern, so dass die Stromdichte eines pn-Übergangs exponentiell von der angelegten Spannung U abhängt (Diodengleichung):

$$J = J_0 \left[\exp(qU/nkT) - 1 \right] \quad (2.9)$$

Hierbei bezeichnet n den so genannten Diodenqualitätsfaktor und J_0 die Sperrspannungs-Sättigungsstromdichte. Im Folgenden wird angenommen, dass der p-dotierte Bereich (Basis) viel dicker als der n-dotierte Bereich (Emitter) ist. Für den Fall, dass der Ladungsträgertransport von der Diffusion und Rekombination in der

feldfreien Basis bestimmt wird, ergibt sich der Diodenqualitätsfaktor zu $n = 1$ [58] und die Sperrspannungs-Sättigungsstromdichte beträgt [17]:

$$J_0 = \frac{qD_n N_C N_V G}{L_n N_A} \exp(-E_g/kT) \quad (2.10)$$

Hierbei steht D_n für den Diffusionskoeffizienten und L_n für die Diffusionslänge der Elektronen. G ist ein Geometriefaktor, der von den Verhältnissen Basisdicke zu Diffusionslänge sowie Basisrekombination zu rückseitiger Oberflächenrekombination abhängt. Ist die Rekombinationsgeschwindigkeit an der Rückseite der Basis kleiner als in der Basis, vermindert sich G mit abnehmender Basisdicke. Dieser so genannte Diffusionstransport ist jedoch nicht der einzig mögliche Transportprozess. Im Allgemeinen kann die Rekombination in der Raumladungszone nicht vernachlässigt werden. Zur Beschreibung des pn-Übergangs werden daher oft zwei Dioden verwendet (Zwei-Dioden-Modell: D_1, D_2). Der wichtigste Prozess ist hierbei die nach Shockley, Read und Hall benannte (SRH)-Rekombination [59,60], bei der Ladungsträger durch Midgap-Störstellen „getrappt“ werden. Die Sperrspannungs-Sättigungsstromdichte der in der Raumladungszone stattfindenden (SRH)-Rekombination besitzt einen Diodenqualitätsfaktor von $n = 2$ und die Sperrspannungs-Sättigungsstromdichte beträgt [17]:

$$J_0 = \frac{\pi k T N_C N_V D_n}{E_{max} L_n^2} \exp(-E_g/kT) \quad (2.11)$$

E_{max} steht für das maximale elektrische Feld am pn-Übergang. Bei der Berechnung der Sperrspannungs-Sättigungsstromdichte wurde angenommen, dass die Lebensdauern von Elektronen und Löchern gleich sind.

Wird der pn-Übergang beleuchtet, führt dies aufgrund des inneren Photoeffekts zur Erzeugung von Elektronen im Leitungsband und Löchern im Valenzband. Die Minoritätsladungsträger, die den Rand der Raumladungszone erreichen, tragen zur so genannten (negativen) Photostromdichte J_{ph} bei. Solange fast alle Minoritätsladungsträger, die zur Raumladungszone diffundieren, von ihr abgezogen werden, ist die Rekombination in der feldfreien Basis der stromlimitierende Prozess. Daher kann in einem weiten Spannungsbereich ein konstanter Photostrom angenommen werden. Erst wenn das elektrische Feld am pn-Übergang sehr klein ist ($U \approx U_D$), nimmt der Photostrom ab. Der Einfluss des Photostroms auf das Zwei-Dioden-Modell unter zusätzlicher Berücksichtigung eines flächenbezogenen Serien- und Parallelwiderstands (R_S, R_P) beschreibt das Strom-Spannungs-Verhalten einer beleuchteten Si-Solarzelle und kann mit Hilfe eines elektronischen Ersatzschaltbildes schematisch dargestellt werden (siehe Abb. 2.6 [17]).

Dieses Ersatzschaltbild verwendet das Superpositionsprinzip, das heißt der Strom unter Beleuchtung setzt sich linear aus dem Dunkelstrom und dem Photostrom zusammen ($J_{hell} = J_{dunkel} - J_{ph}$), wobei sich die Widerstände und Diodeneigenschaften nicht ändern. Unter dieser Voraussetzung ergibt sich folgende Gleichung für die Stromdichte:

$$J = J_{01} \left[\exp\left(\frac{eU - J R_S}{n_1 k T}\right) - 1 \right] + J_{02} \left[\exp\left(\frac{eU - J R_S}{n_2 k T}\right) - 1 \right] + \frac{U - J R_S}{R_P} - J_{ph} \quad (2.12)$$

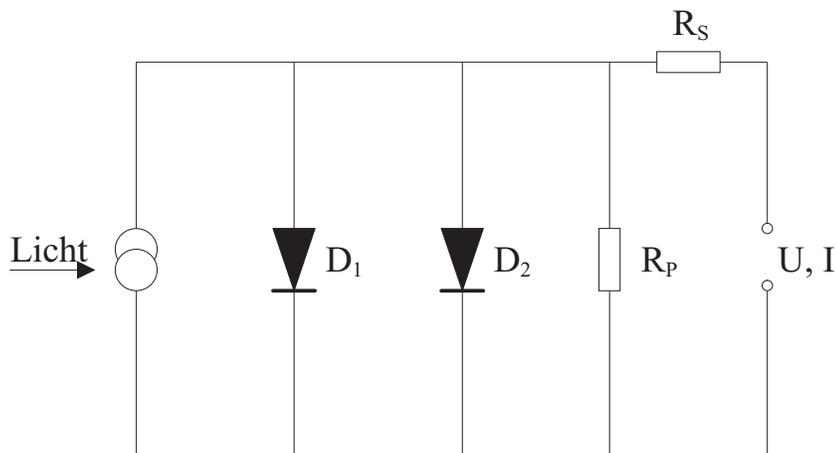


Abb. 2.6: Ersatzschaltbild des Zwei-Dioden-Modells einer beleuchteten Solarzelle nach Goetzberger et al. [17]

Nachfolgend werden die Besonderheiten für den Fall eines pn-Heteroübergangs erklärt (siehe Abb. 2.7). Der Bandlückenunterschied zwischen den beiden Halbleitern führt zu Sprüngen (Offsets) von Valenz- und Leitungsband direkt am pn-Übergang (ΔE_V , ΔE_C). Diese Offsets werden als positiv bezeichnet, wenn das Leitungsband des Halbleiters mit der größeren Bandlücke über dem des anderen, beziehungsweise wenn sein Valenzband unter dem des anderen liegt.

Die Größe der Bandsprünge wird meist mit dem Anderson-Diffusions-Modell beschrieben [61]. Hierbei wird angenommen, dass die Volumeneigenschaften der jeweiligen Halbleiter am pn-Übergang erhalten bleiben und das Vakuum-Niveau am pn-Übergang stetig ist. Letzteres bedeutet, dass elektrische Ladungen und Dipole am pn-Übergang vernachlässigt werden. Der Leitungsbandoffset direkt am pn-Übergang hängt folglich vom Unterschied der Elektronenaffinitäten χ der beiden Halbleiter ab, und der Valenzbandoffset ergibt sich unter Berücksichtigung der jeweiligen Bandlücken.

Auf experimentelle Weise können die Bandoffsets mit Hilfe von Kapazitäts- oder Photoemissions-Messungen bestimmt werden. Nach Mimura [62] betragen die Elektronenaffinitäten für c-Si $\chi_{c-Si} = 4.05$ eV und für a-Si:H $\chi_{a-Si:H} = 3.93$ eV, so dass sich für den Heteroübergang a-Si:H/c-Si ein Leitungsbandoffset von $\Delta E_C = 0.12$ eV und ein Valenzbandoffset von $\Delta E_V = 0.5$ eV ergibt. In der Literatur werden allerdings stark voneinander abweichende Bandoffsets angegeben [63,64]. Es scheint lediglich sicher zu sein, dass beide positiv sind [57] und der Valenzbandoffset größer ist.

Eine Übersicht über die Transportmechanismen in Heteroübergängen findet sich in den Arbeiten von van Cleef und Fahrenbruch [65,66]. Hiernach kann der Ladungsträgertransport, wie auch beim pn-Übergang mit gleicher Bandlücke, durch Rekombination/Generation in der Raumladungszone oder durch Diffusion in der feldfreien Basis bestimmt sein. Für Heteroübergänge wird zur Beschreibung der Diffusion meist das bereits erwähnte Anderson-Diffusions-Modell verwendet. Nach diesem Modell formen die Bandoffsets Barrieren für den Ladungsträgertransport, und es können nur

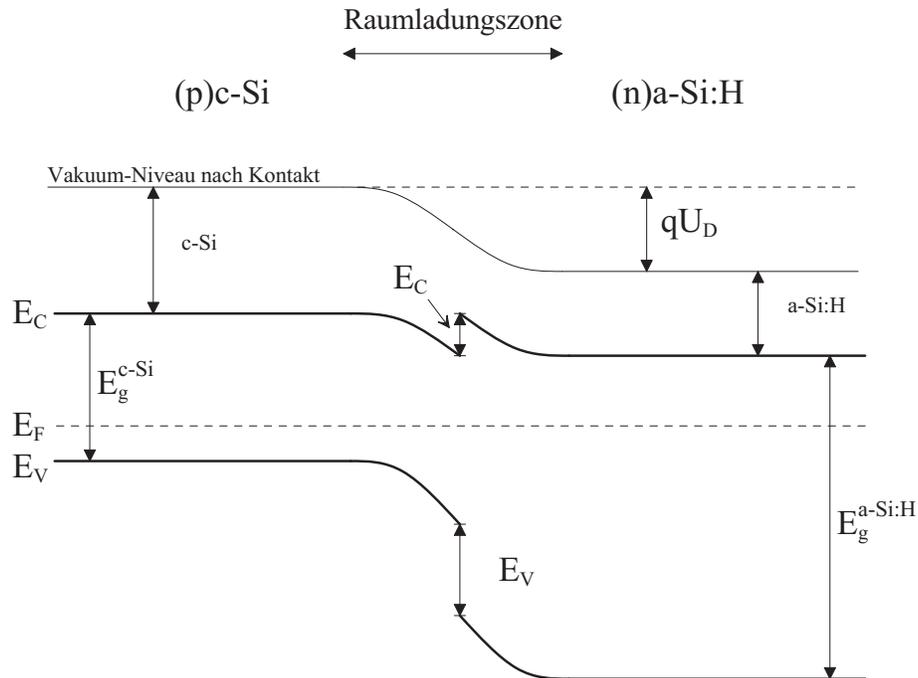


Abb. 2.7: Schematische Darstellung der Bandverläufe eines (p)c-Si/(n)a-Si:H-Heteroübergangs nach dem Anderson-Diffusions-Modell [61]

Ladungsträger mit genügend hoher kinetischer Energie diese Hindernisse überwinden. Die Form der Barrieren wird von den Dotierungskonzentrationen beider Halbleiter beeinflusst. Dies hat zur Folge, dass der Diodenqualitätsfaktor von den Dotierungen abhängen kann. Für (n)a-Si:H/(p)c-Si Heterosolarzellen ergibt sich ein Diodenqualitätsfaktor des Diffusionstransports von $n = 1$, da der Leitungsbandoffset und somit die Barriere relativ klein sind.

Außerdem kann der Ladungsträgertransport durch Rekombination an der Heterogrenzfläche bestimmt sein. Dieser Mechanismus kann wie die (SRH)-Rekombination beschrieben werden und führt daher zu gleichen Abhängigkeiten. Desweiteren besteht auch die Möglichkeit des Tunnelns. Es gibt verschiedene mögliche Tunnelübergänge, wie zum Beispiel Tunneln durch Barrieren [67] oder Tunneln in vielen Schritten [68]. Im Gegensatz zu den bisher erläuterten Rekombinationsmechanismen besitzen diese Prozesse eine drastisch veränderte Temperaturabhängigkeit. So ist zum Beispiel der Diodenqualitätsfaktor nahezu proportional zur inversen Temperatur.

Aufgrund der Transportabhängigkeit des Diodenqualitätsfaktors und der Sperrspannungs-Sättigungsstromdichte kann durch Messung der Strom-Spannungskennlinie bei verschiedenen Temperaturen bestimmt werden, welcher Prozess dominierend ist [57,65]. Die Auswertung ist jedoch aufwendig, da sich diese Dominanz nicht nur mit der Temperatur sondern auch mit der Spannung und Beleuchtung ändert. Desweiteren werden in der Literatur verschiedene Angaben gemacht. Kolter [57] modelliert die Dunkelkennlinien seiner (n)a-Si:H/(p)c-Si-Heterosolarzellen mit Hilfe des bereits erwähnten Zwei-Dioden-Modells, wobei die erste Diode einen

Diodenqualitätsfaktor von $n = 1.2-1.65$ besitzt und durch Rekombination bestimmt wird. Die Art der Rekombination wird vom Autor allerdings nicht angegeben. Die zweite Diode, die mit abnehmender Temperatur an Bedeutung gewinnt, kann durch Tunnelprozesse beschrieben werden. Jensen et al. [69] simulieren die Dunkelkennlinien ihrer (n)a-Si:H/(p)c-Si-Heterosolarzellen (bei $V \approx V_{oc}$ und $T > 300$ K) mit Hilfe einer Diode, die einen Diodenqualitätsfaktor von ≈ 1 besitzt. Bei dieser Untersuchung ist die Rekombination/Diffusion im feldfreien Bereich der Basis entscheidend für die Leerlaufspannung. Borchert et al. [70] beobachten bei der Dunkelkennlinien-Messung ($T = 25$ °C) ihrer (n)a-Si:H/(p)c-Si-Heterosolarzellen zwei Dioden, die nach dem Zwei-Dioden-Modell die Diodenqualitätsfaktoren $n_1 = 1.5$ und $n_2 = 3.5$ besitzen. Die erste Diode beschreibt die Rekombination im feldfreien Bereich, ist bei hohen Spannungen dominant und bestimmt daher, wie auch nach Jensen et al. [69], die Leerlaufspannung. Die zweite Diode beschreibt die Rekombination in der Raumladungszone.

Der Ladungsträgertransport in (p)a-Si:H/(n)c-Si-Heterosolarzellen kann sich aufgrund der Bandoffsets grundlegend von dem in (n)a-Si:H/(p)c-Si-Heterosolarzellen unterscheiden. Nach van Cleef [71] ist in guten (p)a-Si:H/(n)c-Si-Heterosolarzellen bei Raumtemperatur und unter AM1.5-Beleuchtung (siehe Abschnitt 2.4.2) das Tunneln durch die Valenzbandbarriere der V_{OC} -bestimmende Transportmechanismus. Die Rekombination an der Heterogrenzfläche spielt keine Rolle für die Leerlaufspannung falls die Grenzflächendefektdichte geringer als 10^{12} cm⁻² ist.

2.4.2 Aufbau und Charakterisierung von Si-Solarzellen

Struktureller Aufbau von Si-Solarzellen

Die Herstellung eines pn-Übergangs für kristalline Si-Solarzellen erfolgt hauptsächlich mit zwei verschiedenen Methoden: Eindiffusion oder Deposition². In der industriellen Fertigung wird in fast allen Fällen die Eindiffusion von Phosphor in einen p-dotierten Wafer verwendet. Hierzu wird Phosphin (PH₃) oder Phosphoroxychlorid (POCl₃) zusammen mit einem Trägergas über ein p-dotiertes Silizium-Substrat geleitet, und bei Temperaturen zwischen 800 und 1200 °C diffundiert Phosphor in die Silizium-Oberfläche ein [17,72]. Der pn-Übergang wird folglich durch eine überkompensierende Gegendotierung erzeugt, wobei das Dotierprofil wesentlich von der Temperatur und der Zeitdauer des Prozesses abhängt. Der Nachteil dieses Verfahrens ist, dass die Prozess-temperatur hoch ist, auf der gesamten Fläche homogen eingehalten werden muss und daher einen hohen Energiebedarf bedingt.

Mit Hilfe der in Abschnitt 2.2.2 erläuterten Dünnschicht-Technologien kann der Emitter ebenfalls hergestellt werden. Hierbei wird der pn-Übergang erzeugt, indem amorphes, nanokristallines oder epitaktisches Silizium komplementärer Dotierung auf die Silizium-Basis aufgebracht wird. Dieses Verfahren besitzt den Vorteil, dass die Emitterabscheidung bei moderaten Temperaturen stattfindet. Gleichzeitig besitzen die Schichten passivierende Eigenschaften, das heißt sie können die Oberflächenzustände der kristallinen Basis absättigen und somit die Grenzflächenrekombinationsgeschwindigkeit

²Eine weitere Möglichkeit wäre die Ionenimplantation.

vermindern [73]. Nachteilig können das Ausbilden einer zusätzlichen Grenzfläche und die im Vergleich zum Basiskristall schlechteren elektrischen Eigenschaften dieser Emitterschichten sein. Solarzellen mit amorphem oder nanokristallinem Emitter werden in der Literatur meist als „Heterojunction Solar Cells“ oder „Heterostruktur-Solarzellen“ bezeichnet [57,65]. Da der umgangssprachliche Begriff „Heterosolarzelle“ aber für die Unterscheidung zur Si-Solarzelle mit eindiffundiertem Emitter ausreicht, wird im weiteren Verlauf der Arbeit diese vereinfachte Bezeichnung verwendet.

Im Folgenden werden die Unterschiede der beiden Solarzellentypen näher erläutert. Abbildung 2.8 zeigt den schematischen Aufbau einer simplen Heterosolarzelle im Vergleich zu einer einfachen Si-Solarzelle mit eindiffundiertem Emitter.

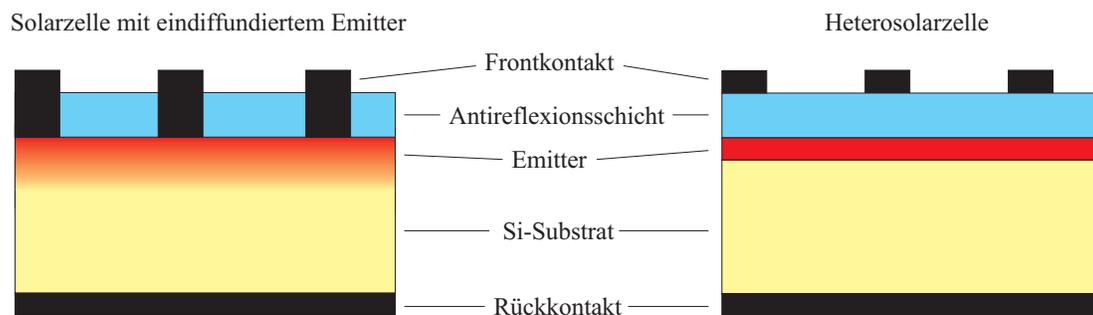


Abb. 2.8: Schematische Darstellung einer einfachen Si-Solarzelle mit eindiffundiertem Emitter im Vergleich zu einer simplen Heterosolarzelle

Die laterale Sammlung der Ladungsträger erfolgt bei Si-Solarzellen mit eindiffundiertem Emitter über den Emitter und den Frontkontakt. Als Antireflexionsschicht werden Nichtleiter wie Siliziumdioxid (SiO_2) oder Siliziumnitrid (SiN) verwendet. Diese dienen gleichzeitig zur Oberflächenpassivierung des Emitters [74,75]. Da SiO_2 und SiN nichtleitend sind, muss der Frontkontakt bis zum Emitter reichen. Dies wird entweder durch Photolithographie oder Durchbrennen (Sintern) des Frontkontaktes erreicht. Zur Erzielung hoher Wirkungsgrade wird ein sogenannter Zweistufenemitter mittels Doppeldiffusionsverfahren hergestellt [17,76]. Die Emittersedotierung beträgt im Allgemeinen unter dem Fronkontakt 10^{20} cm^{-3} und besitzt eine Eindringtiefe von $2 \mu\text{m}$. Unter der passivierenden Antireflexionsschicht beträgt die $0.3 \mu\text{m}$ tief eindringende Dotierung 10^{19} cm^{-3} . Der Grund hierfür ist eine unterschiedliche Rekombinationsgeschwindigkeit an den beiden Grenzflächen. Ein Nachteil dieser Struktur besteht darin, dass ihre Herstellung viele Teilschritte, wie zum Beispiel Photolithographie, nasschemisches Ätzen und Reinigen, beinhaltet.

Bei Heterosolarzellen wird ein transparentes leitfähiges Metalloxid („transparent conducting oxide“: TCO) als Antireflexionsschicht verwendet, da die Ladungsträgerbeweglichkeit in amorphen oder nanokristallinen Emittern und ihre geringe Leitfähigkeit nicht ausreichen, um einen lateralen Abtransport der Ladungsträger zu gewährleisten. Tiefergehende Information über die Eigenschaften transparenter leitfähiger Oxide geben die Übersichtsartikel [77–79]. Üblicherweise wird zinndotiertes Indiumoxid (ITO)

oder aluminiumdotiertes Zinkoxid eingesetzt. Das TCO hat gegenüber den nichtleitenden Antireflexionsschichten den Nachteil, dass das Licht im infraroten und roten Spektralbereich aufgrund freier Ladungsträger teilweise absorbiert wird [80] und somit den Wirkungsgrad der Heterosolarzellen vermindern kann.

Bei der Verwendung epitaktisch abgeschiedener Emittter, die eine ausreichend hohe Ladungsträgerbeweglichkeit besitzen, kann als Antireflexionsschicht jedoch ebenfalls SiO_2 oder SiN verwendet werden. Da die Ladungsträgerbeweglichkeit von Elektronen im Allgemeinen größer ist als die der Löcher, werden Si-Solarzellen mit eindiffundiertem Emittter optimal in der Schichtenfolge n-Emitter/p-Basis hergestellt. Bei Heterosolarzellen muss zusätzlich beachtet werden, dass der Übergang a-Si:H/c-Si oder nc-Si:H/c-Si mit Bandoffsets behaftet ist, wobei sich bisher jedoch keine Schichtenfolge auszeichnen konnte.

Für Si-Solarzellen mit eindiffundiertem Emittter und einkristalliner Basis liegt der höchste im Labor erzielte Wirkungsgrad bei 24.4% [1], wobei unter Produktionsbedingungen im Allgemeinen Wirkungsgrade zwischen 15 und 18% erreicht werden. Mit polykristallinen Substraten konnte im Labor ein Wirkungsgrad von 19.8% erzielt werden [1]. Demgegenüber liegt der beste im Labor erzielte Wirkungsgrad von Heterosolarzellen kleiner Fläche (1 cm^2) und einkristalliner Basis bei 20% [5]. Einziger kommerzieller Hersteller ist die Firma Sanyo Solar Industries mit Solarzellen-Wirkungsgraden von 17.3% und Modul-Wirkungsgraden von 15.2% [81]. Weiterhin konnte Sanyo durch Aufbringen einer transparenten Elektrode und eines Kontaktgitters auf der Rückseite die jährliche Leistungsausbeute im Freilandbetrieb gegenüber Solarzellen mit ganzflächigem Al-Rückkontakt um 6% relativ steigern [82]. Diese Steigerung hat jedoch keinen Bezug auf den Wirkungsgrad.

Kennlinienparameter einer Solarzelle

Eine wichtige Methode zur Charakterisierung von Solarzellen ist die Messung der Strom-Spannungs-Kennlinie mit und ohne Beleuchtung. Da die Hellkennlinie von der Art und Intensität der Beleuchtung, sowie von der Temperatur der Solarzelle abhängt, werden in den verschiedenen Forschungsinstituten und Produktionsstätten einheitliche Messbedingungen („standard testing conditions“: Zelltemperatur $25 \text{ }^\circ\text{C}$, Beleuchtungsintensität 100 W/cm^2 , Spektrum AM1.5) verwendet [18]. AM1.5 bedeutet hierbei, dass das Sonnenlicht eine gegenüber senkrechtem Einfall auf die Erde 1.5-fach größere Luftmasse durchstrahlt. Abbildung 2.9 zeigt eine typische Hellkennlinie und Leistungskurve einer Si-Solarzelle.

Die Messung der Hellkennlinie ermöglicht die direkte Bestimmung der so genannten Kennlinienparameter: Die Kurzschlussstromdichte J_{SC} wird gemessen, wenn an der Solarzelle keine Spannung vorhanden ist, und die Leerlaufspannung V_{OC} wird erhalten, wenn der Solarzelle kein Strom entnommen wird. Die optimale Leistungsentnahme erfordert den Abschluss mit einem angepassten Arbeitswiderstand. Hieraus ergibt sich der Spannungs- bzw. Stromdichtewert V_{mpp} , J_{mpp} ⁽³⁾ bei maximaler Leistung. Aus

³ $_{mpp}$ steht für maximum power point: ($\frac{d(JV)}{dV} = 0$).

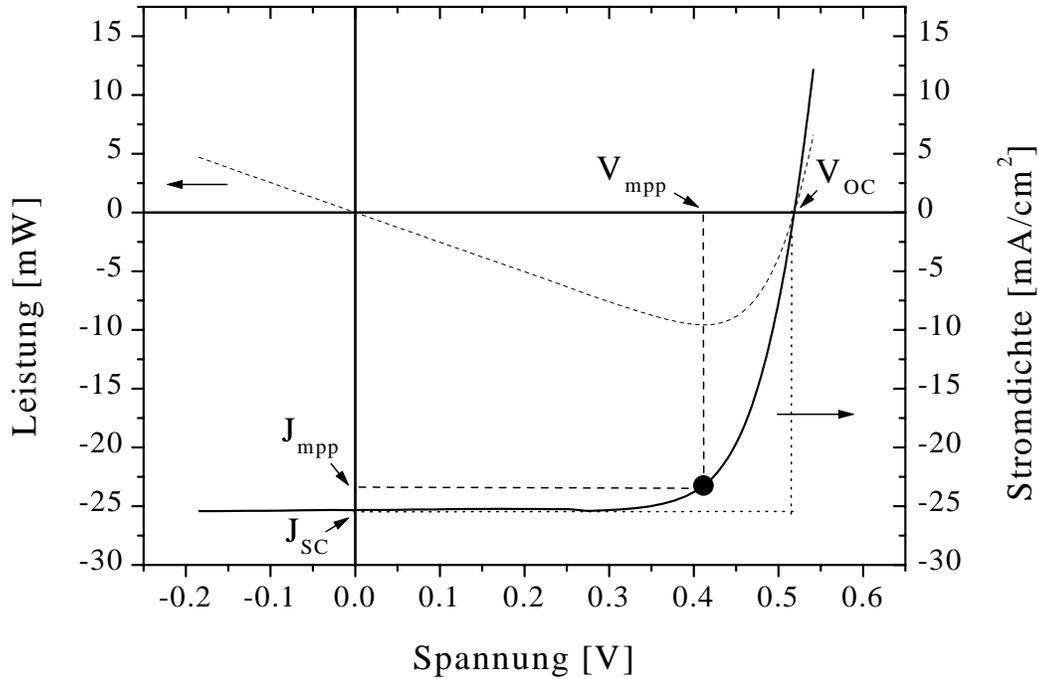


Abb. 2.9: *Hellkennlinie und Leistungskurve einer Si-Solarzelle. Die eingetragenen Kennlinienparameter sind im Text erläutert*

den letzten beiden Werten lässt sich der Wirkungsgrad der Solarzelle, das heißt das Verhältnis zwischen maximaler elektrischer Leistung P_{el} und eingestrahelter optischer Leistung P_{opt} , bestimmen:

$$\eta = \frac{P_{el}}{P_{opt}} = \frac{V_{mpp} \cdot J_{mpp}}{100 \text{ W/cm}^2} \quad (2.13)$$

Teilweise werden in der Literatur intrinsische Wirkungsgrade angegeben [5]. Dies bedeutet, dass der ermittelten Stromdichte, nur die aktive Fläche der Solarzelle zugeordnet wird; das heißt die Fläche des Frontkontaktgitters (Frontgrids) wird abgezogen. Der intrinsische Wirkungsgrad ist damit um 5 bis 20% höher. In dieser Arbeit werden stets der intrinsische Wirkungsgrad und der auf die Gesamtfläche der Solarzelle bezogene (Apertur-)Wirkungsgrad angegeben. Im Allgemeinen wird bei der Beschreibung der Hellkennlinie ein weiterer Parameter verwendet. Er ist über das Verhältnis $V_{mpp} \cdot J_{mpp} / (V_{OC} \cdot J_{SC})$ definiert und wird als Füllfaktor FF bezeichnet. Der Füllfaktor gibt an wieviel Fläche unter der Kennlinie von dem Rechteck $V_{mpp} \cdot J_{mpp}$ gegenüber dem Rechteck $V_{OC} \cdot J_{SC}$ ausgefüllt wird. Daher ist er umso größer je mehr die Kennlinie einer Rechteckkurve gleicht. Der Wirkungsgrad der Solarzelle lässt sich dann folgendermaßen schreiben:

$$\eta = \frac{V_{OC} \cdot J_{SC} \cdot FF}{100 \text{ W/cm}^2} \quad (2.14)$$

Die Kurzschlussstromdichte von Si-Solarzellen mit einkristalliner Basis und eindiffundiertem Emitter wird hauptsächlich von optischen Verlusten bestimmt. Hierfür sind drei Faktoren verantwortlich: Die Reflexion des Lichtes an der Zellenoberfläche (siehe Abschnitt 2.4.3 und 5.1), die Abschattung durch die Gitterstruktur (siehe Abschnitt 3.2) und die Durchstrahlung des Siliziums, die zur Absorption ohne photovoltaische Wirkung am Rückkontakt führt [83]. Weiterhin können die Rekombination in amorphen oder nanokristallinen Emittern sowie in polykristallinen Substraten oder die Rekombination an Grenzflächen zu einer Reduktion der Kurzschlussstromdichte führen. Die Leerlaufspannung kann mit Hilfe von Gl. (2.12) bestimmt werden. Unter der Annahme, dass im Zwei-Dioden-Modell bei $J = 0$ ($U = V_{OC}$) die Stromdichte der zweiten Diode gegenüber der ersten vernachlässigbar, die Stromdichte am Parallelwiderstand klein und die Photostromdichte gleich der Kurzschlussstromdichte ist, ergibt sich folgende Beziehung für die Leerlaufspannung:

$$V_{OC} \approx \frac{n_1 k T}{e} \ln(J_{SC}/J_{01}) \quad (2.15)$$

Eine Steigerung der Leerlaufspannung ist nach Gl. (2.15) durch eine Erhöhung der Kurzschlussstromdichte oder durch eine Reduzierung des Sperrspannungs-Sättigungsstromes zu erreichen. Ist der Stromtransport durch Diffusion/Drift bestimmt, so ist die Sperrspannungs-Sättigungsstromdichte klein, falls die Solarzelle dünn und die Rekombinationsgeschwindigkeit an der Rückseite klein ist (siehe Gl. (2.10)). Aufgrund technologischer Herstell- und Handlingprozesse ist die Basisdicke jedoch auf ungefähr $200 \mu\text{m}$ begrenzt. Weiterhin sollte die Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger sehr groß und die Basis-Dotierung hoch sein. Diese Größen sind jedoch miteinander gekoppelt, so dass sich ein Optimum ergibt. Für hocheffiziente kristalline Si-Solarzellen wird ein monokristallines zonengezogenes Basismaterial mit einer p-Dotierung im Bereich von $1.5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ verwendet. Dies entspricht einem spezifischen Widerstand von circa $1 \Omega\text{cm}$.

Der Serien- und Parallelwiderstand skaliert mit der Solarzellenfläche. Daher ist die Angabe von flächenbezogenen Widerständen sinnvoll. Ihre Einheit ist Ωcm^2 . Der Serienwiderstand sollte möglichst klein ($< 0.5 \Omega\text{cm}^2$), der Parallelwiderstand hingegen möglichst groß ($> 1000 \Omega\text{cm}^2$) sein. Beide Größen beeinflussen in erster Näherung den Füllfaktor und erst bei sehr schlechten Werten sind V_{OC} und J_{SC} vermindert. Der Füllfaktor hängt außerdem von den Sperrspannungs-Sättigungsstromdichten ab, wie Abb. 2.10 zeigt [17].

Es ist zu erkennen, dass für hohe Füllfaktoren ($FF > 80\%$) J_{01} kleiner 10^{-10} A/cm^2 sein muss und J_{02} einen Wert von 10^{-8} A/cm^2 nicht überschreiten darf. Diese Grenzen sind jedoch abhängig von den Diodenqualitätsfaktoren. Besitzt zum Beispiel die zweite Diode einen Diodenqualitätsfaktor > 2 , so ist der Stromanstieg nach Gl. (2.9) geringer und eine höhere Sperrspannungs-Sättigungsstromdichte ist zum Erreichen des gleichen Füllfaktors möglich. Außerdem ist in Abb. 2.10 zu erkennen, dass J_{02} einen großen Einfluss auf den Füllfaktor hat, wenn J_{01} klein ist.

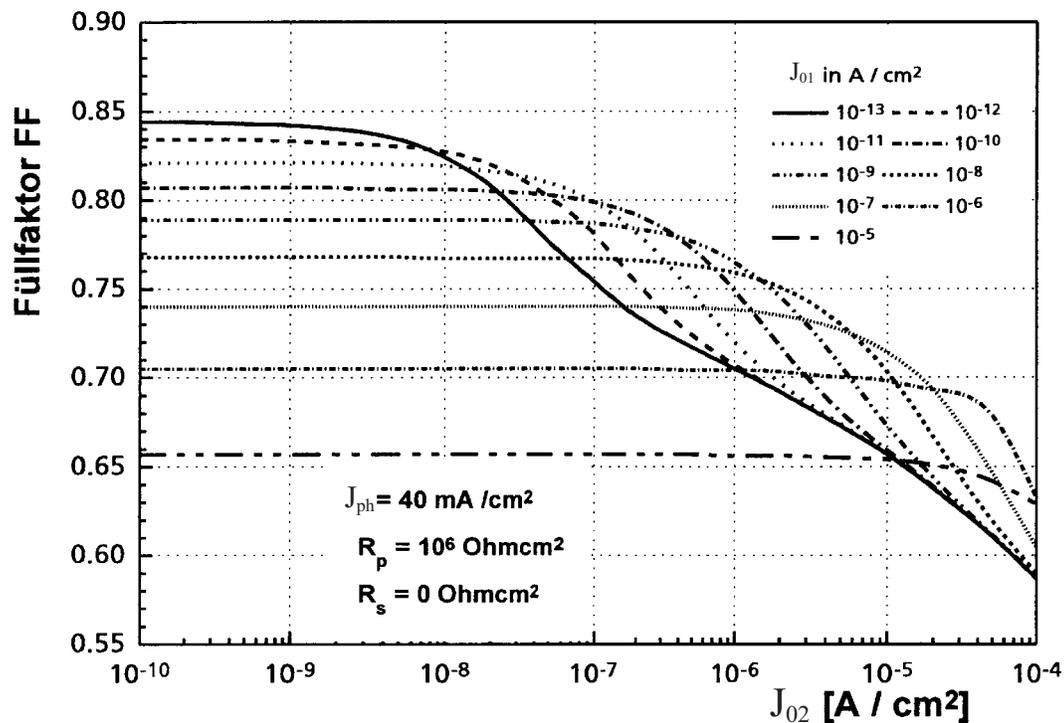


Abb. 2.10: Abhängigkeit des Füllfaktors von der Sperrspannungs-Sättigungsstromdichte J_{02} mit J_{01} als Parameter unter der Annahme $n_1 = 1$ und $n_2 = 2$ nach Goetzberger et al. [17]

2.4.3 Methoden zur Wirkungsgraderhöhung

Methoden zur Optimierung der Leerlaufspannung, der Kurzschlussstromdichte und des Füllfaktors werden in den folgenden Abschnitten erläutert.

Texturierung der Substrate

Eine Verminderung der optischen Verluste durch Lichtreflexion an der Zellenoberfläche kann durch eine geeignete Texturierung der Substrate erreicht werden. So lassen sich Siliziumoberflächen mit pyramidalen Strukturen mittels anisotroper Ätzverfahren herstellen. In Abb. 2.11 ist die Reflexion und Brechung an einer texturierten Oberfläche schematisch dargestellt.

Der einfallende Lichtstrahl wird an der Si-Oberfläche gebrochen und reflektiert. Anschließend trifft der reflektierte Strahl auf die Kante der benachbarten Pyramide und ein Teil dieses Strahls dringt wieder in den Wafer ein. Mit Hilfe einer geeigneten Texturierung und einer zusätzlichen Antireflexionsschicht können die Reflexionsverluste auf 3% gesenkt werden, wobei die besten Resultate Oberflächen mit regelmäßig invertierten Pyramiden liefern [17]. Die Texturierung der Substrate kann somit zur Erhöhung der Kurzschlussstromdichte führen, und nach Gl. (2.15) eine etwas höhere Leerlaufspannung bewirken. Bei der Beschichtung eines texturierten Wafers muss berücksichtigt

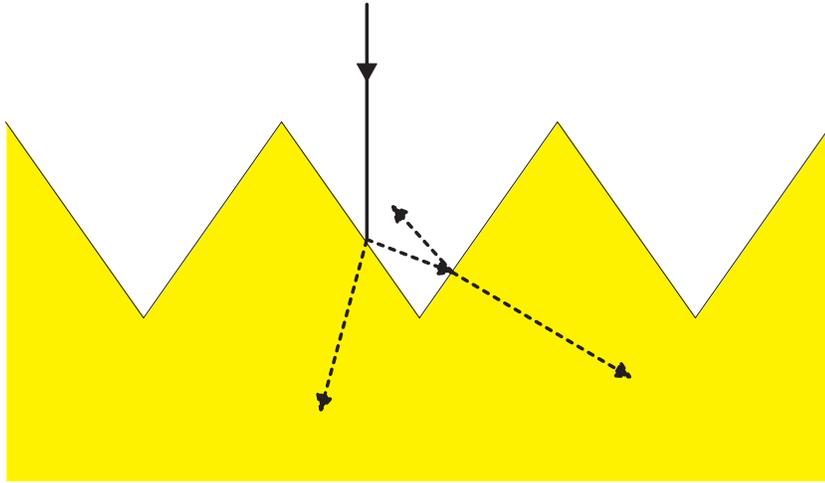


Abb. 2.11: Schematische Darstellung von Reflexion und Brechung des einfallenden Lichts an einer texturierten Oberfläche

werden, dass die Oberfläche größer als die Grundfläche ist. Folglich muss, im Vergleich zu glatten Substraten, länger beschichtet werden, um die gleiche Schichtdicke zu erhalten.

Das Back-Surface-Field

Im Gegensatz zu Dünnschicht-Solarzellen ist bei kristallinen Silizium-Solarzellen die Raumladungszone sehr schmal und der Großteil der Solarzelle feldfrei. Die photogenerierten Ladungsträger bewegen sich daher nicht aufgrund einer feldbedingten Drift in eine Richtung, sondern diffusionsbedingt in alle Richtungen. Die Rückseite einer kristallinen Solarzelle ist jedoch metallisiert, und ohmsche Metall-Halbleiterkontakte besitzen eine hohe Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit. Bei Diffusionslängen, die größer als die Kristalldicke sind, ist daher die Absenkung der rückseitigen Oberflächenrekombination der Minoritätsladungsträger zur Erzielung hoher Wirkungsgrade erforderlich. Dies kann durch Einfügen einer passivierenden und Ladungsträger reflektierenden hochdotierten Zone erreicht werden. Abbildung 2.12 zeigt schematisch das Prinzip dieses sogenannten Back-Surface-Fields (BSF) am Beispiel eines rückseitigen p^+ -Übergangs.

Aufgrund des Potenzialwalls wirkt das Back-Surface-Field wie ein elektrischer Spiegel, der die Minoritätsladungsträger (hier Elektronen) zurück in das Innere der Solarzelle reflektiert. Erreichen sie die gegenüberliegende Seite, so erhöht sich der Kurzschlussstrom. Neben diesem steigt aber auch die Leerlaufspannung an, da die Sperrspannungs-Sättigungsstromdichte der diffusionsbestimmten Diode, die meist V_{OC} limitiert, ab- und die Kurzschlussstromdichte zunimmt (siehe Gl. (2.15)). Die Wirkungsweise dieses Übergangs verbessert sich mit einer Erhöhung des Potenzialwalls, das heißt mit ansteigender p^+ -Dotierung, und mit einer Verkleinerung der effektiven Rekombinationsgeschwindigkeit an der Grenzfläche. Da bei einer technologisch noch praktikablen BSF-Eindringtiefe

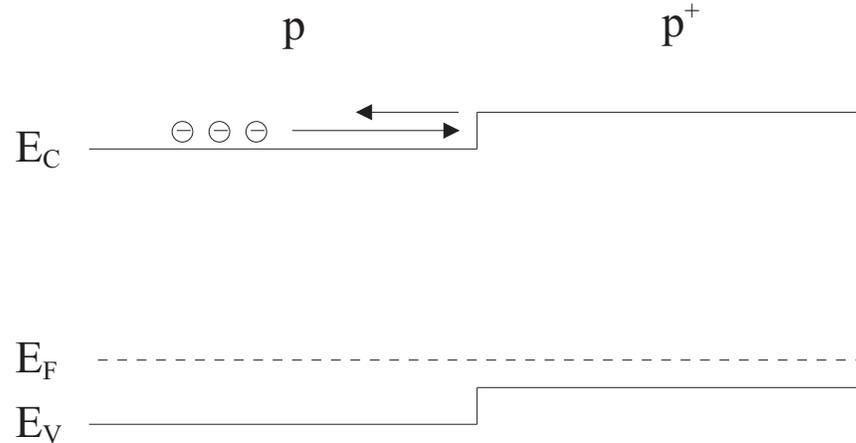


Abb. 2.12: Prinzip des Back-Surface-Fields: Der Potenzialwall bewirkt eine teilweise Reflexion der ankommenden Elektronen

von 2-3 μm die effektive Rekombinationsgeschwindigkeit nicht ausreichend abgesenkt wird, müssen spezielle technologische Schritte unternommen werden [17].

Eine mögliche Lösung des eben genannten Problems besteht darin, dass das Back-Surface-Field nur lokal aufgebracht wird. So wird bei der industriellen Herstellung Aluminium zur Erzeugung des BSF eingesetzt. Es wird durch Vakuumverdampfen oder in Form einer Paste durch Siebdrucken lokal aufgebracht und bei einer Temperatur von circa 800 °C eindiffundiert. Der überwiegende Teil der Solarzellen-Rückseite wird jedoch mit einer thermisch erzeugten SiO₂-Schicht überzogen. Eine Si/SiO₂-Grenzfläche kann sehr gut passiviert sein, das heißt, eine kleine Rekombinationsgeschwindigkeit besitzen [74].

Eine weitere Möglichkeit zur effektiven Herstellung eines Back-Surface-Fields bietet die Abscheidung von Silizium-Schichten mit Hilfe der Dünnschicht-Technologien [5]. Amorphe und nanokristalline Silizium-Schichten können die kristalline Solarzellen-Rückseite ebenfalls passivieren [73]. Um zu vermeiden, dass für die Löcher ein hindernde Potenzialbarriere entsteht, muss der energetische Abstand zwischen Fermiiveau und Valenzband der amorphen oder nanokristallinen Schicht kleiner als die der kristallinen Basis sein. Letztere besitzt üblicherweise einen Abstand von circa 0.18 eV. Da die Bandlücke des amorphen oder nanokristallinen Siliziums um circa 0.6 eV größer als die des kristallinen Siliziums ist, kommt es zu einem positiven Potenzialwall im Leitungsband. Die Deposition amorpher oder nanokristalliner Si-Schichten kann folglich einen hohen Potenzialwall und eine kleine Rekombinationsgeschwindigkeit bewirken.

Reduzierung der Grenzflächendefekte

Eine verbesserte Grenzflächenpassivierung, wie schon bei der Behandlung des Back-Surface Fields angedeutet, kann nach Gl. (2.10) die Leerlaufspannung von Heterosolarzellen erhöhen. Es wurde gezeigt [5], dass das Einfügen einer intrinsischen a-Si:H-Schicht zwischen Emitter und Basis sowie zwischen Basis und BSF-erzeugender Schicht eine Verringerung des Dunkelstroms und eine Erhöhung der Leerlaufspannung um 30 mV zur Folge haben können. Die hierbei genannte Begründung ist, dass bei der Deposition intrinsischer Si-Schichten auf kristallinem Silizium weniger Grenzflächendefekte als bei der Abscheidung dotierter Schichten entstehen. Heterosolarzellen mit intrinsischer Zwischenschicht werden häufig als HIT-Zellen bezeichnet [5]. HIT steht hierbei für „heterojunction with intrinsic thin layer“. Weiterhin kann das Einfügen intrinsischer Schichten bei Heterosolarzellen zu einer Erhöhung des Füllfaktors führen, falls hierbei die Emitter/Basis-Grenzflächendefektdichte abnimmt und die Sperrspannungs-Sättigungsstromdichte der zweiten Diode von der Rekombination an dieser Grenzfläche bestimmt wird (vergleiche Abb. 2.10).

Die Leerlaufspannung kann auch durch eine Wasserstoff-Behandlung des Substrats vor der Deposition erhöht werden [5,71,84]. Nach van Cleef [71] entsteht bei der Anwendung des Hot-wire Verfahrens zur Herstellung des atomaren Wasserstoffs eine a-Si:H-Schicht mit sehr geringer Depositionsrate. Der Grund hierfür könnte ein Ätzen der kalten beschichteten Reaktorwände sein. Das Substrat besitzt aufgrund seiner hohen Temperatur ($T_{sub} = 350$ °C) eine geringere Ätzrate [85], so dass hier die Depositionsrate höher als die Ätzrate sein kann.

Kapitel 3

Probenherstellung und Charakterisierungsverfahren

Nachdem im vorangehenden Kapitel einige allgemeine und theoretische Grundlagen dargestellt wurden, die zum weiteren Verständnis dieser Arbeit wichtig sind, werden in diesem Kapitel die verwendeten Beschichtungsverfahren und Analysemethoden erläutert.

3.1 Herstellung von Silizium-Schichten mit dem Hot-wire Verfahren

Die Herstellung polykristalliner Silizium-Schichten mit dem Hot-wire Verfahren gelang erstmals 1978 [86], und bereits ein Jahr später wurde auch amorphes hydrogenisiertes Silizium mit dieser Technik abgeschieden [87]. Da diese Schichten allerdings eine geringe Qualität aufwiesen, wurde die Hot-wire CVD zunächst nicht weiter verfolgt. Die Erfolge von Matsumura [88], Doyle et al. [89] und Mahan et al. [8] bei der Abscheidung hochwertiger a-Si:H-Schichten zeigten jedoch das große Potential des Hot-wire Verfahrens, und im Jahre 1993 wurde erstmals eine intrinsische Absorberschicht in eine amorphe pin-Dünnschicht-Solarzelle eingebaut [90]. Hierbei wurde ein Anfangswirkungsgrad von 4.3% erreicht. Durch Optimierung der Depositionsbedingungen und der Grenzflächeneigenschaften der intrinsischen Absorberschicht konnte der Anfangswirkungsgrad von pin-Dünnschicht-Solarzellen durch Bauer et al. [9] auf 10.2% gesteigert werden. Weiterhin konnte Bauer zeigen, dass durch moderate Wasserstoffverdünnung des Prozessgases Silan die lichtinduzierte Degradation des amorphen Materials reduziert und damit die Stabilität der Solarzelle erhöht werden kann [91]. Im Jahre 2000 wurde dann erstmals über die vollständige Herstellung einer pin-Dünnschicht-Solarzelle mittels Hot-wire Verfahren berichtet [10].

Aufgrund seiner Einfachheit und der bisherigen Ergebnisse bezüglich Materialqualität und Solarzelleneigenschaften stellt das Hot-wire Verfahren eine mögliche Alternative

zur PECVD dar. Außerdem sei an dieser Stelle hervorgehoben, dass mit der Hot-wire CVD hohe Raten von mehr als 5 nm/s bei gleichzeitig guter Materialqualität erreicht werden können [92].

Obwohl die Herstellung amorpher und nanokristalliner Schichten mittels Hot-wire Verfahren bereits seit mehr als zwanzig Jahren untersucht wird, wurde erst in den Jahren 1998/99 über die Herstellung epitaktischer Silizium-Schichten berichtet [12–14]. Die Silizium-Epitaxie bei niederen Temperaturen ist eine notwendige Voraussetzung für die Herstellung elektronischer Strukturen auf der Nanometer-Skala. Denn die Segregation und Volumendiffusion von Dotierelementen kann nur durch eine geringe Substrattemperatur vermindert werden. Daher ist das Hot-wire Verfahren auch für die Mikroelektronik-Industrie höchst interessant.

In den folgenden Abschnitten wird zunächst das Prinzip des Hot-wire Verfahrens erläutert sowie auf Unterschiede bezüglich der PECVD eingegangen. Anschließend wird der experimentelle Aufbau der Depositionsanlagen beschrieben.

3.1.1 Prinzip des Hot-wire Verfahrens

Bei der chemischen Gasphasenabscheidung mit einem heißen Draht, der so genannten Hot-wire CVD, wird das Prozessgas an einem heißen Filament dissoziiert. Dies führt zu chemischen Gasphasenreaktionen und einer Schicht-Abscheidung auf einem Substrat. Das Prinzip der Hot-wire CVD ist in Abb. 3.1 schematisch dargestellt.

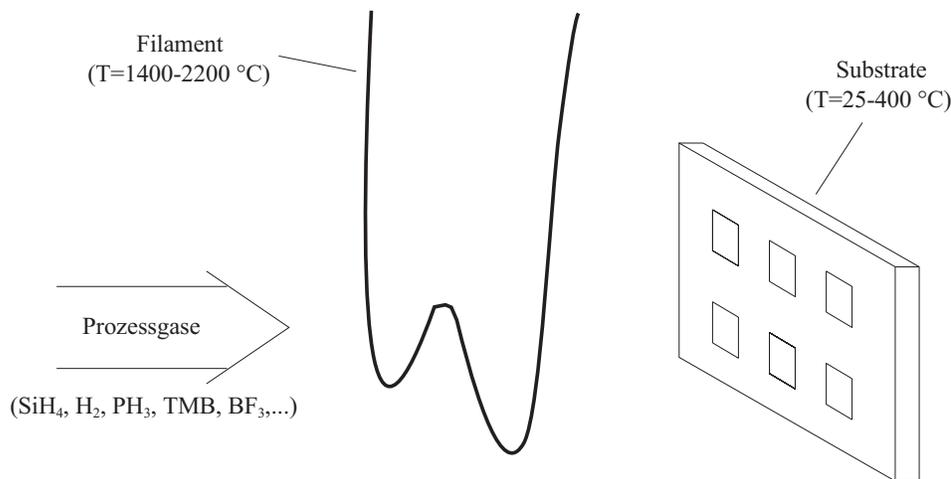


Abb. 3.1: Schematische Darstellung des Hot-wire Verfahrens

Üblicherweise wird zur Herstellung von amorphen und mikrokristallinen hydrogenisierten Silizium-Schichten ein Gemisch aus Silan (SiH_4) und Wasserstoff (H_2) verwendet. Durch Zugabe von Ge- oder C-haltigen Prozessgasen, wie zum Beispiel German (GeH_4) und Methan (CH_4), kann die Bandlücke durch Erzeugung legierter Schichten variiert werden. Zur n-Dotierung dieser Schichten wird im Allgemeinen Phosphin (PH_3)

hinzugefügt. Hingegen werden bei der p-Dotierung verschiedene Gase wie Trimethylbor ($B(CH_3)_3$), Diboran (B_2H_6) oder Bortrifluorid (BF_3) verwendet. Die Filamenttemperaturen T_{fil} liegen bei der Herstellung von Si-Schichten im Bereich zwischen 1400 °C und 2200 °C , wobei die Depositionsrate mit wachsender Filamenttemperatur steigt. Da German eine kleinere Bindungsenergie besitzt als Silan, werden Ge-Schichten im Allgemeinen bei geringeren Filamenttemperaturen hergestellt. Meist wird Wolfram als Drahtmaterial verwendet, da dieses eine sehr hohe Schmelztemperatur T_m von circa 3410 °C besitzt. Neben Wolfram werden aber auch Tantal ($T_m = 2996\text{ °C}$) und Molybdän ($T_m = 2617\text{ °C}$) eingesetzt. Tantal besitzt gegenüber Wolfram die Vorteile einer höheren Duktilität und geringerer Silizidbildung. Dies erhöht die Lebensdauer des Filaments und die Reproduzierbarkeit der Beschichtungen. 1998 wurde erstmals über ein Filament-Material berichtet [93], dessen Zusammensetzung jedoch nicht veröffentlicht wurde. Es ist chemisch inert gegenüber den meisten Prozessgasen und mit einem einzigen Draht konnten mehr als $100\text{ }\mu\text{m}$ a-Si:H abgeschieden werden.

Bei der Dissoziation von Silan am Filament entstehen hochreaktive Radikale, die sich in alle Raumrichtungen vom Draht wegbewegen. Doyle und Mitarbeiter [89] haben mit Hilfe der „Threshold-Ionization“-Massenspektrometrie die Dissoziationswahrscheinlichkeit α von Silan und die hierbei erzeugten Radikale in Abhängigkeit von der Wolfram-Filamenttemperatur gemessen (siehe Abb. 3.2). Im Gegensatz zur PECVD, bei der hauptsächlich SiH_3 -Radikale durch Elektronenstoß-Dissoziation entstehen [94], wird bei der Hot-wire CVD ein auf das Filament treffendes Silanmolekül für Filamenttemperaturen größer 1600 K (1330 °C) nahezu vollständig in Silizium und atomaren Wasserstoff aufgespalten [89].

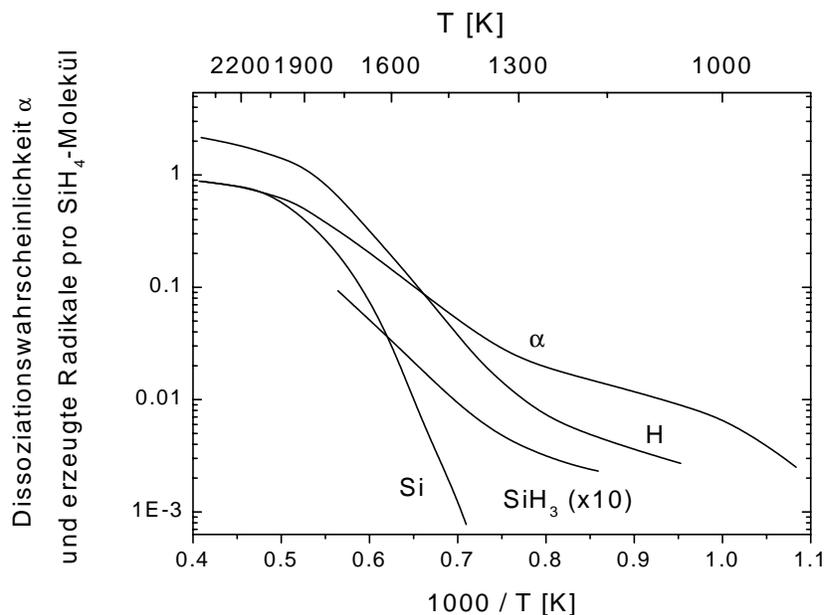


Abb. 3.2: Dissoziationswahrscheinlichkeit α und erzeugte Radikale pro Silanmolekül in Abhängigkeit von der Wolfram-Filamenttemperatur aus Doyle et al. [89]

Da die Verwendung verschiedener Filamentmaterialien die Depositionsrates beeinflusst [95,96], wird das Hot-wire Verfahren oft auch als CAT-CVD oder thermokatalytische CVD (TCCVD) bezeichnet. Es ist allerdings noch nicht eindeutig geklärt, ob die Hot-wire CVD wirklich ein katalytisches Verfahren ist. Ein reiner Katalysator muss nach der chemischen Reaktion unverändert vorliegen. Dies ist hier jedoch nicht der Fall, denn am Draht bilden sich, wie bereits erwähnt, Metallsilizide und auch eine Belegung mit Silizium ist möglich. Eine Abhängigkeit der SiH_4 -Adsorptionswahrscheinlichkeit vom Filamentmaterial kann die Variation der Depositionsrates ebenfalls erklären.

Bauer [11] hat gezeigt, dass eine rein thermische Zersetzung am Draht, aufgrund der zur vollständigen Dissoziation von Silan in Si und 4 H benötigten Dissoziationsenergie von 13.4 eV, die beobachtete Depositionsrates nicht erklären kann. Hieraus kann allerdings nicht geschlossen werden, dass ein katalytischer Prozess am Filament vorliegt, denn ein Katalysator ändert nur die für eine chemische Reaktion notwendige Aktivierungsenergie jedoch nicht die Dissoziationsenergie. Mögliche Gründe für die Erhöhung der Depositionsrates können eine über mehrere Schritte ablaufende Dissoziation von SiH_4 am Filament oder Gasphasenreaktionen, die zu schichtbildenden Teilchen führen, sein. Desweiteren kann auch die Erwärmung des gesamten Prozessgases aufgrund der hohen Filamenttemperatur [49] eine Rolle spielen.

In Abhängigkeit vom Prozessgasdruck treten im Wesentlichen Stöße zwischen den Radikalen und dem nicht zersetzten Gas auf, wobei chemische Reaktionen stattfinden. Diese Gasphasenreaktionen sind von großer Bedeutung für die Schichtqualität. Es wird davon ausgegangen, dass Si-Radikale sowie Radikal-Radikal-Reaktionen, die zu höherwertigen Si-Radikalen führen, das Schichtwachstum negativ beeinflussen [92]. Daher sind der Prozessgasdruck, der die mittlere freie Weglänge bestimmt, sowie der Abstand zwischen Draht und Substrat wichtige Depositionsparameter [92,97]. Die Tatsache, dass Gasphasenreaktionen starken Einfluss auf die Schichtbildung haben und dass die Filamenttemperatur auch die Radikalbildung beeinflusst, führt zu einem komplizierten Einfluss von T_{fil} auf den Depositionsprozess, der weit über die mit T_{fil} anwachsende Depositionsrates hinausgeht.

Die Frage nach den schichtbildenden Teilchen wird in der Literatur kontrovers diskutiert. Überlegungen von Molenbroek [48] weisen darauf hin, dass hauptsächlich SiH_3 , genau wie bei der PECVD [98], für die Schichtbildung verantwortlich ist. Andere Teilchen, wie zum Beispiel H_2SiSiH_2 werden jedoch nicht ausgeschlossen. In-situ ellipso-metrische Untersuchungen von Bauer [11] zum Wachstum von a-Si:H-Schichten auf Si-Wafern zeigen, dass die Mobilität der schichtbildenden Teilchen bei der Hot-wire CVD kleiner als bei der PECVD ist. Bauer schließt daher auf das Auftreten unterschiedlicher schichtbildender Teilchen. So wurde mittels Sekundärionenmassenspektrometrie nachgewiesen, dass bei der Hot-wire CVD das Molekül Si_2H_4 in der Gasphase vorhanden ist [50]. Eine höhere Mobilität der schichtbildenden Teilchen im Falle der PECVD kann jedoch auch durch den Beschuss von energetischen Teilchen während der Deposition erklärt werden. Kinetische Ellipsometrie-Messungen an PECVD-Schichten, die an der Anode beziehungsweise der Kathode abgeschieden wurden, bestätigen diese Theorie [99].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden auch eigene Überlegungen bezüglich des a-Si:H-Wachstums angestellt. So können die Unterschiede im Wachstumsverhalten von PECVD und Hot-wire CVD auch durch den Einfluss von atomarem Wasserstoff erklärt werden.

Aufgrund der unterschiedlichen Dissoziationsprozesse kann ein höheres Verhältnis zwischen atomarem Wasserstoff und schichtbildenden Teilchen im Fall der Hot-wire CVD vorliegen. Atomarer Wasserstoff in der Gasphase kann die Wasserstoffbedeckung der Filmoberfläche durch chemisches Ätzen von chemisorbiertem Wasserstoff vermindern. Diese These wird durch die Beobachtung bestätigt, dass eine zunehmende Wasserstoffverdünnung den H-Gehalt der aufwachsenden Schicht vermindert [100].

Eine geringere Wasserstoffbedeckung führt nach dem Oberflächendiffusionsmodell von Matsuda [51] zu einer Mobilitätsverminderung der schichtbildenden Teilchen, da der thermisch aktivierte Diffusionskoeffizient abnimmt. Dieser hängt von der Aktivierungsenergie eines Platzwechsels ab und wird von der Bindungsenergie zwischen schichtbildendem Teilchen und Adsorptionsstelle beeinflusst. Während die Physisorption an Wasserstoff, der sich an der Filmoberfläche befindet, nur eine geringe Bindungsenergie besitzt, ist die der Chemisorption an einer freien Si-Bindung relativ hoch. Daher kann eine geringere Wasserstoffbedeckung die kleinere Mobilität der schichtbildenden Teilchen im Falle der Hot-wire CVD erklären. Dies hat zur Folge, dass die Mobilität, die zum Erlangen einer sehr hohen a-Si:H-Schichtqualität notwendig ist, erst bei einer höheren Substrattemperatur erreicht wird. Daher besitzen Hot-wire abgeschiedene a-Si:H-Schichten erst bei circa $T_{sub} = 400$ °C ihre besten Eigenschaften, wohingegen bei der PECVD die optimale Substrattemperatur bei $T_{sub} = 250$ °C liegt [50].

Dieses Modell begründet auch aufgrund des bereits vorhandenen höheren Verhältnisses von atomarem Wasserstoff zu schichtbildenden Teilchen bei der Verwendung von SiH_4 als Prozessgass, dass bei der Hot-wire CVD eine geringere Wasserstoffverdünnung als bei der PECVD zu einem Optimum in den a-Si:H-Schichteigenschaften führt, wie Untersuchungen von Bauer belegen [11].

Es ist jedoch noch nicht experimentell geklärt, welche Teilchen sich an der aufwachsenden Oberfläche anlagern und wie hoch die Wasserstoffbedeckung ist. Daher kann keines der hier genannten Modelle definitiv ausgeschlossen werden.

3.1.2 Experimenteller Aufbau

Zu Beginn dieser Arbeit wurden die Silizium-Schichten in einer UHV-Beschichtungsanlage bestehend aus Schleuse und Hot-wire CVD Beschichtungskammer hergestellt. Ihr schematischer Aufbau ist in [11] erläutert. Der Aufbau der Beschichtungskammer ist vergleichbar mit denen der UHV-Mehrkammeranlage, die im Verlauf dieser Arbeit aufgebaut wurde (siehe Abb. 3.3) und anschließend zur Deposition von Silizium verwendet wurde. Diese Mehrkammeranlage besteht aus einer Transferkammer sowie drei Hot-wire Beschichtungskammern und einer Schleuse. Über die Transferkammer können die Substrathalter mittels eines Übergabemechanismus und ohne Brechen des Vakuums in die verschiedenen Beschichtungskammern und die Schleuse transferiert werden.

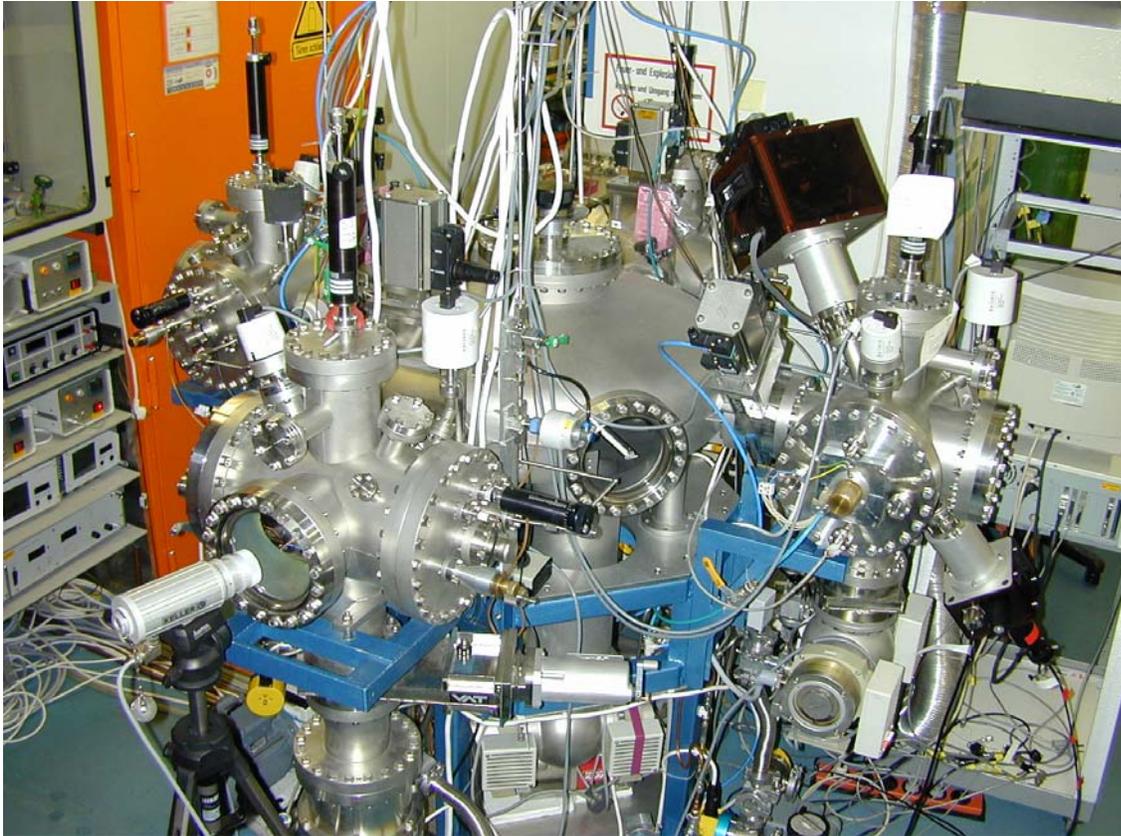


Abb. 3.3: Mehrkammeranlage bestehend aus Transferkammer (große Kammer), Schleuse (hinten), i-Kammer (rechts), p-Kammer (vorne) und n-Kammer (links)

In den verschiedenen Beschichtungskammern werden jeweils nur p-dotierte, n-dotierte und intrinsische Depositionen vorgenommen, um eine Dotiergasverschleppung zu minimieren. Der Aufbau aller Depositionskammern ist nahezu gleich und schematisch in Abb. 3.4 dargestellt. Die einzelnen Prozesskammern unterscheiden sich lediglich in der Gaszuführung. So kann in alle Beschichtungskammern Silan und Wasserstoff eingeleitet werden, und die Dotierkammern sind zusätzlich mit einer Gaszuführung für Phosphin (n-Kammer) beziehungsweise Trimethylbor und Methan (p-Kammer) versehen. An der i-Kammer ist außerdem noch eine Gasversorgung für German und das phasenmodulierte Ellipsometer (siehe Abschnitt 4.5) angebracht. Um die Reinheit der Gasversorgung zu gewährleisten, werden elektropolierte Leitungen und an der i-Kammer Gasreiniger für Wasserstoff und Silan eingesetzt.

Das Vakuum in den Beschichtungskammern wird jeweils durch eine Turbomolekularpumpe in Verbindung mit einer Drehschieberpumpe erzeugt. Hiermit lässt sich ein Restgasdruck von circa 10^{-8} mbar erzielen. Zwischen Beschichtungskammer und Pumpen befindet sich ein handbetriebener Zugschieber, wodurch die Saugleistung der Turbomolekularpumpe gedrosselt werden kann. Dies ermöglicht eine in einem großem Be-

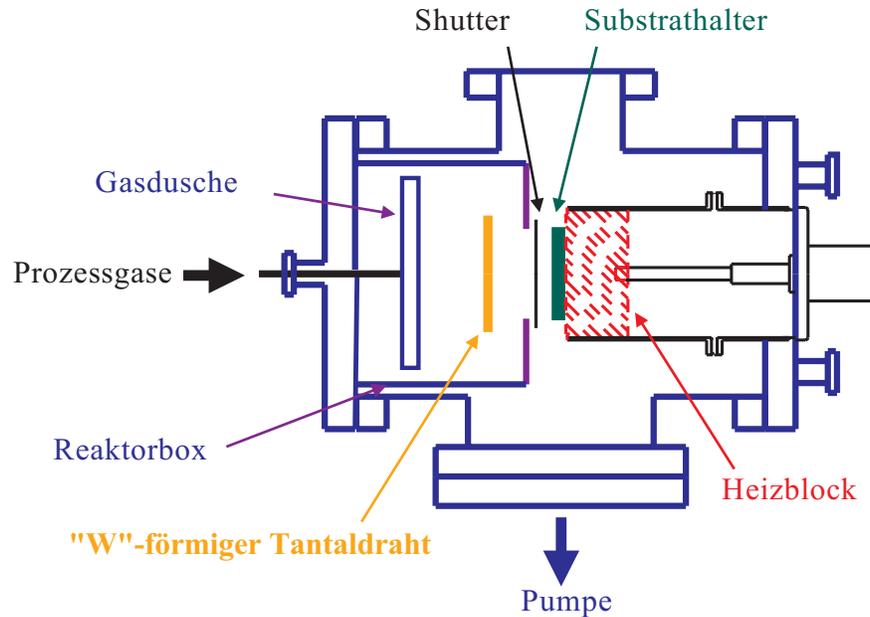


Abb. 3.4: Schematische Darstellung einer Hot-wire Beschichtungskammer

reich unabhängige Einstellung von Prozessgasfluss und Gasdruck. Letzterer wird mit Hilfe eines gasartunabhängigen Absolutdruckaufnehmers (MKS Baratron) bestimmt. Das Prozessgas wird über ein Gasdusche in die Kammern geführt. Dies gewährleistet eine nahezu homogene Beschichtung auf einer Fläche von $4 \times 6 \text{ cm}^2$. Der Substrathalter wird über einen Heizblock mit hoher thermischer Masse beheizt, wodurch eine hohe Temperaturstabilität erreicht wird. Zur Regelung der Substrattemperatur, die mit Hilfe eines Pt100-Widerstandes bestimmt wird, dient eine Steuereinheit der Firma Eurotherm. Auf dem Substrathalter befinden sich auf einer Gesamtfläche von $4 \times 6 \text{ cm}^2$ oben und unten jeweils drei Substratpositionen, vor denen ein beweglicher Shutter angebracht ist. Dieser ermöglicht die Einstellung der Prozessparameter ohne gleichzeitige Beschichtung der Substrate und eine zeitlich exakt definierte Deposition. Außerdem können durch die Wahl der Shutterposition die oberen beziehungsweise unteren Substrate beschichtet werden. Der Abstand zwischen Substrathalter und Filament kann ohne Brechen des Vakuums zwischen 1 und 6 cm variiert werden. Als Filament wird ein „W“-förmig gebogener Tantaldraht verwendet, dessen Temperatur mit Hilfe eines Quotientenpyrometers (Firma Keller, Typ PB 06) gemessen werden kann. Da das Pyrometer auf die charakteristische Strahlung eines Schwarzen Körpers kalibriert ist, muss der Messwert auf die Emissivität des Tantaldrahtes korrigiert werden. Die korrigierte Filamenttemperatur berechnet sich zu $T_{fil} = 1.04 \cdot T_{Anzeige} - 167.5 \text{ [}^\circ\text{C]}$. Eine Reaktorbox grenzt innerhalb der Beschichtungskammern nochmals ein Volumen ab, wodurch gewährleistet wird, dass nicht der gesamte Innenraum der Kammern beschichtet wird. Die Beschichtung des Sichtfensters wird hiermit ebenfalls vermindert. Die Schleuse ist mit einem Heizblock, einem Tantaldraht und einer Wasserstoff-Gaszuführung versehen. Daher kann sie nicht nur zum Einschleusen der Substrathalter sondern auch zur Substratbehandlung mit am Draht erzeugtem atomarem Wasserstoff verwendet werden.

3.2 Aufbau und Herstellung von auf Si-Substraten basierenden Solarzellen

Wie bereits in Abschnitt 2.4.2 erläutert, sind Solarzellen aus mehreren Schichten aufgebaut. Die im letzten Abschnitt beschriebene Hot-wire CVD wurde in dieser Arbeit ausschließlich für die Abscheidung von Silizium und Germanium nicht aber zur Deposition von TCO- oder Metallschichten verwendet. Daher wird im Folgenden ein kurzer Überblick über die zusätzlich benutzten Beschichtungsmethoden und die Behandlung der Substrate gegeben. Der schematische Aufbau der hergestellten Solarzellen ist in Abb. 3.5 dargestellt.

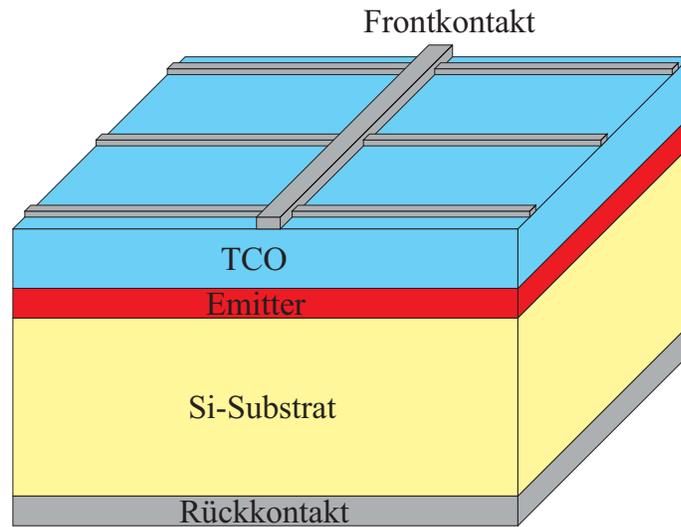


Abb. 3.5: Schematische Darstellung einer auf Si-Substrat basierenden Solarzelle

Im Rahmen dieser Arbeit wurden ausschließlich Solarzellen hergestellt, die auf Si-Substraten abgeschieden wurden. Die dazu verwendeten Si-Substrate und ihre Eigenschaften sind in Tab. 3.1 aufgelistet, wobei die ersten beiden Wafer ausschließlich für Schichtuntersuchungen und die nachfolgenden Substrate für die Herstellung von Solarzellen verwendet wurden.

Wie bereits in Abschnitt 2.4.3 erwähnt, hat die Textur des Substrates entscheidenden Einfluss auf die Reflexionsverluste der Solarzelle. Abbildung 3.6 zeigt eine Rastkraftmikroskop-Aufnahme der Oberfläche eines in dieser Arbeit verwendeten texturierten Wafers. Deutlich ist zu erkennen, dass die Oberfläche aus statistisch verteilten, aufrecht stehenden Pyramiden unterschiedlicher Größe besteht, deren mittlere Grundfläche bei circa 4 bis 9 μm^2 liegt. Die mittlere RMS-Oberflächenrauheit (RMS: root mean square) beträgt ungefähr 500 nm, so dass im Vergleich zu glatten Substraten der gleichen Grundfläche die Oberfläche um das 1.7-fache größer ist. Um die gleiche Schichtdicke zu erreichen, muss daher die Depositionszeit um den Faktor 1.7 verlängert werden.

Si-Substrat	Herstellung	Dotierung	Orientierung	Oberfläche
einkristallin	CZ	p(Bor) 30-50 Ωcm	$\langle 100 \rangle$	poliert
einkristallin	CZ	p(Bor) > 10 k Ωcm	$\langle 100 \rangle$	poliert
einkristallin	CZ	p(Bor) 2-4 Ωcm	$\langle 100 \rangle$	poliert
einkristallin	CZ	n(Phosphor) 1-10 Ωcm	$\langle 100 \rangle$	poliert
einkristallin	FZ	p(Bor) 0.75 Ωcm	$\langle 100 \rangle$	glanz-geätzt
einkristallin	FZ	p(Bor) 0.75 Ωcm	$\langle 100 \rangle$	texturiert
polykristallin	EFG	p(Bor) Ωcm	-	rau

Tab. 3.1: Auflistung der verwendeten Si-Substrate und ihrer Eigenschaften

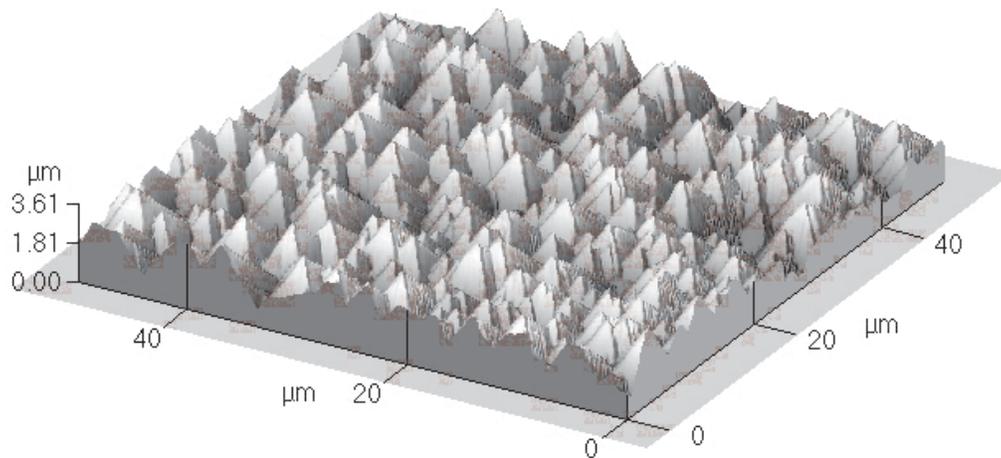


Abb. 3.6: Atomkraftmikroskop-Aufnahme der Oberfläche eines Wafers mit statistisch verteilten, aufrecht stehenden Pyramiden unterschiedlicher Größe

Vor der Deposition des Emitters und der Back-Surface-Field-Schichten, die mit Hilfe des Hot-wire Verfahrens hergestellt wurden, muss die Oxidbedeckung der Si-Substrate, die eine Potentialbarriere für die Ladungsträger darstellt, entfernt werden. Versuche haben gezeigt, dass atomarer Wasserstoff, der mit dem Hot-wire Verfahren erzeugt wurde, dies nicht bewerkstelligen kann. Die Verwendung eines CF_4/O_2 -Plasmas [101] zeigt, dass entweder der Füllfaktor oder die Leerlaufspannung von Solarzellen reduziert wird, so dass vermutet werden kann, dass der Prozess nicht optimiert war oder das Plasma das Substrat schädigt beziehungsweise verunreinigt. Es muss daher ein Nass-, Trocken-Ätzprozess oder thermische Desorption zur Oxidentfernung verwendet werden. Die beiden letzten Methoden sind mit dem vorhandenen Aufbau nicht möglich und auch für die vorgesehene Hot-wire CVD nicht sinnvoll, daher wurde das Verfahren des nasschemischen Ätzens mit einprozentiger Fluorwasserstoffsäure (HF) verwendet. Die vollständige Oxidentfernung verursacht einen Umschlag von einer hydrophilen zu einer hydrophoben Oberfläche und kann daher einfach beobachtet werden. Desweiteren hat dieser Prozess zur Folge, dass die Oberfläche der Si-Substrate aufgrund einer Wasserstoffbedeckung passiviert ist [102]. Diese Wasserstoffbedeckung ist nicht stabil, aber es

bildet sich erst nach 1000 Minuten eine neue Oxidschicht, wie Messungen der Infrarot-Ellipsometrie belegen [103]. Die gesamte Vorbehandlung der Si-Substrate wurde nach folgender, häufig verwendeter Prozedur vorgenommen:

- Jeweils zehnmünütige Ultraschallbad-Reinigung in Azeton, Ethanol und Isopropanol bei 50 °C
- Abspülen mit deionisiertem Wasser
- Ätzen mit einprozentiger Flusssäure (poliert/glanz-geätzt: eine Minute, texturiert: fünf Minuten)
- Abspülen mit deionisiertem Wasser
- Trockenblasen mit Stickstoff

Im Rahmen einer Diplomarbeit wurden von C. Ochotzki [15] transparente leitfähige Oxide (TCO) (aluminiumdotiertes Zinkoxid (ZnO) und zinn-dotiertes Indiumoxid (ITO)) mit Hilfe des reaktiven DC Magnetronspüterns hergestellt und ihre physikalischen Eigenschaften untersucht. Diese transparenten leitfähigen Oxide dienen als Antireflexionsschicht und zur Ladungsträgersammlung in den hergestellten Si-Solarzellen. Die Standardparameter für die TCO-Deposition waren: O₂/Ar-Verhältnis = 0.1%, Gesamtgasfluss $F = 10$ sccm, Leistung $P_{DC} = 15$ W, Prozessgasdruck $p = 1.5$ Pa. Teilweise wurde zu Beginn der Beschichtung bei einem Druck von $p = 5.0$ Pa abgeschieden, um eine sanftere Deposition an der Grenzfläche zu erhalten. Die Substrattemperatur wurde so gewählt, dass sie circa 20-30 °C unter der Depositionstemperatur der Silizium-Schichten lag, wobei die Schichtdicke aus Antireflexionsgründen circa 80 nm beträgt.

Zu Beginn der Arbeit wurden die circa 1 μm dicken Front- und Rückkontakte der Solarzellen mittels Flash-Verdampfen von Aluminium aufgebracht. Da dieses Verfahren jedoch schwer kontrollierbar ist, wurde später Silber mit Hilfe eines Verdampferschiffchens abgeschieden. Der Frontseitenkontakt besteht aus parallelen Streifen, die durch einen sogenannten Sammelbus verbunden sind und bedingt eine Verkleinerung der aktiven Solarzellenfläche, das heißt eine Verminderung des Photostroms. Weiterhin treten auch ohmsche Verluste aufgrund der Widerstände der einzelnen Streifen und des Sammelbusses auf. Um hohe Wirkungsgrade zu erhalten, muss der Gesamtverlust minimiert werden [17]. In dieser Arbeit wurde ein einfach zu präparierender Frontkontakt verwendet, der mittels Aufdampfen durch eine Schattenmaske realisiert wurde. Die Streifen besitzen einen Abstand von 450 μm und eine Breite von 50-70 μm . Der Sammelbus ist 300 μm breit, so dass die gesamten Abschattungsverluste circa 15% der Gesamtfläche betragen.

3.3 Charakterisierungsverfahren

In den folgenden Abschnitten werden die Untersuchungsmethoden erläutert, die zur Charakterisierung der Silizium- und TCO-Schichten als auch der Solarzellen verwendet

wurden. Da die Ellipsometrie einen Hauptteil dieser Arbeit ausmacht, ist ihr ein eigener Abschnitt gewidmet (siehe Kapitel 4).

3.3.1 Allgemeine Methoden

Die Schichtdicke wird zur Bestimmung der Depositionsrates und für die Auswertung anderer Analysemethoden, wie zum Beispiel der Leitfähigkeit, benötigt. Sie wurde mit einem Profilometer (Veeco Dektak 3030) gemessen. Hierbei fährt eine Diamantnadel mit definierter Auflagekraft über das teilweise beschichtete Substrat. Aus dem Auslenkungsprofil kann die Dicke bestimmt werden. Schichtdicken unterhalb 100 nm sind mit dieser Methode allerdings nur sehr ungenau zu bestimmen. Daher wurden dünnere Schichten mittels spektroskopischer Ellipsometrie oder Transmissionselektronenmikroskopie vermessen (siehe Abschnitt 5.2).

Die temperaturabhängige Dunkelleitfähigkeit der Silizium-Schichten wurde mit Hilfe des Zweikontakt-Verfahrens bestimmt [104]. Die Strommessung wurde im Vakuum durchgeführt, um eine Schichtoxidation und Einflüsse der Wasseradsorption zu verhindern. Aus der Temperaturabhängigkeit der Dunkelleitfähigkeit kann die Aktivierungsenergie ermittelt werden. Da der elektrische Widerstand von guten TCO-Schichten sehr klein ist, wurde zur Bestimmung ihrer Leitfähigkeit die Vierpunkt- oder Vierspitzenmessung verwendet [15,105]. Desweiteren wurden von Herrn L. Oberbeck (Institut für physikalische Elektronik, Universität Stuttgart) Hall-Messungen nach der van der Pauw-Methode durchgeführt [106], um die Ladungsträgerkonzentration und die Ladungsträgerbeweglichkeit epitaktischer Si-Schichten, die auf Si-Wafern abgeschieden wurden, zu untersuchen.

Zur Charakterisierung von Defekten in epitaktischen Si-Schichten wurden von Herrn T. Wagner (Institut für physikalische Elektronik, Universität Stuttgart) Messungen der Photolumineszenz (PL) durchgeführt. Hierbei wurden mit Hilfe eines Ar-Ionen-Lasers ($\lambda = 488 \text{ nm}$, $E = 2.54 \text{ eV}$) Elektronen vom Valenzband in das Leitungsband angeregt. Das anschließend von der Probe emittierte Licht wurde spektral (0.7-1.4 eV) aufgenommen.

Mit Hilfe der Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) wurde der Einbau von Wasserstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff in die Si-Schichten quantitativ bestimmt. Es wurde die so genannte MCs^+ -Methode¹ verwendet, bei der die zu untersuchende Probe mit Cs^+ -Ionen beschossen wird. Die Wahrscheinlichkeit der anschließenden MCs^+ -Ionenbildung ist nahezu unabhängig von der Probenzusammensetzung. Dies hat zur Folge, dass aus den gemessenen Intensitätsverhältnissen die Konzentrationen der einzelnen Elemente quantitativ bestimmt werden können [107]. Die SIMS-Messungen wurden von Herrn Dr. H. Gnaser im Institut für Oberflächen- und Schichtanalytik (IFOS, Kaiserslautern) durchgeführt.

Die Atomkraftmikroskopie („atomic force microscopy“ - AFM) ist ein Verfahren, mit dem zerstörungsfrei die Topographie einer Oberfläche mit bis zu atomarer Orts- und Tiefenauflösung abgebildet und vermessen werden kann [108]. Wichtige Einsatzgebiete

¹M steht für das zu analysierende Element.

sind die Rauheitsanalyse von Oberflächen, Untersuchungen zu Keimbildungsprozessen oder zum Schichtwachstum. Bei der AFM wird eine sehr feine Spitze über die Probenoberfläche geführt. Die Auslenkung der Spitze wird über das Signal eines Lichtzeigers registriert, wobei die atomaren Wechselwirkungskräfte mit Hilfe eines Piezokristalls konstant gehalten werden. Unter diesen Bedingungen zeichnet die Spitze die Topographie der Probenoberfläche nach.

Mittels Röntgenbeugung („x-ray diffraction“ - XRD) wurde die Kristallorientierung von ITO- und Ge-Schichten bestimmt. Es wurde die Bragg-Brentano-Anordnung [109], auch $\Theta/2\Theta$ -Methode genannt, verwendet. Hierbei sind die Röntgenröhre, die Probe und der Detektor kreisförmig angeordnet, und aufgrund dieser parafokussierenden Anordnung wird das von der Röntgenröhre emittierte, divergierende Strahlenbündel an der Probe reflektiert und auf den Detektor fokussiert. Durch die gleichzeitige Bewegung von Probe und Detektor um die Goniometerachse, wobei Letzterer um den doppelten Winkel gedreht wird, kann ein Beugungsdiagramm aufgenommen werden. Auf diese Weise werden ausschließlich Informationen über parallel zur Substratoberfläche liegende Netzebenen gewonnen. Die XRD-Messungen wurden von Herrn Dr. M. Scheib (IFOS, Kaiserslautern) durchgeführt.

Zur experimentellen Bestimmung der senkrechten Transmission und Reflexion von Schichten und Schichtsystemen im spektralen Bereich zwischen 200 und 900 nm wurde ein Zweistrahl-Photospektrometer (Hitachi U3200) verwendet (siehe Abb. 3.7). Hierbei wird das Licht einer Strahlungsquelle mit Hilfe eines Monochromators spektral zerlegt. Bei den Transmissionsmessungen wird der Lichtstrahl abwechselnd direkt oder nach Durchdringen der zu untersuchenden Schicht auf einen Detektor gelenkt. Dies wird durch Verwenden eines sich drehenden Spiegels erreicht. Die Transmission der Probe berechnet sich aus dem Verhältnis beider Signale. Bei den Reflexionsmessungen wird der Referenzstrahl abwechselnd an einem kalibrierten Spiegel und an der Schicht reflektiert.

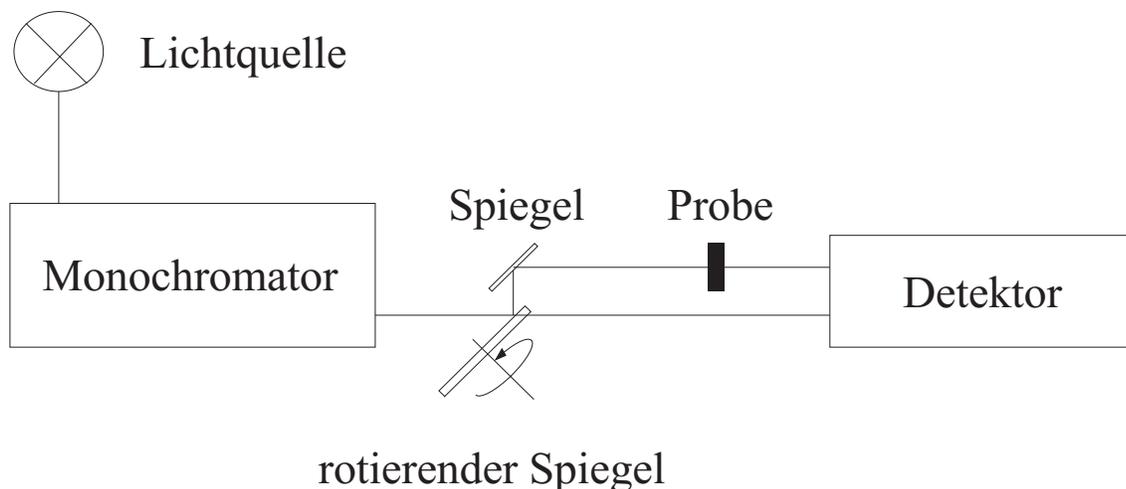


Abb. 3.7: Schematische Darstellung der Transmissionsmessung mit Hilfe eines Zweistrahl-Photospektrometers

3.3.2 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Bei der TEM handelt sich um eine Methode zur Strukturabbildung in dünnen Proben-schnitten (siehe zum Beispiel [110]). Aufgrund der geringen Eindringtiefe von Elektro-nen muss die zu untersuchende Probe sehr dünn sein. Hierzu wird die Probe zunächst mit einer Schleifmaschine vorgedünnt. Mit Hilfe eines Ultramikrotoms oder des Io-nendünnens werden Probendicken zwischen 30 und 100 nm erreicht. Aufgrund der hohen Beschleunigungsspannung U (bis zu 200 kV) und der entsprechend kleinen Wel-lenlänge $\lambda_e = h/\sqrt{2m_e eU}$ der Elektronen kann eine sehr hohe Auflösung von bis zu 2 Å erreicht werden. Diese liegt unterhalb des kleinsten Netzebenenabstandes von Si-lizium, und daher können einzelne Atomreihen betrachtet werden. Elektronenoptische Linsensysteme erzeugen eine stark vergrößerte Abbildung, welche mit einer Videoka-mera aufgenommen werden kann. Der Bildkontrast entsteht dabei durch Interferenzen, unterschiedliche Streuverluste (zum Beispiel Dicke- oder Dichteschwankungen) und In-homogenitäten der Probe (zum Beispiel unterschiedliche Phasen oder kristalline Defekte). Eine genaue Beschreibung der Probenpräparation und des Messaufbaus findet sich in [111]. Die TEM-Aufnahmen (JEM2010) wurden von Herrn D. Wiescher (IFOS, Kai-serslautern) durchgeführt. Aufgrund der aufwendigen Probenpräparation wurden nur wenige Schichten mittels TEM untersucht.

3.3.3 Bestimmung der Hell- und Dunkelkennlinien von Solar-zellen

In dieser Arbeit wurden Solarzellen mit einer Fläche von 1 cm^2 hergestellt. Diese können einen Kurzschlussstrom bis circa 40 mA besitzen. Im Gegensatz zu den in der Arbeits-gruppe bisher hergestellten Dünnschicht-Solarzellen (Fläche = 0.08 cm^2), die einen Kurzschlussstrom um 1 mA besitzen, liefert die Zweikontaktmessung an den 1 cm^2 großen Solarzellen sehr ungenaue Ergebnisse. Denn der hohe Strom verursacht einen nicht vernachlässigbaren Spannungsabfall in den Zuleitungen und Messgeräten. Daher wurden der bestehende Messplatz zur Bestimmung von Hell- und Dunkelkennlinien und die vorhandene Software [112,113] erweitert, so dass eine Vierkontaktmessung möglich wurde. Außerdem wurde eine Lampeneinheit (Steuernagel SolarCelltest 575) instal-liert, die eine homogene, spektral der Sonne ähnliche Beleuchtung auf einer Fläche von $10 \times 10 \text{ cm}^2$ gewährleistet. Der schematische Aufbau des Messplatzes ist in Abb. 3.8 dargestellt.

Da die Lampeneinheit kein exaktes Sonnenspektrum AM1.5 simuliert, wurde die Be-leuchtungsintensität an Solarzellen, die am Forschungszentrum Jülich vermessen wur-den, so eingestellt, dass sich dieselben Wirkungsgrade ergaben. Dies wurde durch Ver-stellen der Tischhöhe und Variation der Lampenleistung erreicht. Bei der Kalibrierung ist zu beachten, dass eine bereits vermessene Solarzelle mit derselben spektralen Emp-findlichkeit verwendet wird. Mit Hilfe einer Druckluftkühlung wurden die Solarzellen auf einer konstanten Temperatur von $25 \text{ }^\circ\text{C}$ gehalten. Die Steuerspannungsquelle und die Strom- beziehungsweise Spannungsmessgeräte sind über IEEE-Schnittstellen mit einem Computer verbunden.

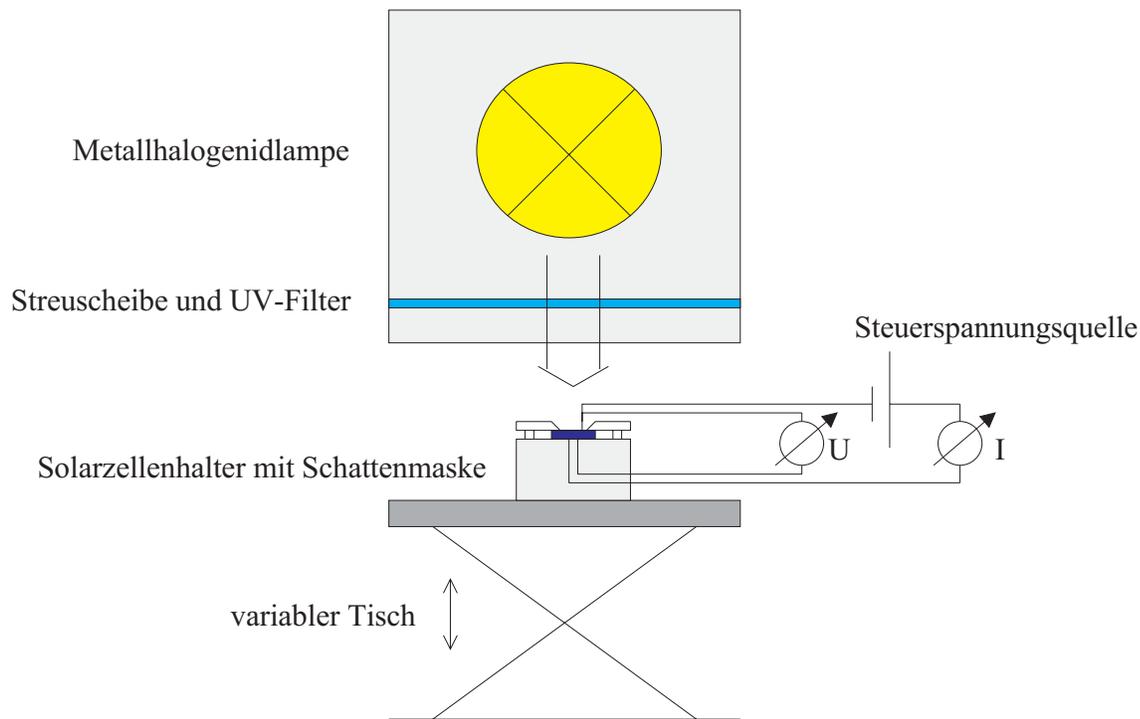


Abb. 3.8: Schematische Darstellung der Vierkontakt-Hellkennlinienmessung von Solarzellen

Die Messung der Dunkelkennlinien wird bei lichtdicht abgedeckten Solarzellen durchgeführt. Da sich hierbei der Strom um mehrere Größenordnungen ändert, ist es notwendig, dass der Messbereich des Strommessgerätes während der Messung angepasst wird. Üblicherweise wird der Betrag der Stromdichte logarithmisch über der Spannung aufgetragen (siehe Abb. 3.9). Die Dunkelkennlinie einer Solarzelle kann in vier Bereiche eingeteilt werden. Bei großen Spannungen in Durchlassrichtung ist der Serienwiderstand entscheidend, wobei dann mit abnehmender Spannung die sogenannte erste Diode dominiert, die auch die Leerlaufspannung bestimmt. Mit weiter abnehmender Spannung kann eine zweite Diode entscheidend für den Verlauf der Dunkelkennlinie sein. Voraussetzung hierfür ist, dass diese Diode einen größeren Diodenqualitätsfaktor und eine größere Sperrspannungs-Sättigungsstromdichte als die erste Diode besitzt. Die Nummerierung der beiden Dioden ist geschichtlich bedingt. Der Serienwiderstand, die Diodenqualitätsfaktoren und Sperrspannungs-Sättigungsstromdichten wurden durch Anpassen der Gl. (2.12) (ohne Parallelwiderstand und Photostromdichte) an die Messwerte in Durchlassrichtung ermittelt. Bei hohen negativen Spannungen wird der Parallelwiderstand entscheidend. Sein Wert kann aus der Steigung der Dunkelkennlinie bestimmt werden.

Einige Dunkelkennlinien zeigen eine negative Krümmung im Bereich des Anlaufstromes der zweiten Diode. Dieses Verhalten ist besonders ausgeprägt, wenn die Diode eine hohe Stromdichte besitzt. Die Folge ist eine Verminderung des Füllfaktors. Ein systematisches Verhalten in Abhängigkeit von den Präparationsbedingungen konnte jedoch

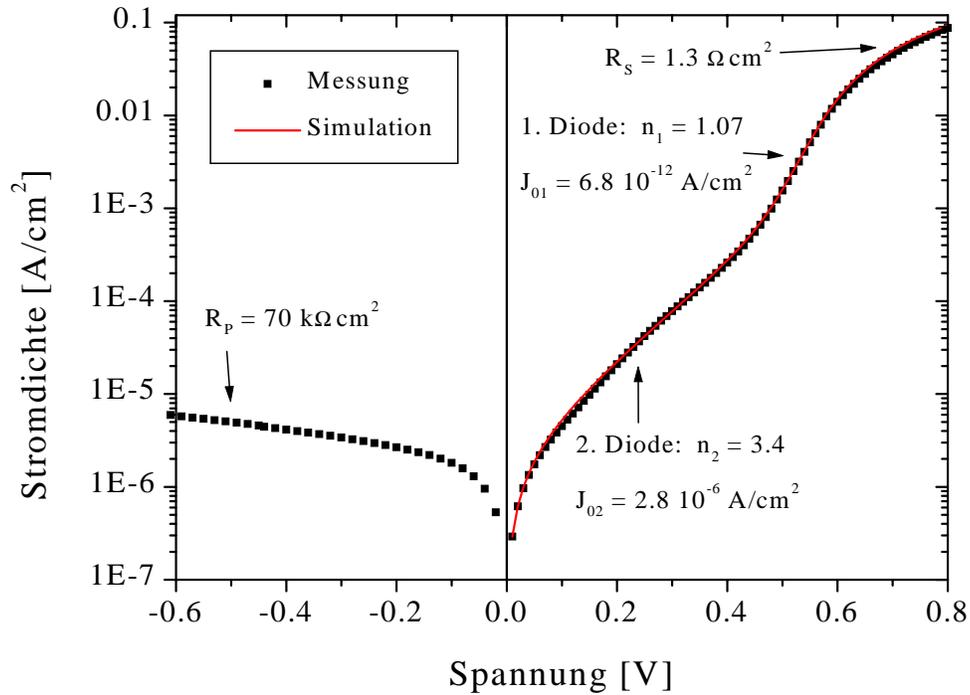


Abb. 3.9: Dunkelkennlinie einer $(n)a\text{-Si:H}/(p)c\text{-Si}$ -Heterosolarzelle. Die Simulation in Durchlassrichtung entspricht einer Anpassung der Gl. (2.12) (ohne Parallelwiderstand und Photostrom) an die Messwerte

nicht beobachtet werden. Nach Choo [114] ist die Krümmung der Dunkelkennlinie auf eine unterschiedliche Rekombinationsgeschwindigkeit von Löchern und Elektronen zurückzuführen, die durch eine Störung der Raumladung bedingt werden. Eine weitere Erklärungsmöglichkeit könnten verschiedene Zustände der Oberflächenrekombination an der Solarzellenrückseite sein [115]. Beide Effekte können durch partielle Oxidation des Siliziums oder Verschmutzung hervorgerufen werden. Daher könnte das Arbeiten unter Reinraumbedingungen oder ein geeigneter Reinigungsprozess nach Einschleusen der Substrate zu einer Verbesserung des Wirkungsgrades und der Reproduzierbarkeit führen. Bei der Auswertung der Dunkelkennlinien wurden nur Solarzellen mit geringer Krümmung in der Dunkelkennlinie verwendet.

Kapitel 4

Ellipsometrie

Die grundlegenden physikalischen Gleichungen der Ellipsometrie wurden bereits 1887 von Paul Drude [116] hergeleitet und auch die ersten Untersuchungen wurden von ihm durchgeführt [117]. Er bezeichnete seine Messungen jedoch nicht als Ellipsometrie. Dieser Begriff wurde erstmals im Jahre 1945 von Rothen verwendet [118]. Im Laufe der Zeit hat sich die Ellipsometrie als sehr nützliches Hilfsmittel für Physiker, Chemiker und Ingenieure entwickelt. Mit ihrer Hilfe können grundlegende Informationen über das Wachstum dünner Schichten sowie deren Grenzflächen- und Volumeneigenschaften zerstörungsfrei gewonnen werden. Neben den optischen Eigenschaften einer Probe ist es unter anderem möglich die Oberflächenrauheit, die Schichtdicke, die Stöchiometrie oder den Phasenzustand zu bestimmen. Desweiteren wird die Ellipsometrie auch zur Prozesskontrolle eingesetzt. Denn im Gegensatz zu vielen anderen Untersuchungsmethoden der Oberflächenphysik ist die Ellipsometrie zerstörungsfrei und besitzt neben einer hohen Zeitaufösung auch eine große Sensitivität bis in den Sub-Monolagen-Bereich. Da für die vorliegende Arbeit die ellipsometrischen Messungen von großer Bedeutung sind, werden in den folgenden Abschnitten das Prinzip der Ellipsometrie, die verwendete phasenmodulierte Ellipsometrie, die Modellierung der gewonnenen Messdaten und der experimentelle Aufbau näher erläutert. Eine ausführlichere Beschreibung der Ellipsometrie wird zum Beispiel in dem Buch von Azzam und Bashara gegeben [119].

4.1 Prinzip der Ellipsometrie

Die Ellipsometrie ist eine optische Messmethode zur Bestimmung der optischen Eigenschaften dünner Schichten. Hierzu wird die Änderung des Polarisationszustandes von Licht bei seiner Reflexion an diesen Schichten ausgewertet. Die gemessene Größe ist das komplexe Verhältnis ρ der zur Einfallsebene parallelen (p) und senkrechten (s) Reflexionskoeffizienten r_p, r_s für die Amplituden:

$$\rho = r_p/r_s \equiv \tan\Psi \exp(i\Delta) \quad (4.1)$$

Die hier definierten Größen Ψ und Δ werden als ellipsometrische Winkel bezeichnet. Diese Schreibweise verdeutlicht, dass es zu einer Änderung von Betrag und Phase des

Polarisationszustandes kommen kann. So führt die Reflexion linear polarisierten Lichtes im Allgemeinen zu einer elliptischen Polarisation. Im Gegensatz zu der konventionellen Reflektivitätsmessung, die lediglich Änderungen in der Intensität detektiert, kann mit Hilfe der Ellipsometrie aufgrund der zusätzlichen Phaseninformation Real- und Imaginärteil der optischen Funktionen ohne Anwendung der Kramers-Kronig-Relationen ermittelt werden. Die gleichzeitige Bestimmung beider ellipsometrischen Winkel kann durch Messung der Lichtintensitäten in Abhängigkeit von der Winkeleinstellung von Polarisator, Kompensator und Analysator erreicht werden. Diese Vorgehensweise wird als statische Ellipsometrie bezeichnet. Eine zweite Möglichkeit Betrag und Phase zu bestimmen, ist die Verwendung einer zeitlichen Modulation der Polarisation des einfallenden oder reflektierten Lichtes. Dabei werden die Fourierkomponenten des Intensitätssignals bestimmt. Diese Methode hat den Vorteil einer hohen Messgeschwindigkeit bei gleichzeitig hohem Signal/Rausch-Verhältnis und wird als dynamische Ellipsometrie bezeichnet. Aufgrund ihrer hohen Messgeschwindigkeit eignen sich die dynamischen Ellipsometer für zeitaufgelöste Messungen (kinetische Ellipsometrie), wie zum Beispiel beim Wachstum dünner Schichten. Als spektroskopische Ellipsometrie werden Messungen bezeichnet, bei denen die ellipsometrischen Winkel in Abhängigkeit von der Lichtwellenlänge bestimmt werden.

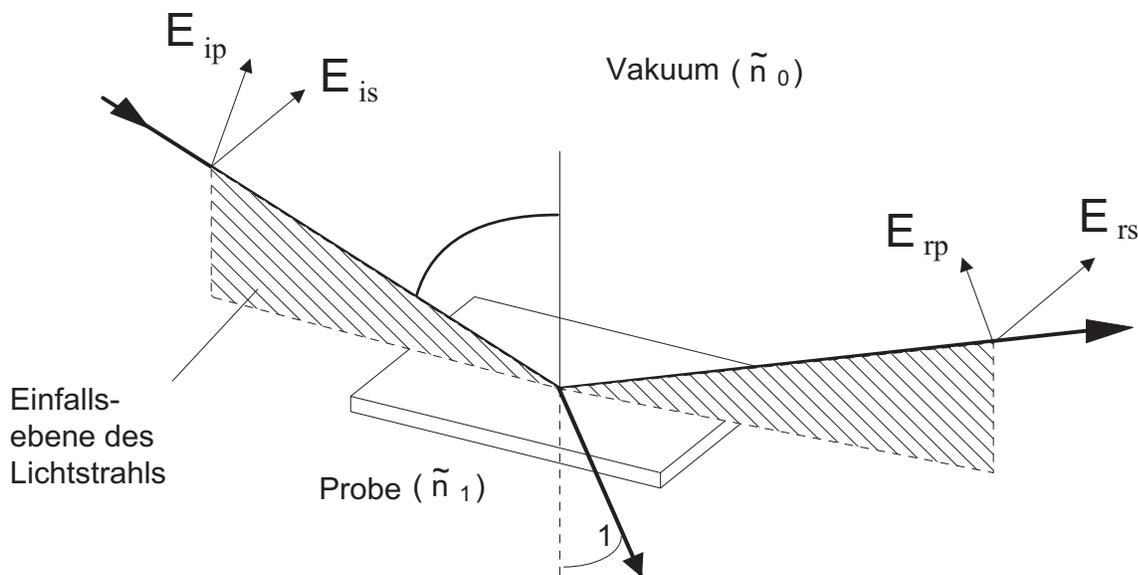


Abb. 4.1: Schematische Darstellung der Reflexion an einer Probe nach Schmidt [120]: E_{rp} , E_{ip} , E_{rs} und E_{is} : parallel (p) beziehungsweise senkrecht (s) zur Einfallsebene polarisierte Komponenten der elektrischen Feldstärke des einfallenden (i) und reflektierten (r) Lichtes. Θ_0 , Θ_1 : Einfallswinkel und Winkel des gebrochenen Strahls. \tilde{n}_0 , \tilde{n}_1 : Komplexer Brechungsindex des Vakuums und der Probe

Der Zusammenhang zwischen dem komplexen Reflexionsverhältnis ρ und den optischen Eigenschaften des Festkörpers lässt sich wie folgt bestimmen: Bei der Reflexion einer elektromagnetischen Welle an der ebenen Grenzfläche zwischen zwei optisch isotropen Medien mit unterschiedlichen Brechungsindizes (siehe Abb. 4.1), müssen die Randbe-

dingungen für das elektrische und magnetische Feld erfüllt werden. Hierbei ist der Polarisationszustand des reflektierten Lichtes durch den Einfallswinkel Θ_0 , die Polarisation der einfallenden Welle sowie den optischen Eigenschaften beiderseits der Grenzfläche bestimmt. Letztere können durch den komplexen Brechungsindex $\tilde{n} = n + ik$ beschrieben werden. Hierbei beschreibt der Realteil n die Propagation und der Imaginärteil k die Dissipation des Lichtes in den beiden Medien. Nach den Fresnel'schen Formeln ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$r_p = E_{rp}/E_{ip} = \frac{\tilde{n}_1 \cos(\Theta_0) - \tilde{n}_0 \cos(\Theta_1)}{\tilde{n}_1 \cos(\Theta_0) + \tilde{n}_0 \cos(\Theta_1)} \quad (4.2)$$

$$r_s = E_{rs}/E_{is} = \frac{\tilde{n}_0 \cos(\Theta_0) - \tilde{n}_1 \cos(\Theta_1)}{\tilde{n}_0 \cos(\Theta_0) + \tilde{n}_1 \cos(\Theta_1)} \quad (4.3)$$

Die Brechungsindizes \tilde{n}_0, \tilde{n}_1 sind nach dem Snellius'schen Brechungsgesetz mit dem Einfallswinkel Θ_0 und dem Brechungswinkel Θ_1 über die Gleichung $\tilde{n}_0 \sin(\Theta_0) = \tilde{n}_1 \sin(\Theta_1)$ verknüpft. Unter Verwendung von Gl. (4.1) erhält man damit:

$$\tilde{n}_1/\tilde{n}_0 = \sin(\Theta_0) \left[1 + \left(\frac{1 - \rho}{1 + \rho} \right)^2 \tan^2(\Theta_0) \right]^{1/2} \quad (4.4)$$

Da der Einfallswinkel und der Brechungsindex der Umgebung (Vakuum: $\tilde{n}_0 = 1$) bekannt sind, lässt sich der Brechungsindex der untersuchten Schicht, unter der Annahme einer idealen Grenzfläche, bestimmen. Hieraus kann dann die dielektrische Funktion $\tilde{\varepsilon} = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = \tilde{n}^2$ berechnet werden. Diese beschreibt in einem makroskopischen Bild die lineare Wechselwirkung von elektrischem Feld und Materie (siehe Abschnitt 4.3).

Aufgrund von Rauheiten, Oxidbedeckungen, Grenzflächenschichten und Inhomogenitäten der Volumenschicht erfüllen die untersuchten Proben nicht die Voraussetzungen dieses einfachen Zweisicht-Modells und daher bezeichnet man die ermittelte dielektrische Funktion als pseudo-dielektrische Funktion, wobei die Symbole $\langle \varepsilon_1 \rangle$ und $\langle \varepsilon_2 \rangle$ verwendet werden.

4.2 Grundlagen zur phasenmodulierten Ellipsometrie

Je nach Arbeitsprinzip wird zwischen drei verschiedenen Typen von dynamischen Ellipsometern unterschieden. In dieser Arbeit wurde ein phasenmoduliertes Ellipsometer verwendet. Dieses besitzt im Vergleich zu den beiden anderen Ellipsometertypen, bei denen ein rotierender Analysator beziehungsweise Polarisator verwendet wird, den Vorteil, dass alle Komponenten stationär angebracht sind. Da sich keine mechanischen Teile bewegen, kann die Modulationsfrequenz bei 50 kHz liegen, und eine schnelle Signalerfassung ist möglich. Dies ist insbesondere für die kinetische Ellipsometrie wichtig, die häufig zur Untersuchung des Schichtwachstums verwendet wird. Das Prinzip der

Phasenmodulation wurde bereits 1969 von Jasperson et al. [121] vorgeschlagen, und eine genaue Beschreibung findet sich zum Beispiel in der Veröffentlichung von Drevillon et al. [122].

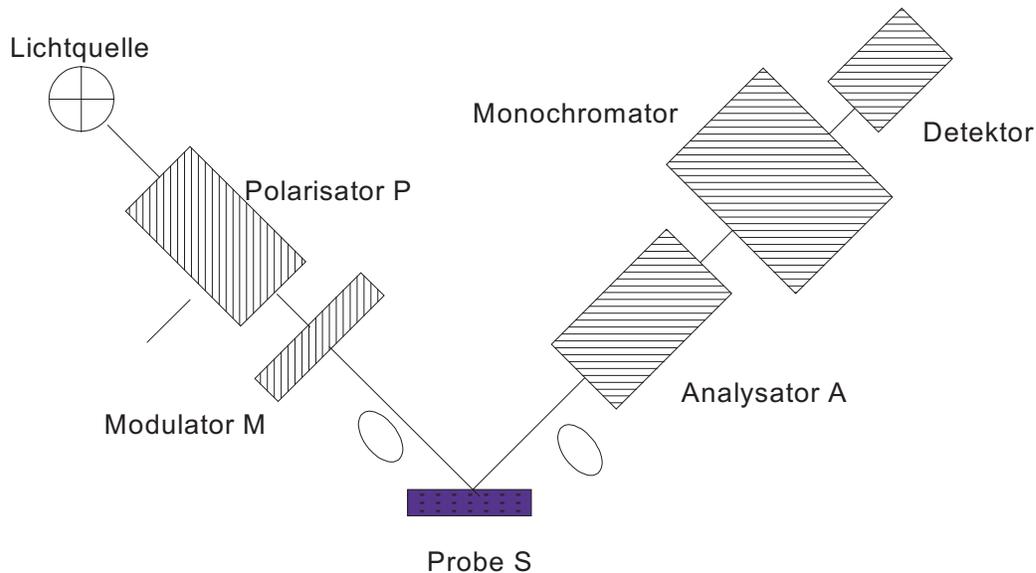


Abb. 4.2: Schematische Darstellung des phasenmodulierten Ellipsometers aus Bauer [11]

Ein phasenmoduliertes Ellipsometer enthält, wie in Abb. 4.2 dargestellt, eine Lichtquelle und einen Polarisator P zur Erzeugung von linear polarisiertem Licht. Anschließend durchläuft das Licht den Modulator M. Hierbei handelt es sich um einen quaderförmigen Quarzblock, welcher einer periodischen Druckspannung ausgesetzt ist, die durch zwei piezoelektrische Kristalle induziert wird. Aufgrund der druckabhängigen Doppelbrechung des Modulators, weist der Lichtstrahl nach dem Austreten im Allgemeinen eine modulierte elliptische Polarisation auf. Die beiden Eigenmoden der elektrischen Feldstärke besitzen somit eine Phasenverschiebung $\delta(t)$, deren Amplitude A_m von der am Piezokristall angelegten Spannung V_m und der Lichtwellenlänge λ abhängt:

$$\delta(t) = A_m(V_m, \lambda) \sin(\omega t) \quad (4.5)$$

Nach der Reflexion an der Probe durchläuft das Licht den Analysator A und den Monochromator, bevor mit einem Detektor das Signal detektiert wird. Aus der numerischen Fourier-Analyse dieses Signals können die ellipsometrischen Winkel Ψ und Δ bestimmt werden, wie im Folgenden gezeigt wird.

Einfache geometrische Berechnungen zeigen, dass sich die gemessene Intensität $I(t)$ aus folgenden Termen zusammensetzt [121]:

$$I(t) \propto [I_0 + I_S \sin \delta(t) + I_C \cos \delta(t)] \quad (4.6)$$

mit

$$I_0 = 1 - \cos(\Psi) \cos(2A) + \cos(2(P - M)) \cos(M) [\cos(2A) - \cos(2\Psi)] \\ + \sin(2A) \cos(\Delta) \cos[2(P - M)] \sin(2\Delta) \sin(2M) \quad (4.7)$$

$$I_S = \sin(2(P - M)) \sin(2A) \sin(2\Psi) \sin(\Delta) \quad (4.8)$$

$$I_C = \sin(2(P - M)) [\sin(2M) \cos(2\Psi) - \cos(2A) \\ + \sin(2A) \cos(2M) \sin(2\Psi) \cos(\Delta)] \quad (4.9)$$

P , M und A bezeichnen hierbei die Winkel von Polarisator, Modulator und Analysator bezüglich der Einfallsebene des Lichtstrahls. Um die Signalauswertung zu vereinfachen, werden diese Winkel so eingestellt, dass die Gln. (4.7)-(4.9) möglichst einfach werden. Eine typische Wahl ist $P = A = 45^\circ$ und $M = 0^\circ$. Dies führt zu dem Ergebnis:

$$I_0 = 1 \quad (4.10)$$

$$I_S = \sin(2\Psi) \sin(\Delta) \quad (4.11)$$

$$I_C = \sin(2\Psi) \cos(\Delta) \quad (4.12)$$

Weiterhin ergibt eine Fourier-Entwicklung der Funktionen $\sin\delta(t)$ und $\cos\delta(t)$ mit der Phasenverschiebung $\delta(t)$ aus Gl. (4.5) in Besselfunktionen $J_n(A_m)$ bis zur zweiten Harmonischen:

$$\sin\delta(t) = 2J_1(A_m) \sin(\omega t) \quad (4.13)$$

$$\cos\delta(t) = J_0(A_m) + 2J_2(A_m) \cos(2\omega t) \quad (4.14)$$

Einsetzen der Gln. (4.10)-(4.14) in die Gl. (4.6) liefert:

$$I(t) \propto [1 + J_0(A_m) \sin(2\Psi) \cos(\Delta) \\ + 2J_1(A_m) \sin(2\Psi) \sin(\Delta) \sin(\omega t) \\ + 2J_2(A_m) \sin(2\Psi) \cos(\Delta) \cos(2\omega t)] \quad (4.15)$$

Die Modulationsamplitude A_m kann so eingestellt werden, dass $J_0(A_m) = 0$ gilt. Hierzu ist eine Kalibrierung der an den Modulator anliegenden Spannung V_m in Abhängigkeit der Wellenlänge λ erforderlich. Die erste und zweite Harmonische der Fouriertransformierten von $I(t)$, normiert auf die DC-Komponente S_0 , besitzen dann die folgende Form:

$$\frac{S_\omega}{S_0} = 2J_1(A_m) \sin(2\Psi) \sin(\Delta) \quad (4.16)$$

$$\frac{S_{2\omega}}{S_0} = 2J_2(A_m) \sin(2\Psi) \cos(\Delta) \quad (4.17)$$

Mit Hilfe der numerischen Fourier-Analyse des Signals $I(t)$ ist die Bestimmung der Größen S_0, S_ω und $S_{2\omega}$ möglich. Durch Auflösen der Gln. (4.16)-(4.17) nach den ellipsometrischen Winkeln Ψ und Δ können diese berechnet und anschließend die pseudo-dielektrische Funktion $\langle \tilde{\varepsilon} \rangle$ bestimmt werden.

4.3 Die dielektrische Funktion

Nachdem gezeigt wurde, wie die pseudo-dielektrische Funktion $\langle \tilde{\varepsilon} \rangle$ ellipsometrisch bestimmt werden kann, soll in diesem Abschnitt der Zusammenhang zwischen der dielektrischen Funktion $\tilde{\varepsilon}$ und den Festkörpereigenschaften dargestellt werden. Aufgrund der geringen Anregungsintensität wird im Folgenden nur die lineare Wechselwirkung zwischen elektrischem Feld und Materie betrachtet.

In einem makroskopischen Bild sind die elektrische Feldstärke \mathbf{E} und die dielektrische Polarisation \mathbf{P} über $\tilde{\varepsilon}$ verknüpft:

$$\mathbf{P} = (\tilde{\varepsilon} - 1)\varepsilon_0\mathbf{E} \quad (4.18)$$

ε_0 steht hier für die Dielektrizitätskonstante des Vakuums. Im Allgemeinen ist $\tilde{\varepsilon}$ ein Tensor, der jedoch für kubische und amorphe Festkörper zu einem Skalar entartet ist. Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion sind über die Kramers-Kronig-Relationen verknüpft [123]:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi}P \int_0^\infty \frac{\xi \varepsilon_2(\xi)}{\xi^2 - \omega^2} d\xi \quad (4.19)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi}P \int_0^\infty \frac{\varepsilon_1(\xi) - 1}{\xi^2 - \omega^2} d\xi \quad (4.20)$$

P gibt hierbei den Hauptwert der Integrale an. Diese beiden Relationen zeigen, dass Dispersion und Dissipation des Lichtes eng zusammenhängen. Außerdem kann durch Kenntnis der spektralen Abhängigkeit einer Größe die andere berechnet werden.

Mikroskopisch gesehen beruht die dielektrische Polarisation in kovalenten Festkörpern, wie zum Beispiel Silizium, auf der Verschiebungspolarisation. Diese kann folgendermaßen beschrieben werden: Die Ladungsträger q eines Festkörpers sind in erster Näherung elastisch gebunden und ein äußeres elektrisches Feld \mathbf{E} übt eine Kraft \mathbf{F} auf die Ladungsträger aus, wodurch diese eine Auslenkung $\mathbf{x} = -\mathbf{F}/k = -q/k\mathbf{E}$ um die Ruhelage erfahren. k steht hierbei für die Kopplungskonstante. Infolge der Auslenkung wird ein elektrisches Dipolmoment \mathbf{p}_{ind} induziert:

$$\mathbf{p}_{ind} = -q\mathbf{x} = \frac{q^2}{k}\mathbf{E} = \alpha\mathbf{E} \quad (4.21)$$

Der Proportionalitätsfaktor $\alpha = q^2/k$ wird als Polarisierbarkeit bezeichnet und ist für jeden Festkörper charakteristisch. Die Clausius-Mossotti-Beziehung verknüpft die

makroskopische Größe $\tilde{\varepsilon}$ mit der mikroskopischen Polarisierbarkeit α über die Teilchendichte n [124]:

$$\varepsilon_0 \frac{\tilde{\varepsilon} - 1}{\tilde{\varepsilon} + 2} = \frac{1}{3} n\alpha \quad (4.22)$$

4.4 Modellierung der ellipsometrischen Daten

Aus der Interpretation der pseudo-dielektrischen Funktionen $\langle \varepsilon_1 \rangle$ und $\langle \varepsilon_2 \rangle$ können Informationen über die Mikrostruktur der Probe und über das Schichtwachstum gewonnen werden. Die Modellierung der ellipsometrischen Daten wurde mit der Software der Firma Jobin Yvon durchgeführt, und die hierbei verwendeten Modelle werden in den folgenden Abschnitten erläutert.

4.4.1 Die optischen Eigenschaften einer heterogenen Schicht

Die optischen Eigenschaften einer heterogenen Schicht können aus den Dielektrizitätskonstanten ihrer homogenen Bestandteile mit Hilfe verschiedener Effektiv-Medium-Näherungen (EMA)¹ berechnet werden. Diese unterscheiden sich in der angenommenen Mikrogeometrie der einzelnen Phasen. Eine ausführliche Darstellung dieser Theorien findet sich zum Beispiel in [125].

Das einfachste Modell einer heterogenen Schicht, die Lorentz-Lorenz-EMA, summiert die mikroskopischen Beiträge der einzelnen Phasen, das heißt die jeweiligen Polarisierbarkeiten gewichtet mit den Teilchendichten, so dass sich aus Gl. (4.22) die folgende effektive dielektrische Funktion $\tilde{\varepsilon}_{eff}$ ergibt:

$$\frac{\tilde{\varepsilon}_{eff} - 1}{\tilde{\varepsilon}_{eff} + 2} = f_1 \frac{\tilde{\varepsilon}_1 - 1}{\tilde{\varepsilon}_1 + 2} + f_2 \frac{\tilde{\varepsilon}_2 - 1}{\tilde{\varepsilon}_2 + 2} + \dots \quad (4.23)$$

Hierbei bedeuten f_i die Volumenanteile und $\tilde{\varepsilon}_i$ die dielektrischen Funktionen der einzelnen Bestandteile.

Während die Lorentz-Lorenz-EMA für eine atomare Mischung der einzelnen Phasen gilt, beschreibt die in dieser Arbeit verwendete Näherung nach Bruggeman [126] das Zusammenwirken der dielektrischen Funktion von Phasen, die in größerer Form vorliegen. Die Bruggemann-EMA setzt das effektive Medium gleich dem umgebenden und ist somit selbstkonsistent, damit wird:

$$0 = f_1 \frac{\tilde{\varepsilon}_1 - \tilde{\varepsilon}_{eff}}{\tilde{\varepsilon}_1 + 2 \tilde{\varepsilon}_{eff}} + f_2 \frac{\tilde{\varepsilon}_2 - \tilde{\varepsilon}_{eff}}{\tilde{\varepsilon}_2 + 2 \tilde{\varepsilon}_{eff}} + \dots \quad (4.24)$$

Dieses Modell beinhaltet einen charakteristischen Parameter, den Abschirmfaktor q , der von der geometrischen Form der Schichtbestandteile abhängt. Da diese bei den

¹EMA steht für effective medium approximation.

hier untersuchten Schichten jedoch nicht bekannt ist, wurde bei der spektroskopischen Modellierung in Abschnitt 5.2.1 eine räumlich isotrope Verteilung ($q = 2$) angenommen. Weiterhin wurden nur die Phasen a-Si:H, a-Ge:H, c-Si, c-Ge und Vakuum (Voids) berücksichtigt und durch Verwendung der dielektrischen Funktionen dieser Komponenten, in Form von Referenzdaten [29,30], wurden die jeweiligen Volumenanteile bestimmt. Da die Referenzdaten bei Raumtemperatur aufgenommen wurden, ist es notwendig die spektroskopische Ellipsometrie bei derselben Temperatur durchzuführen. Die Oberflächenrauheit einer Schicht stellt einen Spezialfall einer heterogenen Schicht dar. Für amorphes Silizium liefert ein Verhältnis von 50% a-Si:H und 50% Voids die beste Anpassung an experimentell gemessene Spektren sowie eine gute Übereinstimmung mit davon unabhängig gemessenen Rauheiten [122,127,128].

4.4.2 Mehrschichtsysteme

Besteht die Probe aus mehreren Schichten (siehe Abb. 4.3), die auch heterogen sein können, so müssen die gemessenen Ellipsometriedaten durch eine Mehrschichtsimulation analysiert werden. Die hierfür notwendige Berechnung von Vielfach-Reflexionen und -Transmissionen an den Grenzflächen wird mit einer Matrixmethode durchgeführt [129,130].

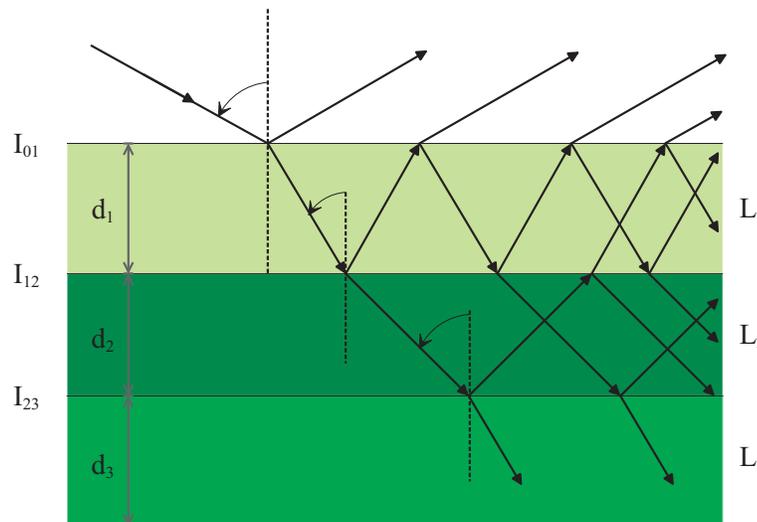


Abb. 4.3: Schematische Darstellung der Vielfach-Reflexionen und -Transmissionen an einem Mehrschichtsystem

Bei der nachfolgenden Erläuterung der Matrixmethode wird senkrecht und parallel zur Einfallsebene polarisiertes Licht getrennt betrachtet. Einer Grenzfläche zwischen der m -ten und $(m + 1)$ -ten Schicht kann eine Grenzflächenmatrix $I_{m,m+1}$ zugeordnet werden [129]:

$$I_{m,m+1} = \frac{1}{t_{m,m+1}} \begin{bmatrix} 1 & r_{m,m+1} \\ r_{m,m+1} & 1 \end{bmatrix} \quad (4.25)$$

Die Größen $t_{m,m+1}$ und $r_{m,m+1}$ sind die komplexen Reflexions- und Transmissionskoeffizienten an der Grenzfläche und können aus den Fresnel'schen Formeln (Gln. (4.2) und (4.3)) bestimmt werden. Durchläuft Licht der Wellenlänge λ eine Schicht m , so ändert sich im Allgemeinen Betrag und Phase der Welle. Dieses Verhalten kann ebenfalls durch eine Matrix, die Schichtmatrix L_m , beschrieben werden [129]:

$$L_m = \begin{bmatrix} e^{i\beta_m} & 0 \\ 0 & e^{-i\beta_m} \end{bmatrix} \quad (4.26)$$

mit der komplexen Größe

$$\beta_m = \frac{2\pi d_m \tilde{n}_m}{\lambda} \cos \phi_m \quad (4.27)$$

Die Feldstärke der vorwärts- (E^+) und rückwärtslaufenden (E^-) elektromagnetischen Welle in einem Mehrschichtsystem mit n Schichten und einem Substrat wird vollständig durch die Multiplikation aller Grenzflächen- und Schichtmatrizen beschrieben [129]:

$$\begin{pmatrix} E^+ \\ E^- \end{pmatrix} = I_{0,1} L_1 I_{1,2} \dots L_n I_{n,sub} \begin{pmatrix} E_0^+ \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} S^{11} & S^{12} \\ S^{21} & S^{22} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} E_0^+ \\ 0 \end{pmatrix} \quad (4.28)$$

E_0^+ steht für die Feldstärke der einfallenden elektromagnetischen Welle. Die Quotientenbildung von vorwärts- zu rückwärtslaufender Welle, für parallel und senkrecht zur Einfallsebene polarisiertes Licht, ergibt das komplexe Reflexionsverhältnis ρ des Systems [129]:

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \frac{S_p^{21} S_s^{11}}{S_p^{11} S_s^{21}} \quad (4.29)$$

Unter Verwendung von Gl. (4.1) können die ellipsometrischen Winkel berechnet werden.

4.5 Experimenteller Aufbau des phasenmodulierten Ellipsometers

Die ellipsometrischen Untersuchungen wurden an einem spektroskopischen phasenmodulierten Ellipsometer (UVISELTM) der Firma Jobin Yvon [131] durchgeführt. Im Verlauf dieser Arbeit wurde das Ellipsometer an die i-Kammer der neu aufgebauten Mehrkammeranlage (siehe Abschnitt 3.1) angekoppelt. Der schematische Aufbau ist in Abb. 4.4 dargestellt. Die einzelnen Komponenten sind ausführlich in der Dissertation von U. Schmidt [120] beschrieben. Daher werden im folgenden Abschnitt nur die wesentlichen Prinzipien des Messaufbaus erläutert.

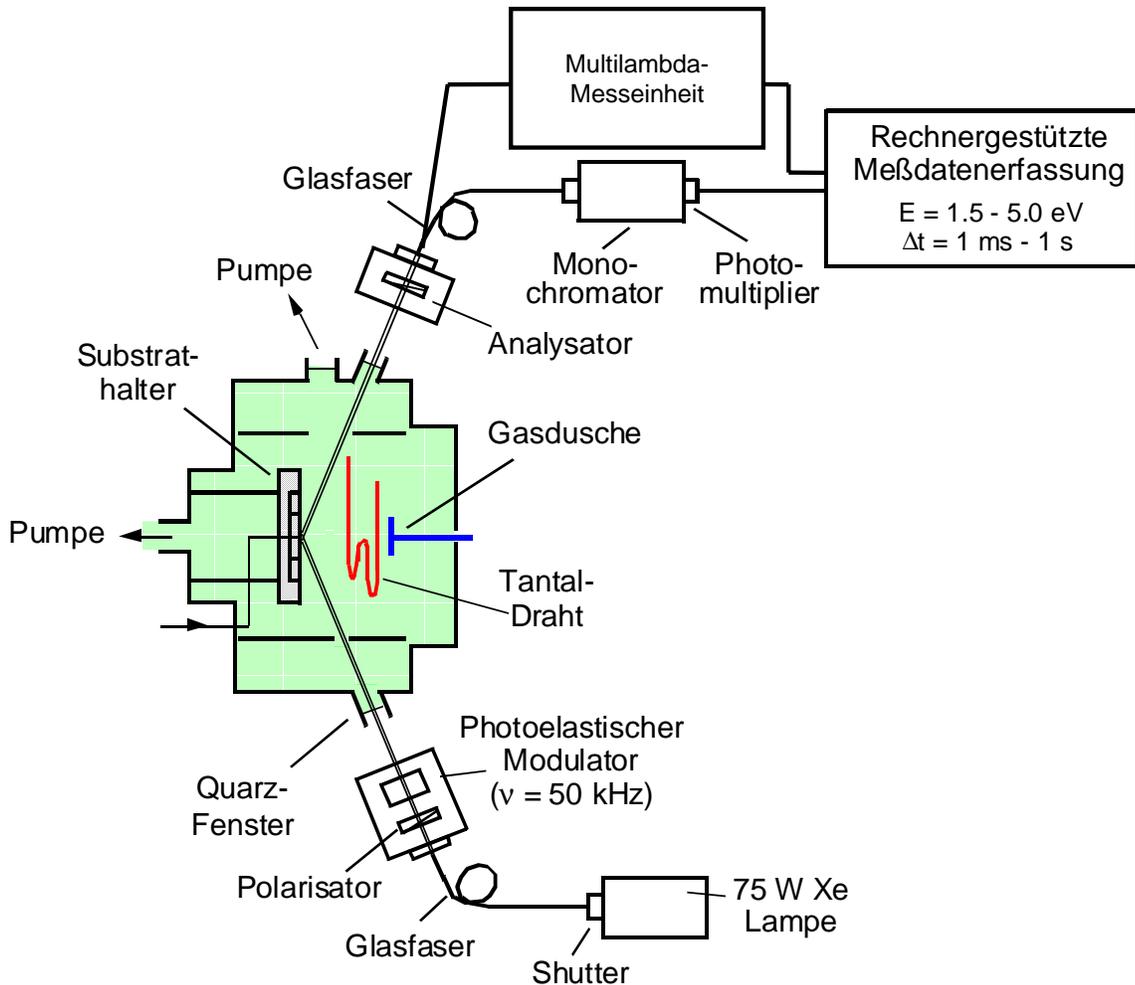


Abb. 4.4: Schematischer Aufbau des verwendeten phasenmodulierten Ellipsometers nach Schmidt [120]

Es wurde eine 75 Watt Xenon-Bogenlampe mit stabilisiertem Netzteil verwendet, wobei die verwendete Software Messungen im Energiebereich von 1.5 bis 5.0 eV mit einer Zeitauflösung von 1-1000 ms erlaubt. Vor jeder Messung wird durch Schließen des eingebauten Shuttters eine Subtraktion des Hintergrundsignals (Hot-wire Emission, Streulicht im Monochromator, elektronisches Rauschen) durchgeführt. Das Licht der Xenon-Lampe wird über eine Glasfaser und eine Fokussieroptik in den Glan-Thompson-Polarisator eingekoppelt und linear polarisiert. Die Fokussieroptik ist an der Polarisator-/Modulatoreinheit angebracht und dient zur Fokussierung des Lichts auf die Probe. Anschließend wird im photoelastischen Modulator eine piezoelektrisch induzierte periodische Phasenverschiebung (50 kHz) zwischen senkrecht und parallel zur Einfallsebene polarisiertem Licht erzeugt. Aufgrund der temperaturabhängigen Doppelbrechung des Modulators wird dieser auf einer Temperatur von 30 ± 0.1 °C gehalten.

Die Polarisator-/Modulatoreinheit ist fest mit der Depositionskammer verbunden, und über ein Quarzfenster wird der Lichteintritt in die Depositionskammer ermöglicht. Da die spannungsbedingte Doppelbrechung des Fensters eine Veränderung der Polarisation verursacht und das Signal verfälschen würde, muss auf einen weitgehend spannungsfreien Einbau geachtet werden. Daher werden spezielle Vitondichtungen und möglichst spannungsfreie Quarzfenster verwendet. Der Eintrittswinkel liegt nahe dem Brewster-Winkel von Silizium und beträgt circa 70° bezüglich der Probenormalen. Dadurch wird eine möglichst große Änderung des Polarisationszustandes bei der Reflexion an der Probe erreicht. Über ein zweites Quarzfenster tritt das reflektierte Licht aus und durchläuft den Glan-Thompson-Analysator. Mittels einer Fokussieroptik, die direkt am Analysatorkopf angebracht ist, wird das Licht in eine Glasfaser und anschließend in den Monochromator eingekoppelt, der eine spektrale Auflösung von 0.5 nm besitzt. Am Austrittspalt befindet sich ein Photomultiplier zur Messung der Lichtintensität. Statt der Lichteinkopplung in den Monochromator ist es auch möglich das reflektierte Signal in eine spektroskopische Parallelmessvorrichtung (Multilambda-Messeinheit) zu führen. Damit kann ein Spektrum (1.5 - 4.5 eV), bestehend aus 24 Messpunkten verschiedener Wellenlänge mit einer maximalen Zeitauflösung von 24 ms aufgenommen werden. Diese Art der Messung wird als Multichannel-Ellipsometrie bezeichnet und ist eine Kombination von kinetischer und spektroskopischer Ellipsometrie. Die Ansteuerung der verschiedenen Komponenten, die Datenaufnahme, die anschließende Fouriertransformation und die Datenübertragung auf einen externen Rechner erfolgt durch eine spezielle Steuer- und Prozesseinheit.

Kapitel 5

Mikrostruktur und Wachstum der hergestellten Schichten

Nachdem in den letzten Kapiteln die theoretischen Grundlagen und die angewandten experimentellen Methoden erläutert wurden, wird in den folgenden Abschnitten auf die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen eingegangen. Zu Beginn dieses Kapitels werden die Messungen an TCO-Schichten erläutert, bevor dann auf das Hot-wire Wachstum von Silizium und Germanium eingegangen wird.

5.1 Untersuchungen zu den TCO-Schichten

Wie bereits erwähnt, wurden im Hinblick auf Anwendungen als transparentes leitfähiges Oxid (TCO) in Si-Solarzellen zinndotiertes Indiumoxid (ITO) und aluminiumdotiertes Zinkoxid (ZnO) untersucht. Die TCO-Schichten wurden mit Hilfe des DC-Magnetronsputterns abgeschieden. Dieses Verfahren und die Optimierung der Schichteigenschaften sind in der Diplomarbeit von C. Ochotzki [15] ausführlich dargestellt. Obwohl beide Materialien vergleichbare Eigenschaften bezüglich optischer Transmission und elektrischer Leitfähigkeit aufweisen, konnten bei Verwendung von ZnO keine Solarzellen mit hohen Wirkungsgraden hergestellt werden. Abbildung 5.1 zeigt den typischen Verlauf einer Hellkennlinie mit ZnO-Deckschicht.

Bei der Verwendung von ZnO in Solarzellen ist ein „S“-förmiger Verlauf der Hellkennlinie zu beobachten. Im Gegensatz zum RF-Sputtern [132] führen selbst sanfte Prozessparameter zu Beginn der ZnO-Abscheidung zu keiner wesentlichen Verbesserung des Wirkungsgrades ($\eta < 6\%$). Der „S“-förmige Verlauf der Hellkennlinie wurde auch von Kolter [57], allerdings mit geringerer Ausprägung, beobachtet. Er begründet dieses Verhalten mit einem Ladungsträgerstau, der durch eine Potenzialbarriere zwischen Emitter und Basis entsteht und zu einer starken Spannungsabhängigkeit des Photostroms führt. Da die Verwendung von ITO als Antireflexionsschicht keinen „S“-förmigen Verlauf der Hellkennlinie bedingt, ist zu schließen, dass diese Annahme im hier vorliegenden Fall nicht gültig ist. Untersuchungen von Sieber et al. [133] haben

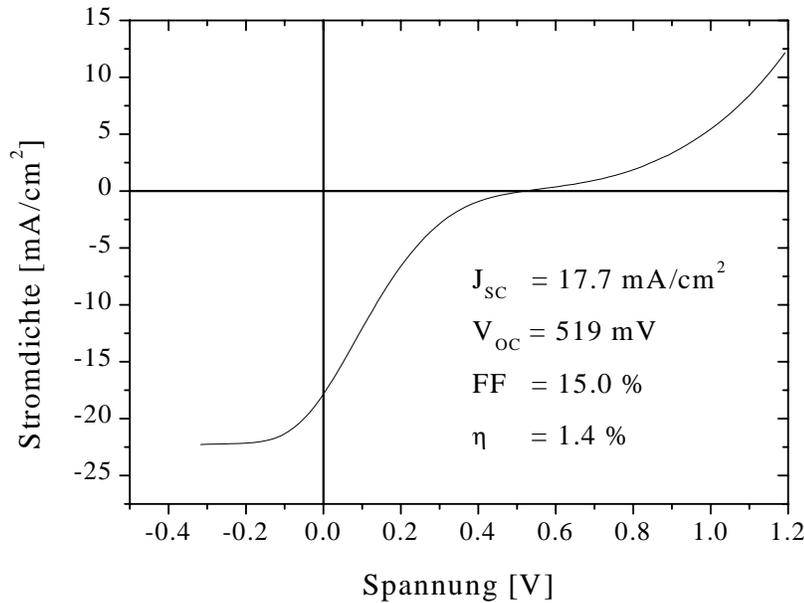


Abb. 5.1: *Hellkennlinie einer (n)a-Si:H/(p)c-Si-Heterosolarzelle mit ZnO-Deckschicht*

ergeben, dass es zur Ausbildung einer SiO-Potenzialbarriere an der Grenzfläche a-Si:H/ZnO [133] kommen kann. Diese Barriere kann ebenfalls einen Ladungsträgerstau und eine Spannungsabhängigkeit des Photostroms bewirken. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wurde deshalb ausschließlich ITO als transparentes leitfähiges Oxid verwendet.

Die elektrischen Eigenschaften von ITO wurden mittels Vierspitzenmessung untersucht. Die elektrische Leitfähigkeit hängt von der Schichtdicke ab und nimmt mit steigender Substrattemperatur zu. Letzteres ist von besonderer Bedeutung, da bei der Herstellung von Silizium-Solarzellen die ITO-Antireflexionsschichten bei Substrattemperaturen deponiert werden müssen, die unterhalb von T_{sub} bei der Herstellung der Emitterschichten liegt. Dadurch wird vermieden, dass die Eigenschaften des Emitters verändert werden. Der Si-Emitter wurde meist bei $T_{sub} = 200 \text{ °C}$ abgeschieden und bei $T_{sub} = 180 \text{ °C}$ konnte für ITO ein spezifischer elektrischer Widerstand von $1.6 \cdot 10^{-3} \text{ } \Omega\text{cm}$ bei gleichzeitig hoher Transmission erreicht werden. Berechnungen zeigen, dass der Serienwiderstand der ITO-Schicht (und des Frontkontakts) ausreichend klein ist, damit dieser einen vernachlässigbaren Einfluss auf den Wirkungsgrad hat.

Die Mikrostruktur der ITO-Schichten wurde mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) untersucht. Abbildung 5.2 zeigt die TEM-Querschnittsaufnahme einer circa 80 nm dicken ITO-Schicht, die bei einer Substrattemperatur von 250 °C auf kristallinem Silizium abgeschieden wurde. Deutlich ist zu erkennen, dass es sich um eine nanokristalline Schicht mit faserförmigen Kristalliten handelt. Nach dem Strukturzonen-Modell von Thornton [134] gehört dieses Wachstum der Zone I an, und liegt auch bei tieferen Substrattemperaturen vor. Die Kristallite erstrecken sich über die gesamte Schichtdicke und ihre Breite beträgt ungefähr 20 nm.

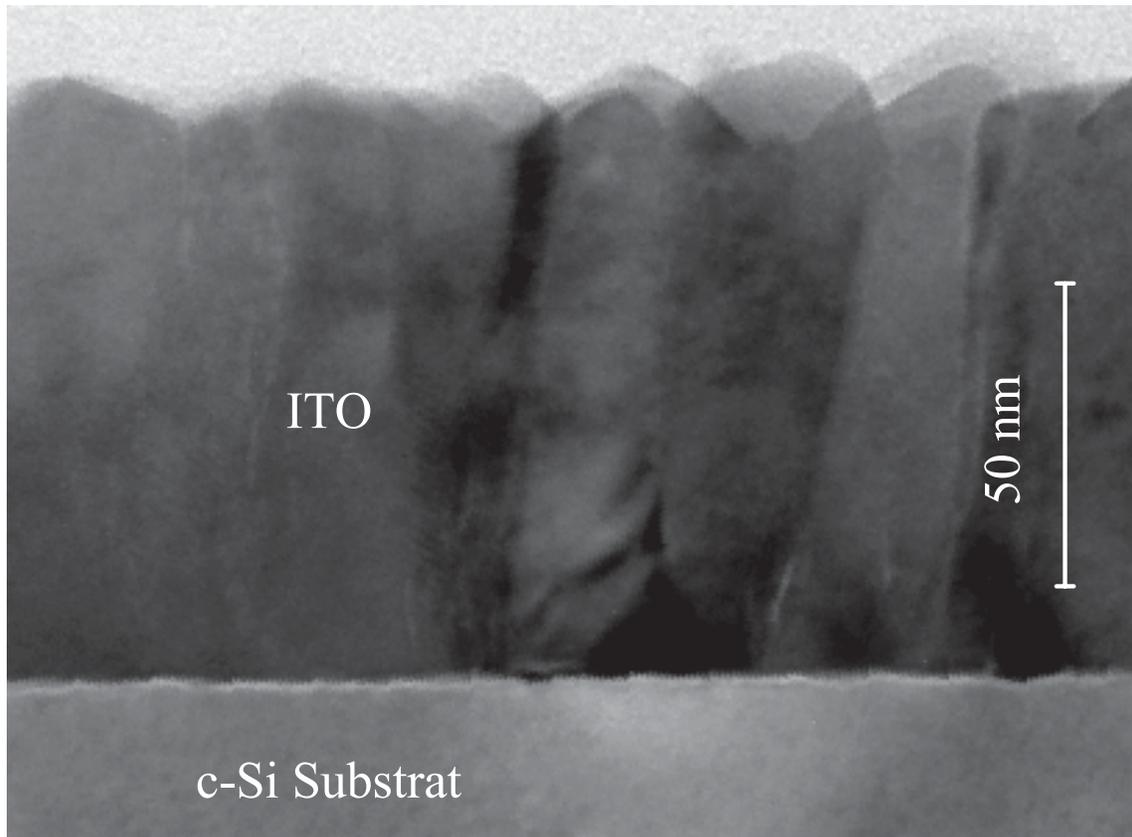


Abb. 5.2: TEM-Querschnittsaufnahme an ITO, welches mittels DC-Magnetronsputtern auf kristallinem Silizium hergestellt wurde ($T_{sub} = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 15\text{ W}$, $F_{ges} = 10\text{ sccm}$, $O_2/Ar = 0.1\%$, $p = 1.5\text{ Pa}$)

Mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie (REM) konnte nachgewiesen werden, dass die Morphologie der ITO-Schichten von der Substrattemperatur abhängt [15]. Nach dem Modell von Thornton [134] kann die Art des Schichtwachstums in vier Strukturzonen eingeteilt werden. Für kleine T_{sub} wird ein Wachstum der Zone I (loses Stängelwachstum) beobachtet. Ab einer bestimmten Substrattemperatur geht das Wachstum in die Struktur der Zone II (Kornwachstum) über. Der Übergangsbereich zwischen Zone I und II wird als Zone T bezeichnet. Dieser Strukturzonenwechsel vollzieht sich auf Glas-Substraten zwischen 250 und 275 °C und auf oxidierten c-Si-Substraten zwischen 100 und 150 °C ($P = 15\text{ W}$, $F = 10\text{ sccm}$, $O_2/Ar = 0.1\%$, $p = 1.5\text{ Pa}$). Da die ITO-Schicht in Abb. 5.2 der Zone I angehört, findet der Strukturzonenwechsel auf HF-geätzten c-Si-Substraten erst bei Temperaturen über 250 °C statt. Das Wachstum der Strukturzone III (hohe Dichte, glatte Oberfläche) wurde in dem untersuchten Temperaturbereich auf keinem der Substrate beobachtet.

Mittels Röntgenbeugung („x-ray diffraction“: XRD) wurde weiter untersucht, ob sich mit der Strukturzone die Kristallorientierung der ITO-Schichten ändert. Abbildung 5.3 zeigt XRD-Messungen, die nach der Bragg-Brentano-Methode [109], auch $\Theta/2\Theta$ -Methode genannt, durchgeführt wurden.

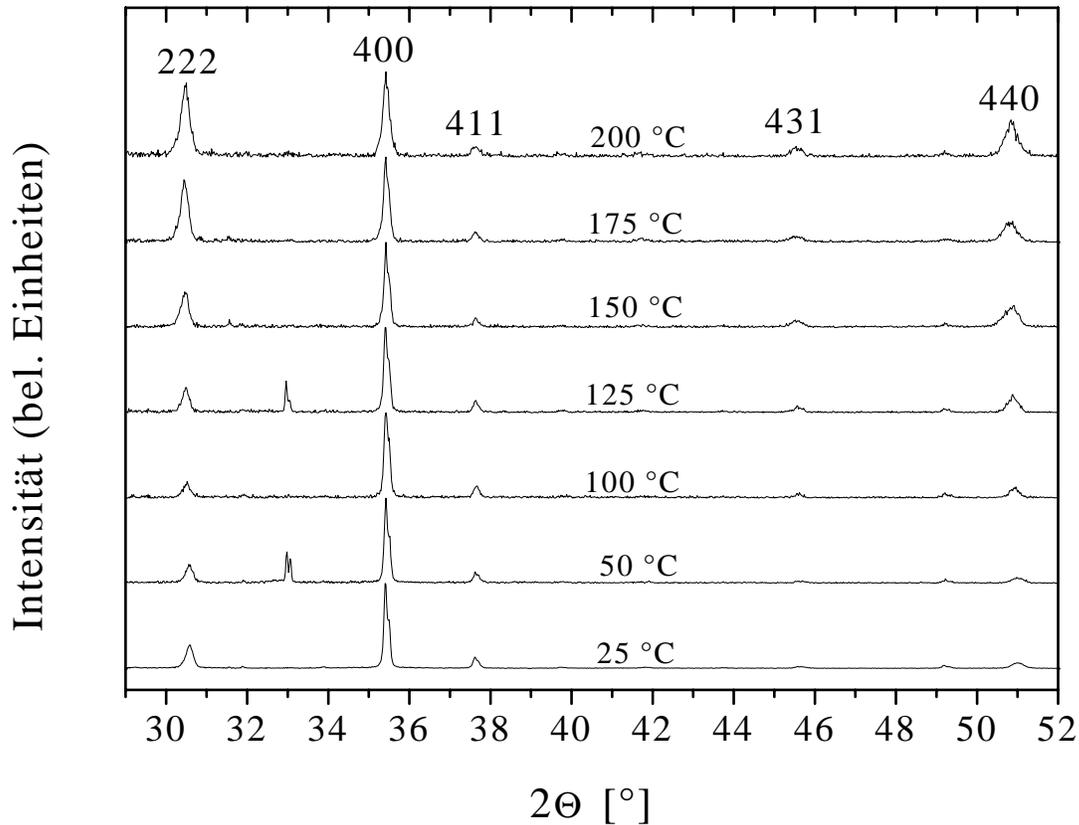


Abb. 5.3: *Beugungsdiagramme aus XRD-Messungen an ITO-Schichten auf Si-Substraten in Abhängigkeit von der Substrattemperatur*

Ein Vergleich zwischen den ITO-Schichten und einer In_2O_3 -Pulverprobe zeigt, dass beide dieselbe Gitterkonstanten besitzen. Dies lässt vermuten, dass Zinn auf Indiumplätzen eingebaut wird und als Donator wirksam ist. Weiterhin ist zu erkennen, dass mit zunehmender Substrattemperatur die Intensitäten der (222)-, (431)-, und (440)-Linien im Vergleich zur (400)-Linie ansteigen. Folglich wird die (100)-Textur reduziert, wobei jedoch keine sprunghafte Änderung aufgrund des stattfindenden Strukturzonenswechsels zu beobachten ist.

Die optischen Eigenschaften von ITO hängen stark von den elektrischen Eigenschaften ab. Beide ändern sich mit den Depositionsparametern, und somit kann ITO keine allgemeingültige dielektrische Funktion zugeordnet werden [135]. Eine Modellierung der ellipsometrischen Daten kann daher nicht anhand von Referenzdaten sondern nur mit Hilfe von Modellfunktionen vorgenommen werden. In Abb. 5.4 sind die Ergebnisse der spektroskopischen Ellipsometrie von ITO-Schichten auf c-Si-Substraten dargestellt.

Deutlich ist zu erkennen, dass mit zunehmender Substrattemperatur die Interferenzen von $\langle \varepsilon_2 \rangle$ weiter in den höherenergetischen Bereich hineinreichen. Diese Interferenzen werden durch Vielfachreflexionen an den Luft/ITO- und ITO/c-Si-Grenzflächen verursacht, und ihre Reichweite wird durch die energetische Lage der optischen Bandlücke

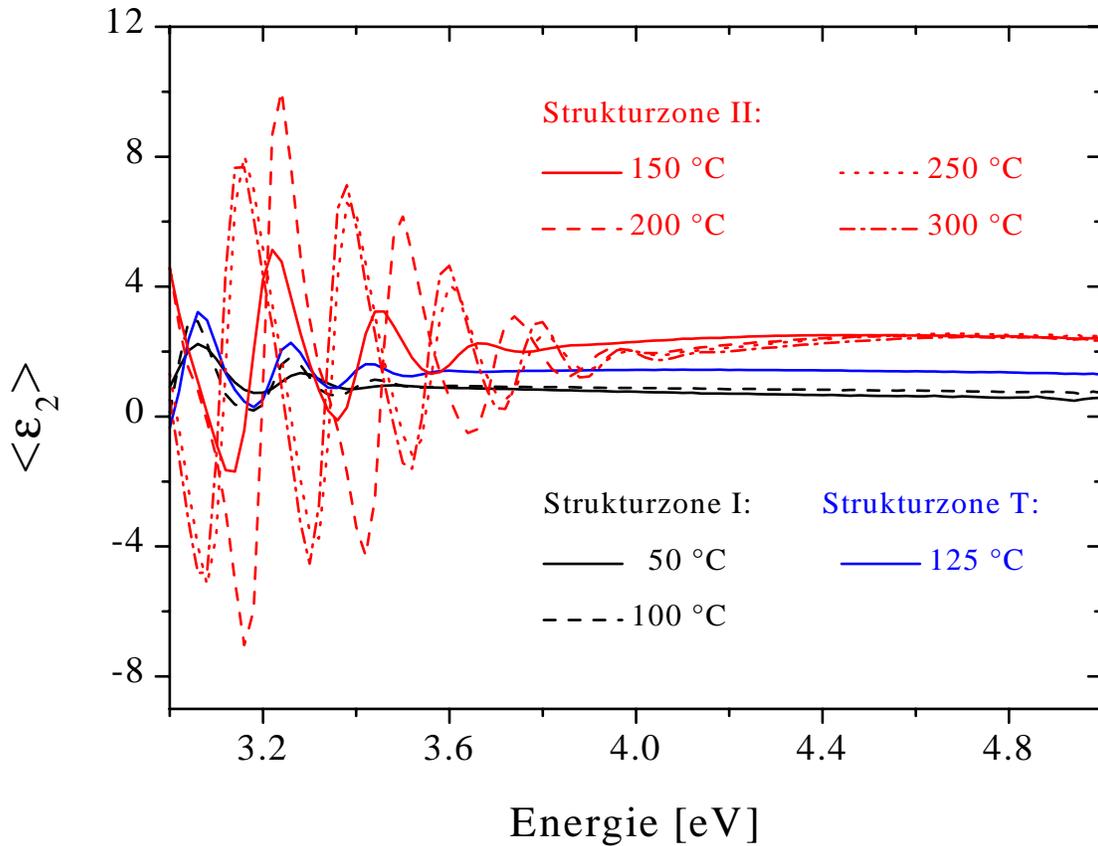


Abb. 5.4: Spektroskopische Ellipsometrie ($\langle \epsilon_2 \rangle$) von ITO auf polierten *c*-Si-Substraten in Abhängigkeit von der Substrattemperatur

bestimmt. Aufgrund des Burstein-Moss-Effekts schiebt die optische Bandlücke mit zunehmender Leitfähigkeit (zunehmender Substrattemperatur) zu größeren Energien [136]. Die ellipsometrischen Messungen bestätigen somit indirekt, dass die Leitfähigkeit der ITO-Schichten mit der Temperatur zunimmt [15]. Weiterhin ist zu erkennen, dass die ITO-Schichten der Strukturzone I für große Energien einen $\langle \epsilon_2 \rangle$ -Wert von circa 0.7 besitzen, wohingegen $\langle \epsilon_2 \rangle$ für ITO der Zone II etwa 2.5 beträgt. Der Grund hierfür kann eine höhere Dichte und/oder eine geringere Oberflächenrauheit der Zone II-Schichten sein. Die mit dem Strukturzonenwechsel gleichzeitig stattfindende Änderung in der Kristallorientierung kann $\langle \epsilon_2 \rangle$ nicht beeinflussen, da ITO eine kubische Kristallstruktur mit optisch isotropen Eigenschaften besitzt. Um zu klären welche Parameter für den Unterschied in $\langle \epsilon_2 \rangle$ verantwortlich sind, wurden AFM-Messungen an den Proben durchgeführt. Diese zeigen, dass beim Strukturzonenwechsel I \rightarrow II die Oberflächenrauheit von 110 Å auf 190 Å zunimmt (siehe auch [15,137]). Daher kann auf eine höhere spezifische Dichte der Zone II-Schichten geschlossen werden, womit das Strukturzonen-Modell von Thornton bestätigt wird [134]. Die ellipsometrischen Daten können mit Hilfe des so genannten absorbierenden Cauchy-Modells beschrieben werden [131]. Nach diesem Modell ergeben sich folgende Gleichungen für

den Brechungsindex n und den Extinktionskoeffizienten κ in Abhängigkeit von der Wellenlänge (λ in nm):

$$n = A + \frac{B \cdot 10^4}{\lambda^2} + \frac{C \cdot 10^9}{\lambda^4} \quad (5.1)$$

$$\kappa = D \cdot 10^{-5} + \frac{E \cdot 10^4}{\lambda^2} + \frac{F \cdot 10^9}{\lambda^4} \quad (5.2)$$

Die Fitparameter $A - F$ dienen zum Anpassen an die spektroskopischen Ellipsometriemessungen. Desweiteren können die Oberflächenrauheit und die Schichtdicke angepasst werden. Abbildung 5.5 zeigt exemplarisch die spektroskopische Ellipsometriemessung der auf poliertem c-Si abgeschiedenen ITO-Schicht mit $T_{sub} = 200 \text{ }^\circ\text{C}$ und die Modellierung nach dem absorbierenden Cauchy-Modell. Die Simulation ergibt eine Oberflächenrauheit von circa 150 \AA . Weiterhin ergibt sich eine Schichtdicke von etwa 800 nm , die durch Profilometer-Messungen bestätigt wurde.

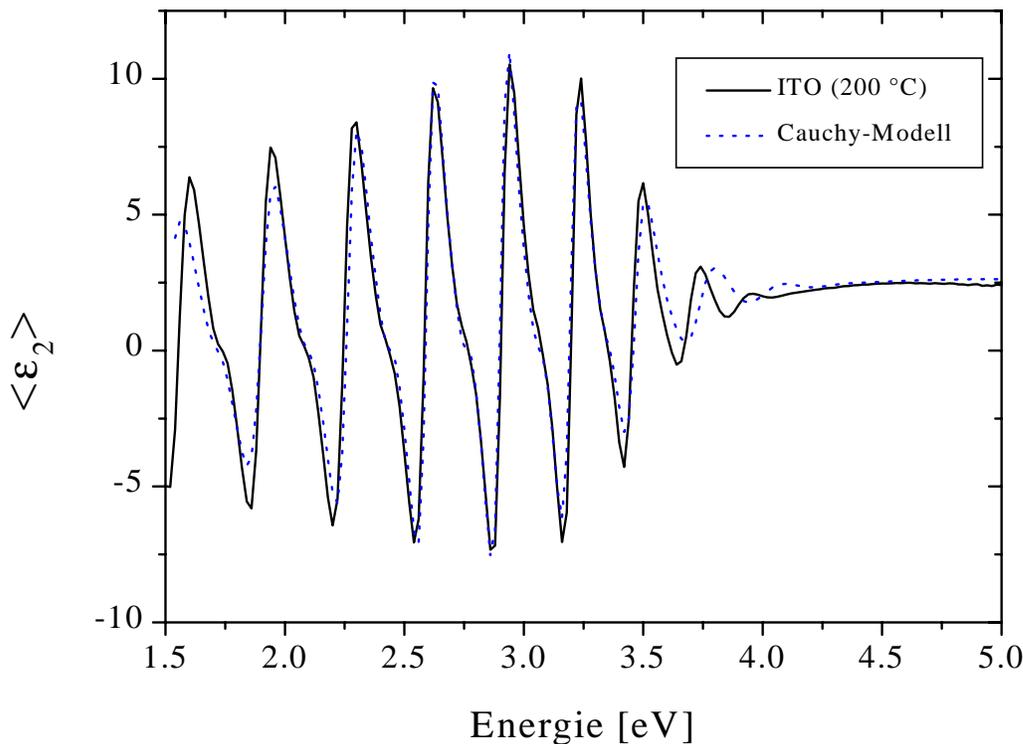


Abb. 5.5: $\langle \epsilon_2 \rangle$ von ITO auf poliertem c-Si ($T_{sub} = 200 \text{ }^\circ\text{C}$) und Modellierung nach dem absorbierenden Cauchy-Modell ($A = 1.69$, $B = 18.2$, $C = -11.6$, $D = 1865$, $E = -0.78$, $F = 2.80$) [131]

Mit Hilfe der in Abb. 5.5 aufgelisteten Parameter und den Gln. (5.1)-(5.2) kann der Brechungsindex und der Extinktionskoeffizient von ITO ($T_{sub} = 200 \text{ }^\circ\text{C}$) berechnet werden (siehe Abb. 5.6).

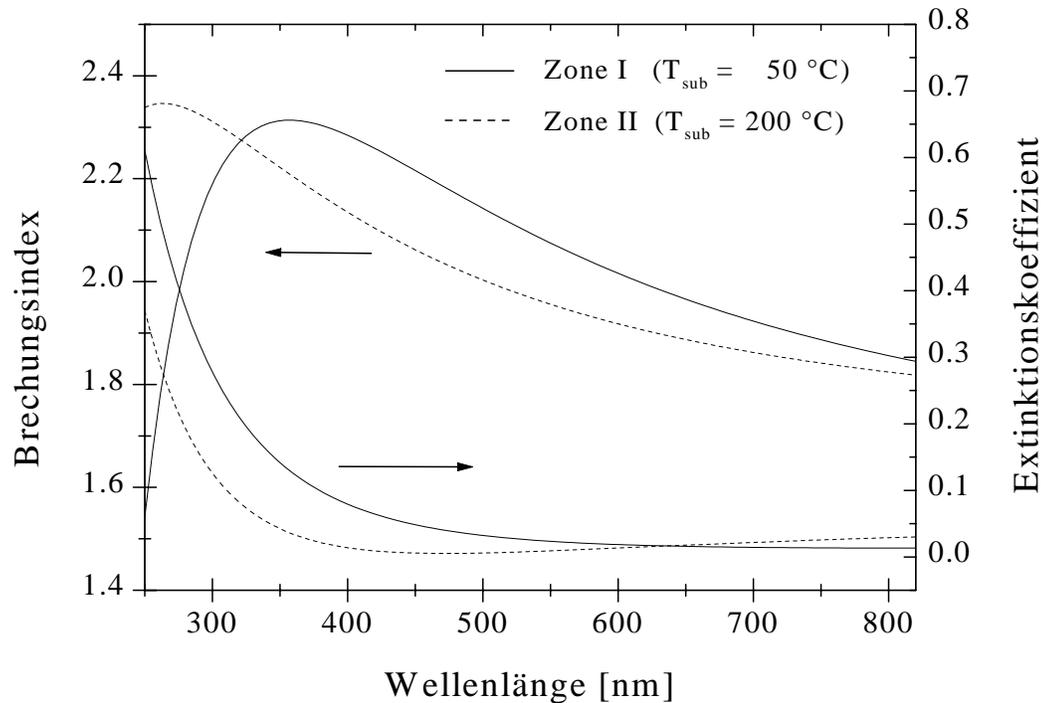


Abb. 5.6: Brechungsindex und Extinktionskoeffizient von ITO der Strukturzone II nach dem absorbierenden Cauchy-Modell

Mit Hilfe dieser Daten ist es möglich die Transmission und Reflexion von Mehrschichtsystemen, wie zum Beispiel einer Heterosolarzelle, zu bestimmen. So kann durch geeignete Schichtdickenwahl die Antireflexionsbedingung eingestellt werden. Denn wird die Dicke der ITO-Schicht so ausgelegt, dass der optische Weg gleich einem Viertel der Lichtwellenlänge ist, so wird das reflektierte Licht dieser Wellenlänge aufgrund der destruktiven Interferenz vollständig ausgelöscht. Bei einer Wellenlänge von 600 nm ergibt sich für Si-Solarzellen nach Goetzberger et al. [17] die geringste Gesamtreflexion bei Bestrahlung unter AM1.5. Da der Brechungsindex von ITO-Schichten mit hoher elektrischer Leitfähigkeit bei einer Wellenlänge von 600 nm ungefähr $n = 1.9$ beträgt [138] (siehe auch Abb. 5.6), muss die ITO-Schicht auf glatten Solarzellen eine Schichtdicke von circa 80 nm besitzen. Allerdings ist der Brechungsindex abhängig von der Leitfähigkeit der ITO-Schicht, so dass eine Feinoptimierung in der Solarzelle zur Erzielung maximaler Wirkungsgrade notwendig ist. Die Reflexion einer (n)a-Si:H/(p)c-Si Heterosolarzelle mit ITO-Antireflexionsschicht und von reinem Silizium sind in Abb. 5.7 dargestellt. Die mittlere Reflexion der Heterosolarzelle im Wellenlängenbereich zwischen 400 und 800 nm beträgt circa 8%, wohingegen sich für reines Silizium ungefähr 39% ergibt. Bei der Schichtdickenoptimierung auf texturierten Substraten muss zusätzlich berücksichtigt werden, dass das Licht an der Grenzfläche ITO/Luft gebrochen wird und sich da somit der optische Weg verlängert. Besitzt die Oberfläche eine pyramidale Struktur, wie in Abb. 3.6 dargestellt, so sollte die ITO-Schichtdicke ungefähr 76 nm betragen.

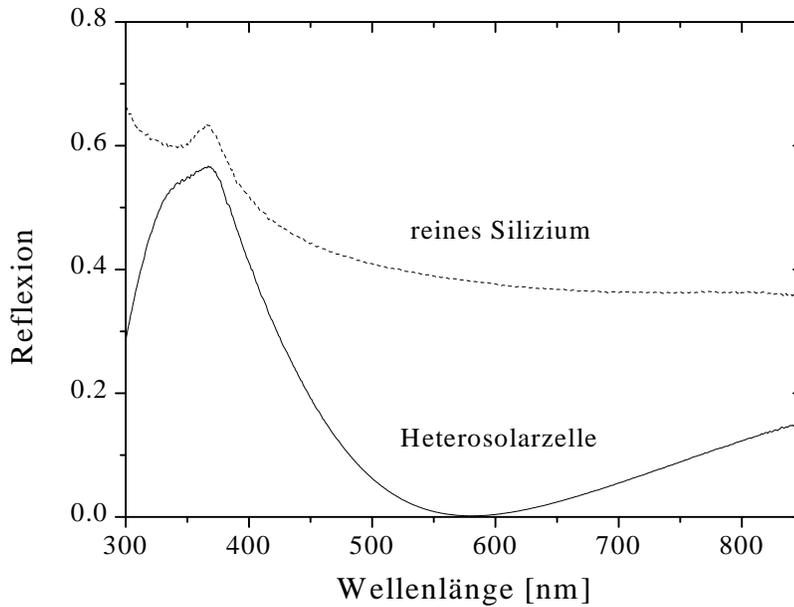


Abb. 5.7: Reflexion von reinem Silizium und einer $(n)a\text{-Si:H}/(p)c\text{-Si}$ Heterosolarzelle mit ITO-Antireflexionsschicht in Abhängigkeit von der Wellenlänge

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass ITO mit hoher Qualität und guter Reproduzierbarkeit als Antireflexionsschicht für Silizium-Solarzellen hergestellt werden kann. Damit ist eine Grundvoraussetzung zur systematischen Charakterisierung der Si-Solarzellen in Abhängigkeit von den Eigenschaften der Emitterschichten erfüllt.

5.2 Untersuchungen zum Hot-wire Wachstum von Silizium

In den folgenden Abschnitten werden die Untersuchungen zum Hot-wire Wachstum von Silizium dargestellt. Alle hier diskutierten Beschichtungen wurden ohne Verwendung von Dotiergasen auf HF-geätzten, polierten und (100)-orientierten Si-Wafern durchgeführt. Diese Substrate besitzen den Vorteil, dass ihre Oberflächenrauheit sehr gering ist und ihre optischen Eigenschaften bekannt sind. Desweiteren sind sehr rauhe Substrate oder texturierte Si-Wafer, die teilweise bei der Solarzellenherstellung verwendet wurden, für ellipsometrische Untersuchungen ungeeignet, da die Effektiv-Medium-Näherungen, die zur Modellierung der ellipsometrischen Daten verwendet wurden, ihre Gültigkeit bei Oberflächenrauheiten größer als 500 \AA verlieren [139]. Das Oxid der Si-Wafer wurde mit dem in Abschnitt 3.2 beschriebenen nasschemischen Verfahren entfernt, um ein möglichst gleiches Schichtwachstum wie bei der Emitterdeposition von Si-Solarzellen zu gewährleisten. Zu Beginn dieses Abschnitts wird auf die ellipsometrischen Messungen eingegangen. Anschließend werden die Ergebnisse der weiteren Untersuchungen diskutiert.

5.2.1 Ellipsometrische Untersuchungen zum Wachstum von Silizium

Die optischen Eigenschaften des Substrats, die als Startwert bei der ellipsometrischen Modellierung dienen, werden von mehreren Parametern beeinflusst. Daher wird im nächsten Abschnitt erst auf die optischen Eigenschaften des Substrats eingegangen, bevor dann die eigentlichen Wachstumsuntersuchungen diskutiert werden.

Die optischen Eigenschaften des Substrats

Die optischen Eigenschaften der als Substrat verwendeten polierten, (100)-orientierten und HF-geätzten Si-Wafer hängen von der Oberflächenrauheit, der Oxidbedeckung und der Substrattemperatur ab. Die Abb. 5.8 und 5.9 zeigen eine Simulation von $\langle \varepsilon_1 \rangle$ und $\langle \varepsilon_2 \rangle$ in Abhängigkeit von der Oberflächenrauheit und der Oxidbedeckung des kristallinen Siliziums.

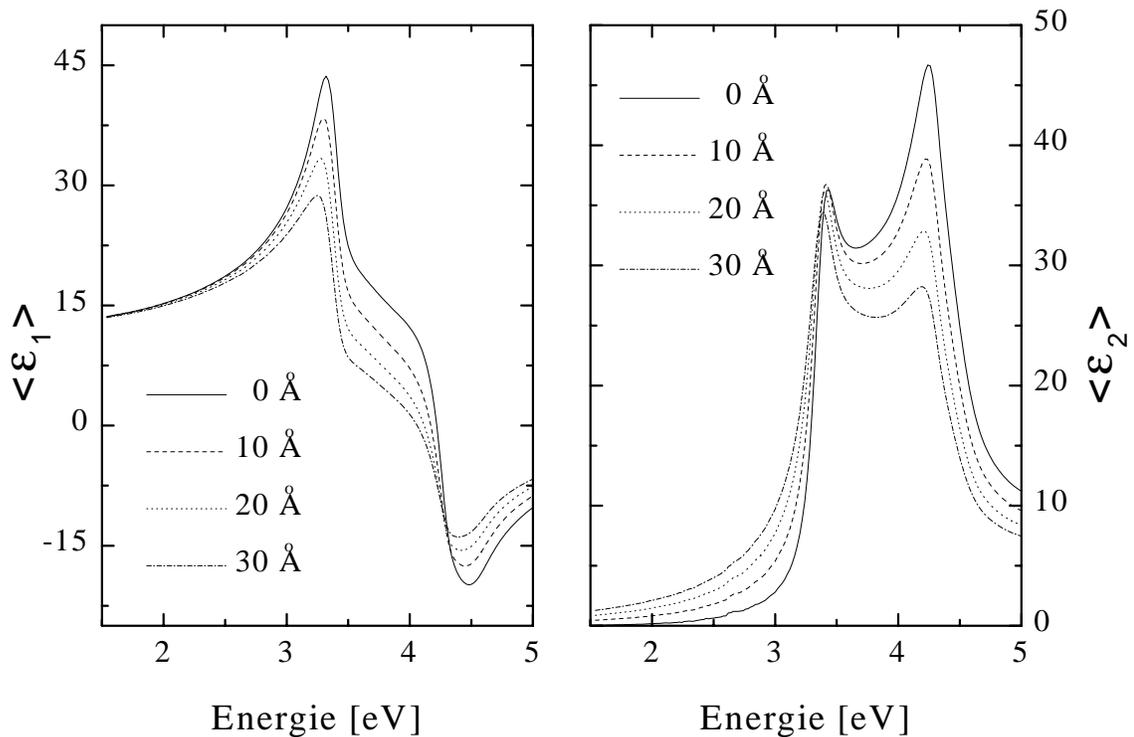


Abb. 5.8: Simulation von $\langle \varepsilon_1 \rangle$ und $\langle \varepsilon_2 \rangle$ in Abhängigkeit von der Oberflächenrauheit des kristallinen Siliziums

Der Verlauf von $\langle \varepsilon \rangle$ ist für beide Effekte ähnlich. Bei $\langle \varepsilon_2 \rangle$ wird eine starke Abnahme des E_2 -Maximums beobachtet, sowohl bei zunehmender Oberflächenrauheit als auch bei dickerer Oxidschicht. Das E_1 -Maximum von $\langle \varepsilon_2 \rangle$ bleibt in beiden Fällen nahezu konstant. Der Grund für das unterschiedliche Verhalten der beiden Maxima kann durch die abnehmende Eindringtiefe des Lichts mit zunehmender Energie verursacht

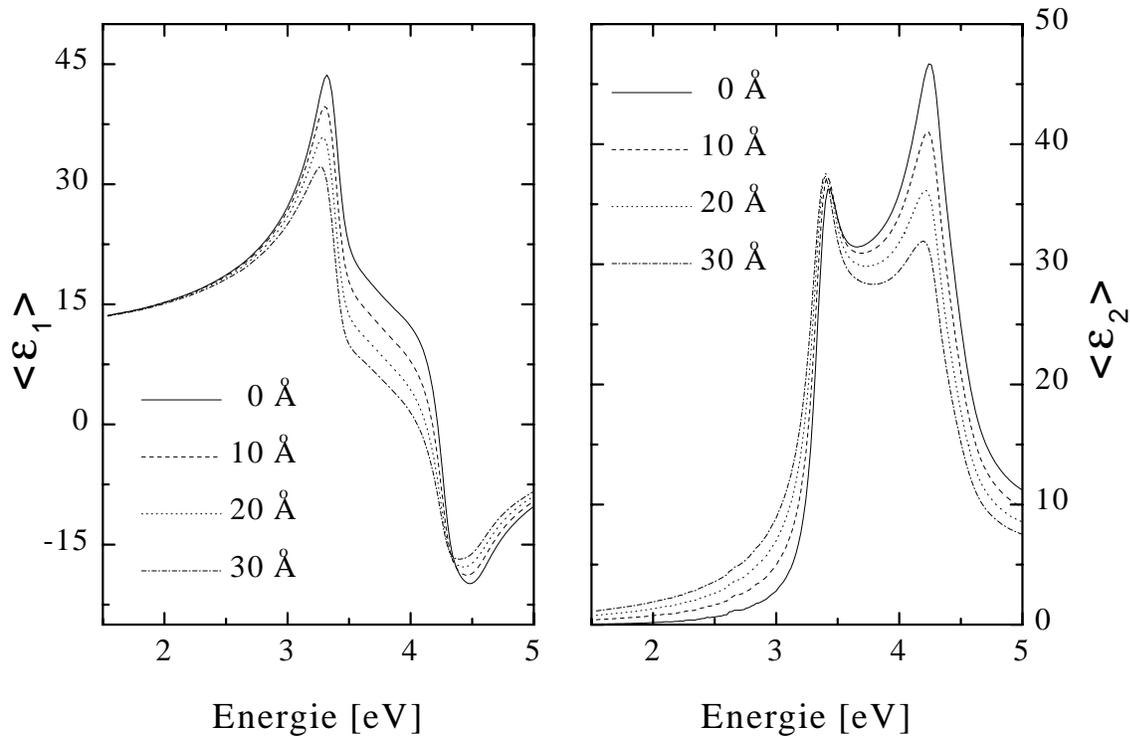


Abb. 5.9: Simulation von $\langle \epsilon_1 \rangle$ und $\langle \epsilon_2 \rangle$ für kristallines Silizium in Abhängigkeit von der Oxidbedeckung

sein. Dies hat zur Folge, dass für den $\langle \epsilon_2 \rangle$ -Wert des E_1 -Maximums hauptsächlich das Volumenmaterial entscheiden ist, wohingegen das E_2 -Maximum stark von der Oberfläche abhängt. In der Praxis liegen die Oberflächenrauheit und die Oxidbedeckung des polierten HF-geätzten Substrats deutlich unter 1 nm. Auf ellipsometrische Weise kann somit nur sehr schwer zwischen Oxidation und Oberflächenrauheit unterschieden werden. Die Messungen der kinetischen Ellipsometrie wurden bei einer Energie von 3.4 eV durchgeführt, da bei dieser Energie eine hohe Absorption des Siliziums vorliegt, das heißt eine oberflächensensitive Messung möglich ist, und die Lichtquelle genügend Intensität liefert, um ein hohes Signal-/Rauschverhältnis zu gewährleisten. Andererseits sind bei 3.4 eV die $\langle \epsilon_2 \rangle$ -Änderungen von kristallinem Silizium aufgrund einer Oberflächenrauheit oder einer Oxidbedeckung sehr gering. Die Änderungen in $\langle \epsilon_1 \rangle$ sind bei dieser Energie jedoch groß.

Desweiteren kann die Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Funktion mit Hilfe der Ellipsometrie untersucht werden [22]. In Abb. 5.10 ist $\langle \epsilon_2 \rangle$ als Funktion der Temperatur des polierten, (100)-orientierten und HF-geätzten Siliziums dargestellt. Die angegebenen Temperaturen entsprechen den gemessenen Widerstandswerten eines PT100-Widerstands, der thermischen Kontakt mit dem Substrathalter hatte.

Deutlich ist zu erkennen, dass aufgrund thermischer Verbreiterung die $\langle \epsilon_2 \rangle$ -Maxima flacher und breiter werden. Außerdem schieben sie zu kleineren Energien, da die Abstände der Leitungs- und Valenzbänder mit der Temperatur abnehmen. Die Ände-

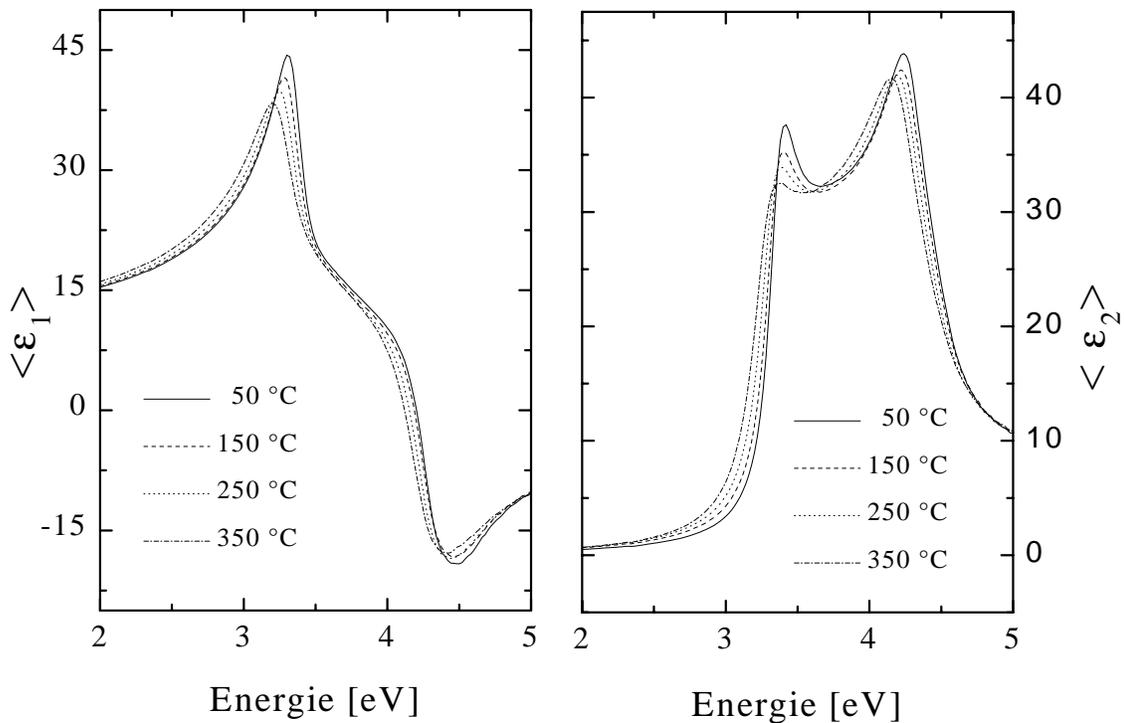


Abb. 5.10: Temperaturabhängigkeit von $\langle \epsilon_1 \rangle$ und $\langle \epsilon_2 \rangle$ des kristallinen Siliziums

rungen in $\langle \epsilon_1 \rangle$ und $\langle \epsilon_2 \rangle$ können daher zur Bestimmung der Substrattemperatur verwendet werden. Weiterhin müssen sie bei der kinetischen Modellbildung berücksichtigt werden. Daher wurden kurz vor jeder ellipsometrisch untersuchten Deposition die optischen Eigenschaften des Substrats aufgenommen. Diese Daten dienen als Startwert bei der kinetischen Modellierung. Abbildung 5.11 zeigt die Verschiebung des Wertepaares ($\langle \epsilon_1 \rangle$, $\langle \epsilon_2 \rangle$) bei einer Energie von 3.4 eV in Abhängigkeit von der Oberflächenrauheit, der Oxiddicke und der Temperatur. Die ($\langle \epsilon_1 \rangle$, $\langle \epsilon_2 \rangle$)-Werte in Abhängigkeit von der Oberflächenrauheit und Oxiddicke sind Simulationen entnommen, wohingegen die Werte in Abhängigkeit von der Temperatur Messergebnisse darstellen. Wie bereits erwähnt, unterscheidet sich die pseudo-dielektrische Funktion von Silizium mit kleiner Rauheit kaum gegenüber der mit dünner Oxidschicht. Mit zunehmender Temperatur nehmen sowohl $\langle \epsilon_1 \rangle$ als auch $\langle \epsilon_2 \rangle$ ab. Weiterhin ist zu erkennen, dass die Messung bei 50 °C darauf hinweist, dass die verwendeten polierten, (100)-orientierten und HF-geätzten c-Si Wafer eine Oberflächenrauheit von einigen wenigen Ångström besitzen. Die geringe Abweichung zwischen Simulation und Messung bei 50 °C kann durch Messungenauigkeiten (Einfallswinkel, Energie) verursacht worden sein.

Die spezifische Dichte von c-Si Wafern ist nahezu konstant, epitaktisch abgeschiedene Si-Schichten müssen jedoch nicht dieselbe Dichte besitzen. Daher ist es sinnvoll den Einfluss von Hohlräumen (Voids) in epitaktischen Schichten zu simulieren. Abbildung 5.12 zeigt $\langle \epsilon_2 \rangle$ in Abhängigkeit von der Dichte des kristallinen Siliziums.

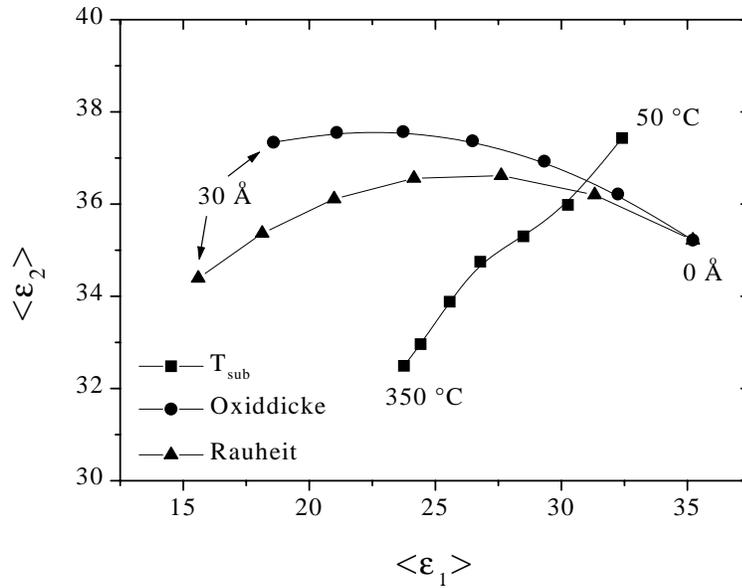


Abb. 5.11: $(\langle \epsilon_1 \rangle, \langle \epsilon_2 \rangle)$ von kristallinem Silizium bei einer Energie von 3.4 eV in Abhängigkeit von der Oberflächenrauheit ($T = 25^\circ\text{C}$, Simulation: oxidfrei), der Oxiddicke ($T = 25^\circ\text{C}$, Simulation: atomar glatt) und der Temperatur (Messung)

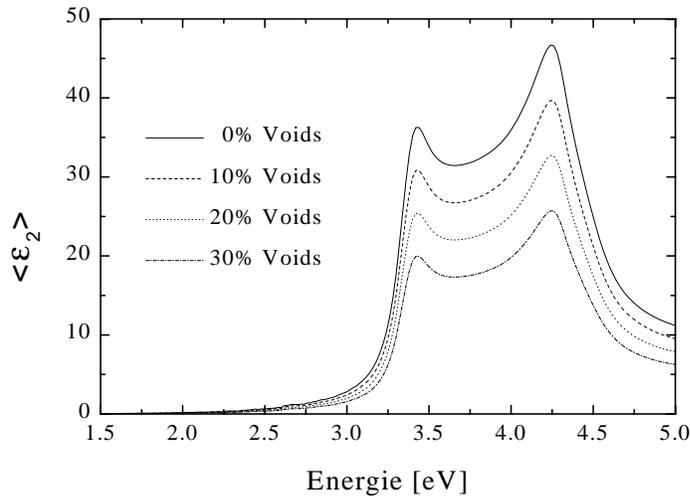


Abb. 5.12: Simulation von $\langle \epsilon_2 \rangle$ in Abhängigkeit von der Dichte des kristallinen Siliziums

Beide $\langle \epsilon_2 \rangle$ -Maxima nehmen mit der spezifischen Dichte ab, so dass ihr Verhältnis nahezu konstant bleibt. Dies kann durch eine gleichmäßige Abnahme der Oszillatordichte begründet werden. Ein Vergleich mit den Abb. 5.8 und 5.9 zeigt, dass der Effekt des Dichtedefizits deutlich von einer Oberflächenrauheit oder Oxidbedeckung unterschieden werden kann.

Untersuchungen zum Wachstum und zur Mikrostruktur von Silizium-Schichten

Mit Hilfe der kinetischen Ellipsometrie kann die zeitliche Entwicklung der pseudo-dielektrischen Funktion bei einer festen Energie während der Deposition gemessen werden. Die kinetische Messung sollte mindestens eine Auflösung im Bereich einer atomaren Monolage besitzen, um das Schichtwachstum ausreichend charakterisieren zu können. Bei (100)-orientiertem Silizium entspricht eine Monolage ungefähr 1.4 \AA . Da in dieser Arbeit die Abscheideraten r_d meist kleiner als 3 \AA/s waren, wurde eine Integrationszeit von 400 ms verwendet. Teilweise wird in der Literatur auch Δ als Funktion von Ψ angegeben. Die pseudo-dielektrische Funktion besitzt jedoch einen näheren Bezug zu physikalischen Größen als die abstrakten ellipsometrischen Winkel. Daher wird in dieser Arbeit die $(\langle \varepsilon_1 \rangle, \langle \varepsilon_2 \rangle)$ -Darstellung bevorzugt. Der erhaltene Kurvenverlauf wird auch als Trajektorie bezeichnet. Diese Trajektorien starten an dem Punkt, der die optischen Eigenschaften des Substrats widerspiegelt. Abbildung 5.13 zeigt beispielhaft die drei typischen zeitlichen Entwicklungen der pseudo-dielektrischen Funktion, die während der Hot-wire CVD von Silizium auf poliertem, (100)-orientiertem und HF-geätztem c-Si beobachtet wurden.

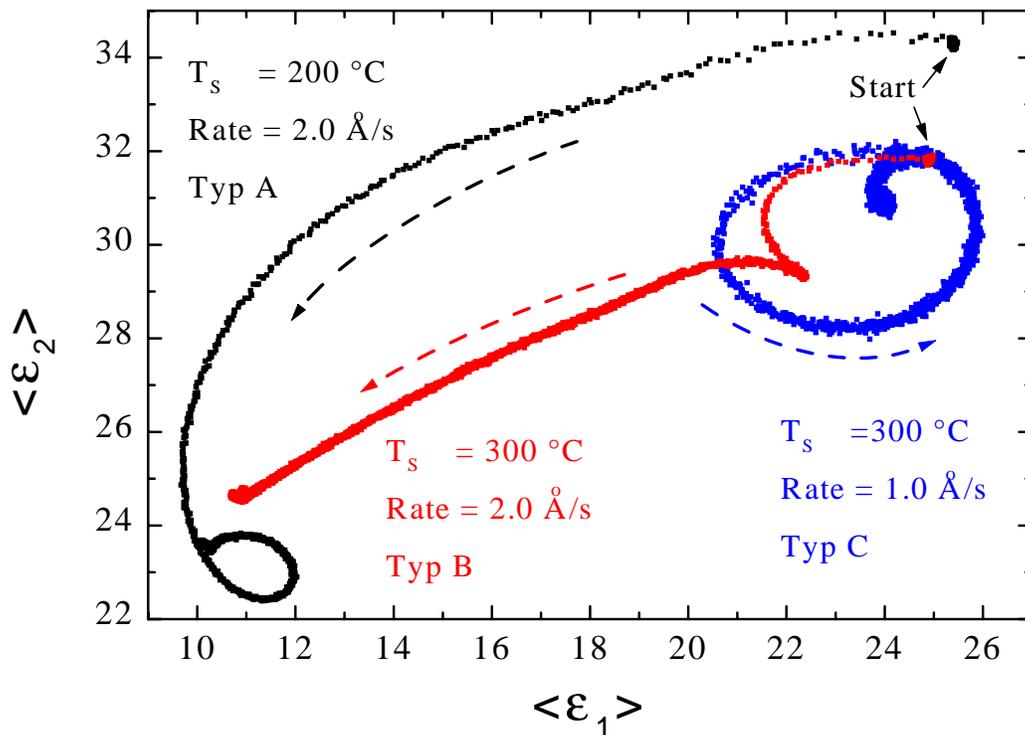


Abb. 5.13: Zeitliche Entwicklung der $(\langle \varepsilon_1 \rangle, \langle \varepsilon_2 \rangle)$ -Trajektorie während der Hot-wire CVD von Silizium auf poliertem, (100)-orientiertem und HF-geätztem c-Si bei verschiedenen Substrattemperaturen und Depositionsraten ($E = 3.4 \text{ eV}$)

Die Trajektorie der bei $T_{sub} = 200 \text{ }^\circ\text{C}$ und $r_d = 2.0 \text{ \AA/s}$ deponierten Schicht gleicht den Trajektorien von a-Si:H-Schichten, die auf oxidiertem c-Si abgeschieden wurden (vergleiche die Ergebnisse von Bauer [11]). Sie wird im weiteren Verlauf als Typ A bezeichnet. Die Messpunkte nehmen im Vergleich zu den Messwerten der beiden anderen Trajektorien relativ schnell von hohen Werten ($\langle \varepsilon_1 \rangle \approx 25$, $\langle \varepsilon_2 \rangle \approx 34$) auf niedrige Werte ($\langle \varepsilon_1 \rangle \approx 10$, $\langle \varepsilon_2 \rangle \approx 23$) ab. Dies bedeutet, dass die pseudo-dielektrische Funktion im Vergleich zu den beiden anderen Depositionen schnell die optischen Eigenschaften von amorphem Silizium annimmt (vergleiche Abb. 2.4). Zusätzlich zeigen spektroskopische Ellipsometriemessungen, die nach der Beschichtung durchgeführt wurden, dass die Schichten die optischen Eigenschaften von a-Si:H aufweisen. Das Wachstum einer sehr dünnen kristallinen Si-Schicht zu Beginn der Deposition kann jedoch nicht ausgeschlossen werden. Im Folgenden wird auf die kinetische Ellipsometrie von a-Si:H nicht genauer eingegangen. Eine detaillierte Beschreibung dieses amorphen Wachstums findet sich unter anderem in den Veröffentlichungen von Bauer, Drevillon et al. und Fritzsche [11,122,140].

Die Trajektorien der beiden bei $T_{sub} = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ deponierten Schichten weisen einen gänzlich anderen Verlauf auf. Die Messpunkte besitzen im Vergleich zur Trajektorie des Typ A relativ lange hohe ($\langle \varepsilon_1 \rangle, \langle \varepsilon_2 \rangle$)-Werte, und während die Trajektorie mit $r_d = 2.0 \text{ \AA/s}$ nach einer gewissen Zeit langsam kleine Werte annimmt (Typ B), bleibt die Kurve mit $r_d = 1.0 \text{ \AA/s}$ bei hohen Werten (Typ C). Ähnliche Trajektorien beobachteten Feng et al. [40] bereits im Jahre 1991 bei der DC Magnetron-Sputterdeposition von Silizium auf HF-geätzten c-Si Substraten. Es handelte sich dabei um zumindest teilweise epitaktisches Wachstum.

Abbildung 5.14 zeigt noch einmal die in Abb. 5.13 dargestellte Trajektorie des Typs B ($T_{sub} = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ und $r_d = 2.0 \text{ \AA/s}$). Zusätzlich sind Simulationen farbig eingezeichnet, die den gemessenen Verlauf sehr gut beschreiben. Zu Beginn der Deposition kann die Trajektorie durch ein kristallines Si-Wachstum modelliert werden und wie in Abschnitt 5.2.2 gezeigt wird, handelt es sich um einkristallines Wachstum, das heißt Epitaxie. Die mit Ziffer 1 gekennzeichnete Simulation entspricht einem Wachstum von kristallinem Silizium mit Hohlräumen. Nach der Simulation wächst der Volumenanteil des c-Si in dieser Phase der Beschichtung linear von 92% auf 95% an. Diese kristalline Schicht erreicht eine Dicke von circa 8 nm, wie mit Hilfe der Depositionsrate und der kinetischen Ellipsometrie ermittelt wurde. Anschließend findet das Wachstum einer Mischphase, bestehend aus c-Si, a-Si:H und Hohlräumen statt. Dieser Bereich ist mit der Ziffer 2 gekennzeichnet. Die Simulation ergibt, dass der c-Si-Volumenanteil in dieser Wachstumsphase linear mit der Depositionszeit von 95% auf 0% abnimmt und der a-Si:H-Volumenanteil entsprechend linear von 0% auf 98% ansteigt. Die verbleibende Differenz von 2% entspricht dem Volumenanteil der Hohlräume. Die Mischphase erreicht eine Dicke von circa 140 nm, wobei die Entwicklung einer Oberflächenrauheit aus programmtechnischen Gründen nicht simuliert werden konnte. Anschließend beginnt das Wachstum einer amorphen Schicht mit einem a-Si:H-Volumenanteil von 98%, die am Ende der Deposition eine Oberflächenrauheit von 1.6 nm besitzt. Die Dichte dieser amorphen Schicht ist vergleichbar mit der Dichte von a-Si:H-Schichten, die auf oxidierten c-Si-Substraten bei derselben Temperatur abgeschieden wurden [11].

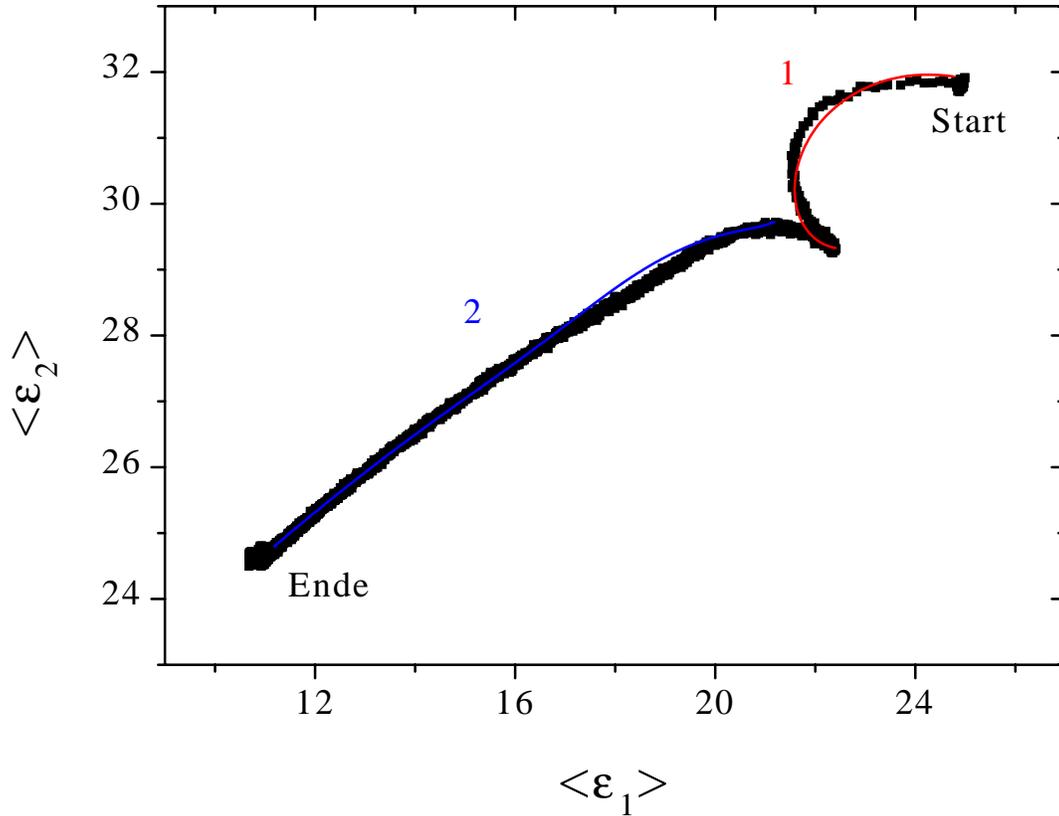


Abb. 5.14: Zeitliche Entwicklung von $\langle \varepsilon_2 \rangle$ während der HWCVD von Silizium auf poliertem, (100)-orientiertem und HF-geätztem c-Si ($T_{sub} = 300^\circ\text{C}$, $p = 1.3\text{ Pa}$, $r_d = 2.0\text{ \AA/s}$, $F(\text{SiH}_4) = 20\text{ sccm}$, $T_{fil} = 1550^\circ\text{C}$). Simulation: (1) Kristallines Wachstum \rightarrow (2) Mischphasenwachstum (siehe Text)

Eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Simulation und gemessener Trajektorie bedeutet jedoch nicht, dass das Schichtwachstum wirklich der Simulation entsprechen muss. Die Eindeutigkeit ist im Allgemeinen bei einer Energie noch nicht gegeben [141]. So könnten auch andere Effekte zu demselben Trajektorienverlauf führen. Der mit Ziffer 1 gekennzeichnete Bereich wurde daher auch unter der Annahme simuliert, dass die Oberflächenrauheit der aufwachsenden kristallinen Schicht zunimmt, die Dichte der deponierten Schicht sich aber nicht ändert. Dieses Modell liefert eine etwas größere Abweichung zu der gemessenen Trajektorie. Die Simulation einer gleichzeitigen Dichte- und Rauheitsänderung konnte aus programmtechnischen Gründen nicht durchgeführt werden. Nach den ellipsometrischen Simulationen von Feng et al. [40] ändert sich während der epitaktischen Sputterdeposition die Dichte und die Oberflächenrauheit der Schicht. Erst kinetische Messungen und Simulationen bei mehreren Energien liefern im vorliegenden Fall ein eindeutiges Ergebnis bezüglich Dichte und Oberflächenrauheit der aufwachsenden kristallinen Schicht. Daher wurde der Trajektorientyp B mit Hilfe der Multichannel-Ellipsometrie untersucht, deren Ergebnisse sind in Abb. 5.15 dargestellt.

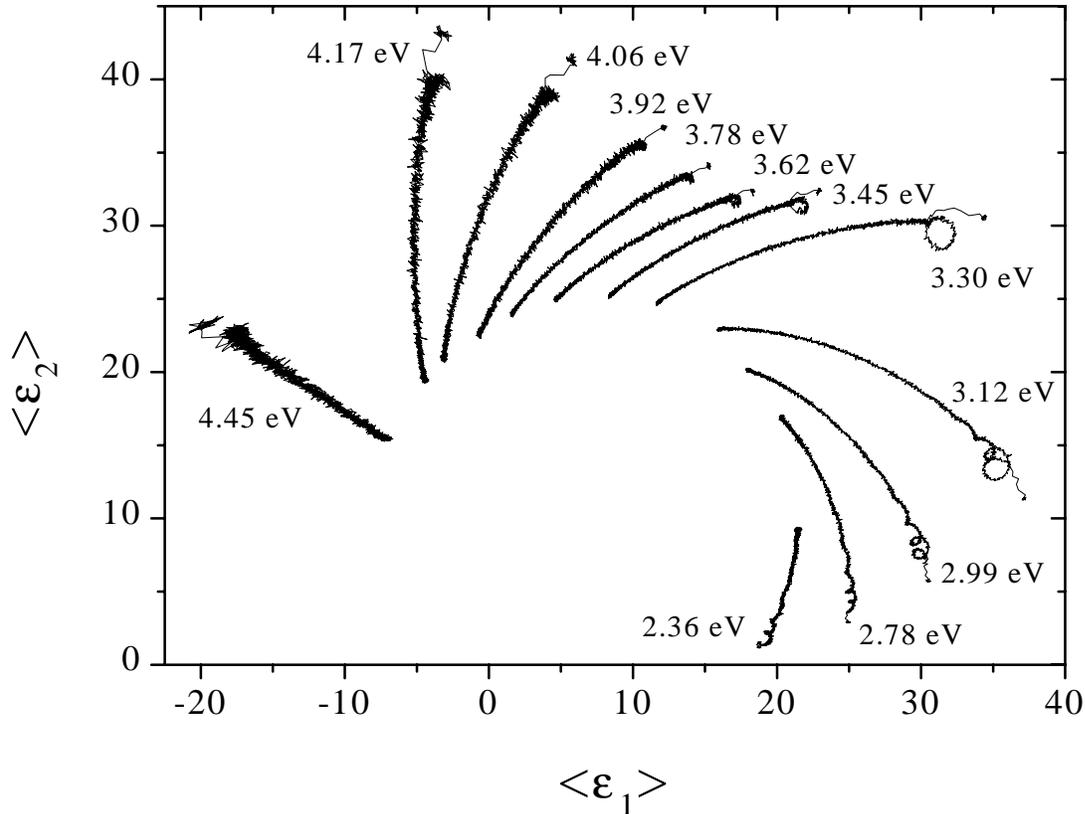


Abb. 5.15: Zeitliche Entwicklung der $(\langle \epsilon_1 \rangle, \langle \epsilon_2 \rangle)$ -Trajektorien bei verschiedenen Photonenenergien für eine Hot-wire Deposition auf poliertem, (100)-orientiertem und HF-geätztem c-Si ($T_{\text{sub}} = 350 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 1.3 \text{ Pa}$, $r_d = 1.7 \text{ \AA/s}$, $F(\text{SiH}_4) = 20 \text{ sccm}$, $T_{\text{fil}} = 1510 \text{ }^\circ\text{C}$). Unter diesen Bedingungen wird gemäß Abb. 5.14 auf kristallines Wachstum mit anschließender Mischphase und amorphem Wachstum geschlossen

Entscheidend für den Verlauf der jeweiligen Trajektorien sind die optischen Eigenschaften des Substrats und der deponierten Schicht. In direktem Zusammenhang mit diesen Größen steht die Informationstiefe des Lichts, die angibt, bis zu welcher Tiefe die Polarisierbarkeiten der einzelnen Atome noch messbare Reflexionsbeiträge liefern. Die Informationstiefe des Lichts nimmt für Silizium in dem untersuchten Messbereich mit zunehmender Photonenenergie um mehrere Größenordnungen ab [120]. Dies wird auch anhand von Abb. 2.4 deutlich, die den Imaginärteil der dielektrischen Funktion von Silizium, der proportional zum Absorptionskoeffizienten α ist, in Abhängigkeit der Energie zeigt. Im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich werden daher die Proben auf unterschiedliche Tiefen analysiert. Dies erklärt die abnehmende Anzahl von Schleifen in den Trajektorien mit zunehmender Photonenenergie. Ellipsometrische Simulationen zeigen, dass diese Schleifen Interferenzeffekten entsprechen, die durch Vielfachreflexionen an der Film/Substrat-Grenzfläche verursacht werden. Im Vergleich zu Abb. 5.14 ist in Abb. 5.15 bei einer Energie um 3.4 eV eine vollständige Schleife

zu erkennen. Denn aufgrund einer höheren Substrattemperatur und einer geringeren Depositionsrates ist eine dickere epitaktische Schicht entstanden, bevor das Mischphasenwachstum einsetzt. Aus den einzelnen Trajektorien kann die zeitliche Entwicklung der pseudo-dielektrischen Funktion in Abhängigkeit der Energie bestimmt werden, indem die Messwerte $\langle \varepsilon_1 \rangle$ und $\langle \varepsilon_2 \rangle$ gleicher Zeiten als Funktion der Energie dargestellt werden. Das Ergebnis zeigt Abb. 5.16 für $\langle \varepsilon_2 \rangle$.

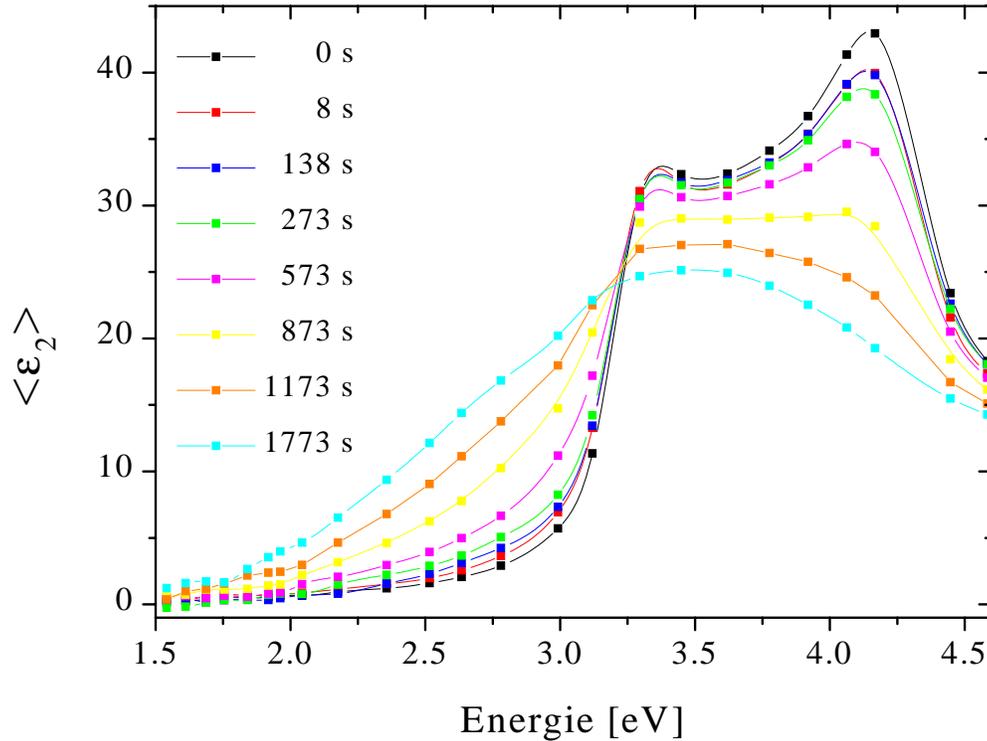


Abb. 5.16: Zeitliche Entwicklung von $\langle \varepsilon_2 \rangle$ in Abhängigkeit der Energie während der HWCVD von Silizium auf poliertem, (100)-orientiertem HF-geätzttem c-Si ($T_{sub} = 350 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 1.3 \text{ Pa}$, $r_d = 1.7 \text{ } \text{\AA}/\text{s}$, $F(\text{SiH}_4) = 20 \text{ sccm}$, $T_{fil} = 1510 \text{ }^\circ\text{C}$). Übergang: (1) Epitaxie \rightarrow (2) Mischphase \rightarrow (3) amorphes Wachstum (siehe Text)

Nach $t = 8 \text{ s}$ besitzt die deponierte Si-Schicht gegenüber dem Substrat ($t = 0 \text{ s}$) bei einer Energie von 4.2 eV einen deutlich geringeren $\langle \varepsilon_2 \rangle$ -Wert. Gleichzeitig ist die Abnahme des $\langle \varepsilon_2 \rangle$ -Werts bei 3.4 eV kleiner. Ein Vergleich mit den Abb. 5.8 und 5.12 zeigt, dass dies auf einen geringeren Si-Volumenanteil und eine höhere Oberflächenrauheit im Vergleich zum Substrat hinweist. Eine spektroskopische Simulation von $\langle \varepsilon_2 \rangle$ nach 8 s liefert als Ergebnis eine epitaktische Schicht mit einem Dichtedefizit von circa 1% und einer Erhöhung der Oberflächenrauheit um $2 \text{ } \text{\AA}$. Während des epitaktischen Hot-wire Wachstums ändert sich die Oberflächenrauheit somit nur geringfügig. Diese Schichtparameter sind über 130 s nahezu stabil, bevor dann das Mischphasenwachstum einsetzt ($t = 273 \text{ s}$). $\langle \varepsilon_2 \rangle$ nähert sich anschließend immer mehr den a-Si:H-Eigenschaften an. Das Abbrechen des homoepitaktischen Si-Wachstums bei niedrigen

Substrattemperaturen wurde auch bei anderen Depositionsverfahren, wie zum Beispiel der MBE [142], der PECVD [39] oder dem DC-Magnetronspütern [40], beobachtet. Ausführliche Untersuchungen hierzu wurden hauptsächlich im Falle der MBE durchgeführt. Desweiteren findet bei der MBE, wie auch bei der Hot-wire CVD, kein Energieeintrag in die Schicht aufgrund schneller Ionen statt. Daher ist ein direkter Vergleich zwischen Hot-wire CVD und MBE am einfachsten möglich. Nach Eaglesham [56] kann die Si-MBE in zwei Bereiche eingeteilt werden. Für Substrattemperaturen größer 470 °C ist das Wachstum unabhängig von der Schichtdicke. Unterhalb dieser Temperatur besitzt die Si-MBE jedoch eine Schichtdickenabhängigkeit. Das Wachstum in diesem Temperaturbereich wird mit „Low Temperature Epitaxy“ (LTE) bezeichnet. Es findet ein Übergang von epitaktischem zu amorphem MBE-Wachstum statt, wobei sich c-Si/a-Si:H-Grenzflächen ausbilden, die der {111}-Orientierung folgen. Dies hat zur Folge, dass die Mischphase aus kristallinen Pyramiden besteht, die von amorphem Silizium umgeben sind. Während bei der MBE ausschließlich ein Übergang von epitaktischem zu amorphem Si-Wachstum beobachtet wurde, haben Kitagawa et al. [143] gezeigt, dass bei der PECVD unter Verwendung einer hohen Wasserstoffverdünnung ($H_2/SiH_4 > 50$) ein Übergang von einkristallinem zu polykristallinem Si-Wachstum stattfindet. Dies hängt vermutlich damit zusammen, dass die hierbei verwendeten Depositionsparameter auf anderen Substraten, wie zum Beispiel Glas oder oxidiertem Silizium, zu polykristallinen Schichten führen.

Eaglesham [56] definiert als epitaktische Dicke h_{epi} den Bereich vom Substrat bis zu dem Punkt an dem der Film zu fünfzig Prozent amorph ist. h_{epi} ist thermisch aktiviert und nimmt daher mit steigender Temperatur zu. Bei der MBE wird die Zunahme der Oberflächenrauheit während der Deposition für das Abbrechen des epitaktischen Wachstums bei tiefen Temperaturen verantwortlich gemacht [56,144]. Xue et al. [144] erklären dies anhand eines atomistischen Wachstum-Modells: Die 2×1 -Rekonstruktion einer Si-Oberfläche, deren Oxid im Ultrahochvakuum thermisch entfernt wurde, führt dazu, dass Si-Terrassenstufen abwechselnd relativ glatt beziehungsweise rau sind. Daher ist die Oberflächendiffusion der adsorbierten Teilchen anisotrop und die Größe der Terrassen nimmt während der Deposition derart ab, dass sich pyramidiale Inseln mit {111}-Oberflächen bilden. Lagert sich ein Teilchen an einer so genannten $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Stelle an, dies entspricht einer mittigen Anlagerung an drei bereits gebundene Si-Atome einer {111}-Oberfläche, die jedoch die Periodizität des Gitters unterbricht, so führt dies zum Verlust der Fernordnung, das heißt das Wachstum wird amorph.

Mit der Hot-wire CVD konnte im Rahmen dieser Arbeit bei einer Substrattemperatur von 300 °C und einer Depositionsrate von 1.4 Å/s eine vollkommen epitaktische Si-Schicht mit einer Dicke über 200 nm hergestellt werden. Im Vergleich zur MBE liefert somit die Hot-wire CVD bei gleicher Substrattemperatur und Depositionsrate deutlich dickere epitaktische Schichten (vergleiche die Veröffentlichung von Eaglesham [56]). Die Annahme, dass die Zunahme der Oberflächenrauheit bei der Hot-wire CVD für das Abbrechen des epitaktischen Wachstums verantwortlich ist, kann nicht zutreffend sein. Denn, wie die kinetische Ellipsometrie zeigt, ist die Oberflächenrauheit des epitaktischen Wachstums vernachlässigbar. Dies könnte auf eine höhere Beweglichkeit der schichtbildenden Teilchen im Falle der Hot-wire CVD zurückzuführen

sein. Weiterhin ist zu beachten, dass eine mit Wasserstoff bedeckte Si-Oberfläche eine 1×1 -Rekonstruktion besitzt [145]. So wurde beobachtet [146], dass beim nasschemischen Ätzen der Oxidschicht mit verdünnter Flusssäure, anstelle thermischer Desorption, die notwendige Substrattemperatur zum schichtdickenunabhängigen MBE-Wachstum um circa $100 \text{ }^\circ\text{C}$ reduziert wird.

Ein weitere mögliche Ursache für das Abbrechen des epitaktischen Wachstums kann auch eine Änderung der Oberflächen-Substrattemperatur aufgrund der Wärmeabstrahlung des Filaments sein. Ein analoges Verhalten beobachteten Jorke et al. [147] im Fall der MBE: Hierbei wurde während der Deposition die Substrattemperatur vermindert und ein Übergang von epitaktischem zu amorphem Wachstum fand statt. Daher wurde die Aufheizung des Substrats bei eingeschaltetem Filament ($T_{fil} = 1550 \text{ }^\circ\text{C}$) untersucht. Es wurde im Ultrahochvakuum gearbeitet, da die Änderung der optischen Eigenschaften, die eine Deposition mit sich bringt, die temperaturbedingte Änderung überdecken würde. Kinetische Ellipsometriemessungen zeigen, dass die auf $300 \text{ }^\circ\text{C}$ eingestellte Substrattemperatur, kurz nach Öffnen des Shutters einen Wert von $320 \text{ }^\circ\text{C}$ erreicht. Nach circa 5 min ist die Substrattemperatur wieder auf stabile $300 \text{ }^\circ\text{C}$ abgesunken. Eine Temperaturänderung von circa $20 \text{ }^\circ\text{C}$ kann jedoch nicht - wie später gezeigt wird - das Abbrechen des epitaktischen Wachstums bedingen. Die Segregation von Wasserstoff oder Verunreinigungen wird auch als möglicher Grund für das Abbrechen des epitaktischen Wachstums diskutiert [145]. SIMS-Messungen zeigen jedoch, dass sich die Konzentrationen von Wasserstoff und Kohlenstoff in der Schicht während der Deposition nicht ändern (siehe Abschnitt 5.2.2). Für Sauerstoff ist ein geringfügiger Anstieg in Richtung Schichtoberfläche zu erkennen (Abb. 5.26). Dieser Anstieg kann jedoch auch durch die Probenexposition an Luft verursacht worden sein. Allerdings ist eine Zunahme des Sauerstoffgehalts, bedingt durch eine Erwärmung der UHV-Kammer während der Hot-wire Deposition, nicht auszuschließen. Aufgrund der bisher angestellten Überlegungen kann nicht zweifelsfrei auf die Ursache des Epitaxieabbruchs geschlossen werden. Allerdings ist zu beachten, dass die Reinigung und das nasschemische Ätzen des Substrats einen sehr großen Einfluss auf die Dicke der epitaktischen Schicht und der Mischphase hat. Eine weitere Spekulationsmöglichkeit liefert der hohe Wasserstoffanteil in der Gasphase sowie an der Schichtoberfläche. Wolff et al. [145] sowie Doris et al. [53] beobachteten, dass die Art der Wasserstoffbedeckung die Epitaxie im Falle der MBE und der PECVD beeinflusst. Desweiteren wird die Abnahme von h_{epi} mit zunehmendem H-Gehalt in der Gasphase auf eine Verminderung der Oberflächendiffusion des schichtbildenden Siliziums zurückgeführt [148,149].

Ein weiteres Vergleichskriterium von Hot-wire CVD und MBE bietet die Betrachtung der Depositionsratenabhängigkeit des epitaktischen Wachstums. Im Falle der MBE ist diese relativ gering [56]. Durch Variation der Filamenttemperatur kann die Depositionsrate der Hot-wire CVD verändert werden. Allerdings ist zu beachten, dass sich hierbei die Dissoziationsprozesse ebenfalls verändern. Die durchgeführten ellipsometrischen Untersuchungen zeigen, dass die Ratenabhängigkeit der Epitaxie größer ist als bei der MBE. Bei kleinem T_{fil} ($< 1450 \text{ }^\circ\text{C}$) tritt ein weiterer typischer Trajektorienverlauf (Typ C) auf. Abbildung 5.17 zeigt noch einmal die in Abb. 5.13 dargestellte Trajektorie des Typs C mit $T_{sub} = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ und $r_d = 1.0 \text{ } \text{Å/s}$, wobei zusätzlich Simulationen eingezeichnet

sind. Im Vergleich zu den zuvor besprochenen Trajektorien beträgt die Depositionsrate nur die Hälfte.

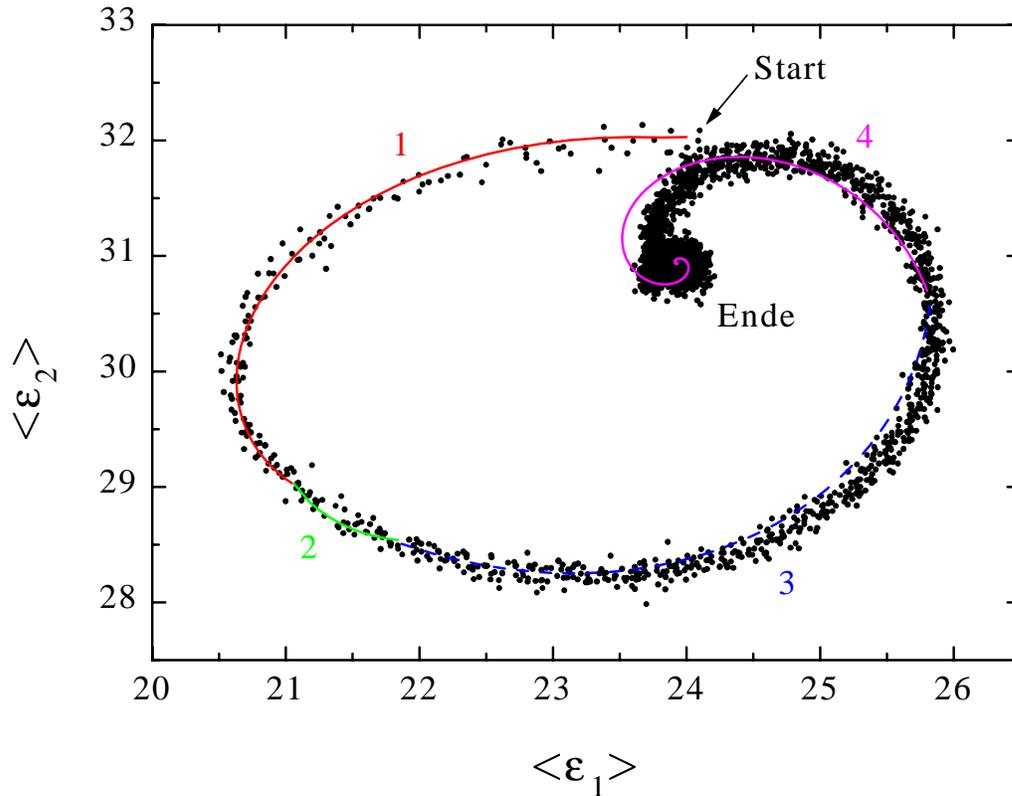


Abb. 5.17: Trajektorie des kristallinen Wachstums von Silizium auf poliertem, (100)-orientiertem und HF-geätztem c-Si ($T_{sub} = 300 \text{ }^\circ\text{C}$, $r_d = 1.0 \text{ \AA/s}$, $p = 2.0 \text{ Pa}$, $F(\text{SiH}_4) = 10 \text{ sccm}$, $T_{fil} = 1420 \text{ }^\circ\text{C}$)

Die mit Ziffer 1 gekennzeichnete Simulation entspricht einem kristallinem Wachstum inklusive Hohlräumen. TEM-Aufnahmen zeigen, dass es sich um epitaktisches Wachstum handelt (vergleiche Abschnitt 5.2.2). Der Volumenanteil des kristallinen Siliziums steigt während der Beschichtung von 92.0% auf 93.8% mit einer absoluten Änderung von 0.92%/min. Bei dem sich anschließenden Bereich, der mit der Ziffer 2 gekennzeichnet ist, erhöht sich der Volumenanteil des Siliziums weiter auf 94.2%, wobei die Änderung nur noch 0.6%/min beträgt. Aus programmtechnischen Gründen war es nicht möglich, den mit Ziffer 3 bezeichneten Abschnitt zu simulieren. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass der c-Si-Volumenanteil mit abnehmender Geschwindigkeit weiter ansteigt. Denn der anschließende Bereich (Ziffer 4) kann durch ein homogenes epitaktisches Wachstum mit einem Volumenanteil von 98% beschrieben werden. Außerdem zeigen Simulationen, dass die Trajektorie des homogenen Wachstums einen kleineren Bogen als die gemessene Trajektorie beschreibt. Daher kann, analog zur a-Si:H-Deposition [99], geschlossen werden, dass sich beim Typ C-Wachstum an der Film/Substrat-Grenzfläche eine kristalline Si-Schicht geringer Dichte befindet, deren c-Si Volumenanteil während

der Beschichtung nichtlinear ansteigt. Die Typ C-Deposition wurde beendet, nachdem diese rein epitaktische Schicht eine Dicke von 110 nm erreicht hatte. Im Vergleich zu der Typ B-Deposition mit $r_d = 2.0 \text{ \AA/s}$ (siehe Abb. 5.13) ist der epitaktische Film um mehr als eine Größenordnung dicker. Außerdem beschreibt der Bereich der Trajektorie, der epitaktischem Wachstum entspricht, einen größeren Bogen. Dies ist durch eine langsamere Zunahme des Si-Volumenanteils während des Wachstums bedingt, wie ellipsometrische Simulationen zeigen (vergleiche Abb. 5.18).

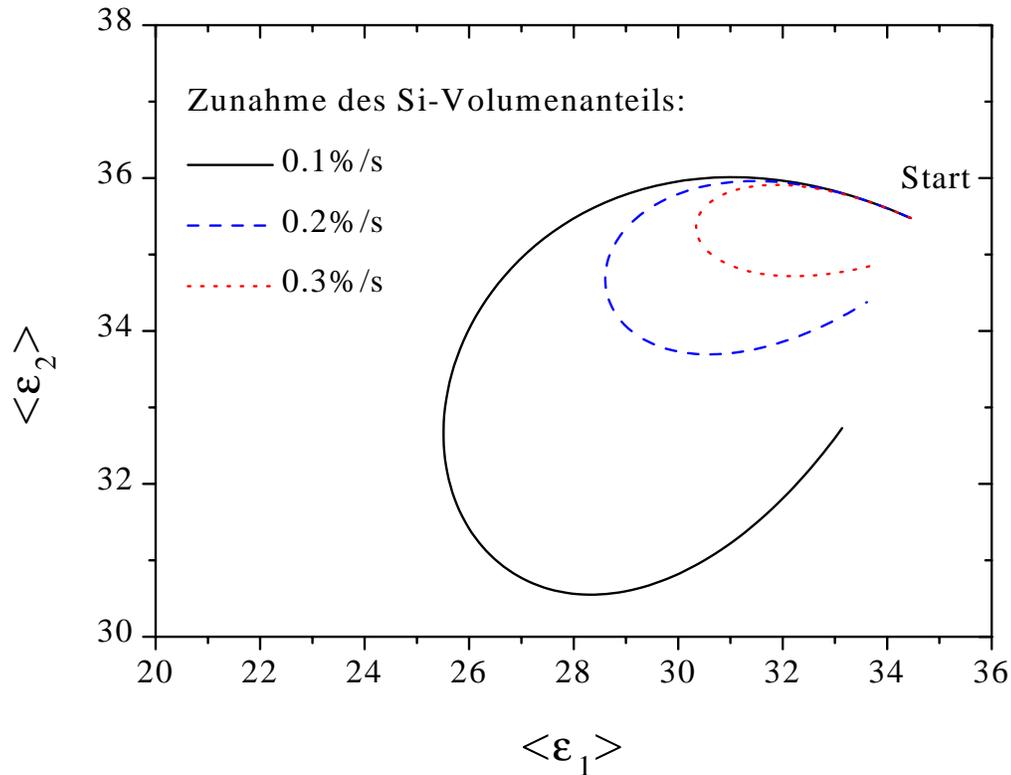


Abb. 5.18: Simulationen zum epitaktischen Si-Wachstum ($r_d = 1.0 \text{ \AA/s}$) in Abhängigkeit von der Zunahme des Si-Volumenanteils der deponierten kristallinen Si-Schicht (Start: Si-Volumenanteil = 80%)

Da die Trajektorie in Abb. 5.17 einen stationären Endpunkt zu haben scheint, kann vermutet werden, dass bei längerer Depositionszeit eine deutlich dickere epitaktische Schicht zu erreichen ist. Dies würde bedeuten, dass der Temperaturübergang von LTE zu schichtdickenunabhängiger Epitaxie von der Depositionsrate abhängt. Die Stabilität dieses scheinbar stationären Punktes ist jedoch nicht gewährleistet. So wurden Trajektorien beobachtet, die sich nach einer gewissen Zeit wieder verändern, das heißt, dass die Epitaxie abbricht und ein Mischphasenwachstum mit anschließendem a-Si:H-Wachstum einsetzt. Da zur Herstellung epitaktischer Si-Emitter für Solarzellen eine Schichtdicke von circa 10 nm genügt und das Filament während der Deposition beschichtet wird, so dass sich die Depositionsbedingungen ändern können, wurden keine längeren Depositionszeiten verwendet.

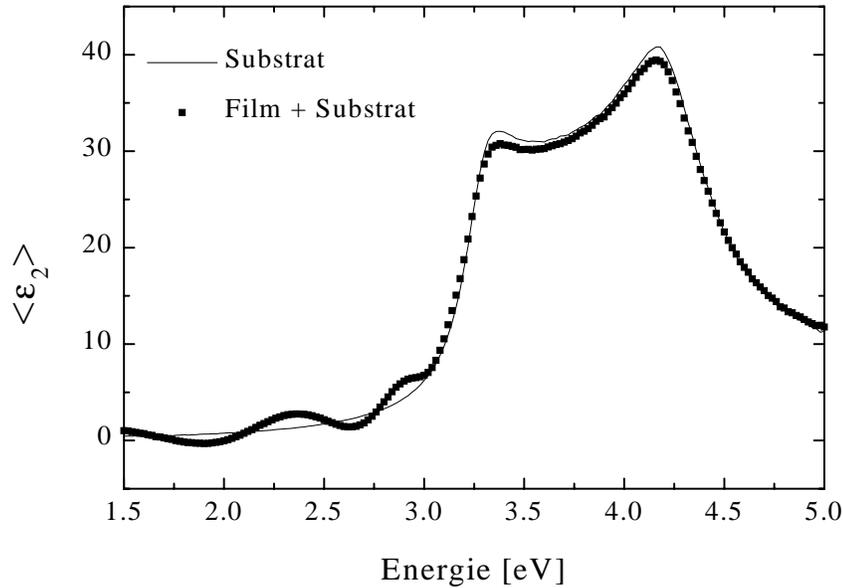


Abb. 5.19: $\langle \varepsilon_2 \rangle$ von Silizium als Funktion der Energie vor und nach der Hot-wire CVD ($T_{sub} = 300^\circ\text{C}$, $p = 2.0\text{ Pa}$, $r_d = 1.0\text{ \AA/s}$, $F(\text{SiH}_4) = 10\text{ sccm}$, $T_{fil} = 1420^\circ\text{C}$)

In Abb. 5.19 ist $\langle \varepsilon_2 \rangle$ als Funktion der Energie vor und nach der Deposition dargestellt. Ein Vergleich mit den in Abb. 5.8 und 5.12 gezeigten Simulationen ergibt, dass die epitaktische Schicht einen c-Si-Volumenanteil von 98% besitzt und keine erhöhte Oberflächenrauheit aufweist. Dieses Ergebnis bestätigt, dass eine Zunahme der Oberflächenrauheit nicht für das Abbrechen des epitaktischen Wachstums verantwortlich gemacht werden kann.

Einfluss der Substrattemperatur auf das Wachstum von Silizium

Um zu untersuchen, ob durch Variation der Substrattemperatur ein Übergang zwischen den verschiedenen ellipsometrischen Trajektorientypen erreicht werden kann, wurde bei einer Depositionsrate von $r_d = 2.0\text{ \AA/s}$ ($T_{fil} = 1510^\circ\text{C}$) T_{sub} im Bereich von 200 bis 365 °C variiert. Unterhalb 260 °C besitzen die Trajektorien den Verlauf von Typ A, und es findet folglich a-Si:H-Wachstum statt. Ab einer Substrattemperatur von 275 °C handelt es sich um Trajektorien des Typs B. Ein Übergang zum Typ C wurde selbst bei 365 °C nicht beobachtet. Daher kann geschlossen werden, dass eine Substraterwärmung von circa 20 °C zu Beginn der Deposition aufgrund der Wärmeabstrahlung des Filaments kein epitaktisches Wachstum bedingen kann und daher die anschließende Temperaturniedrigung auf den eingestellten und geregelten Wert nicht zu einem Abbrechen der Epitaxie führen kann, denn eine Substrattemperaturerhöhung von 275 °C auf 365 °C bewirkt nur eine Dickenzunahme der epitaktischen Schicht und der Mischphase.

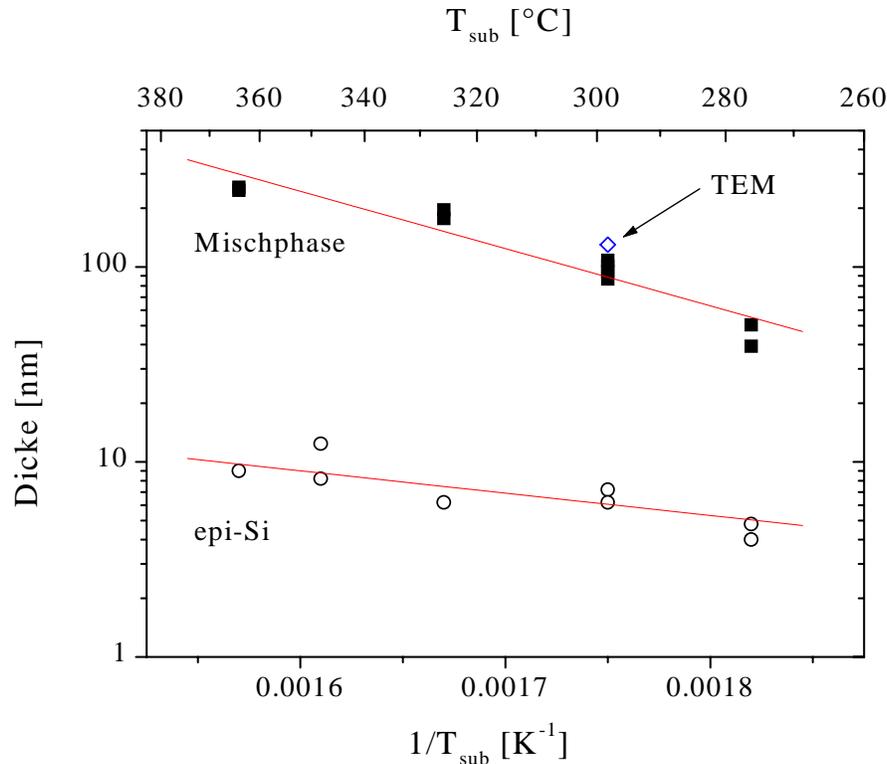


Abb. 5.20: Ellipsometrische Bestimmung der Dicke des epitaktischen Siliziums (epi-Si) und der Mischphase in Abhängigkeit von der Substrattemperatur ($r_d = 2.0 \text{ \AA}/\text{s}$, $p = 1.3 \text{ Pa}$, $F(\text{SiH}_4) = 20 \text{ sccm}$, $T_{\text{fil}} = 1510 \text{ }^{\circ}\text{C}$). Angegeben ist ebenfalls die Dickenbestimmung mittels TEM (siehe Abschnitt 5.2.2)

In Abb. 5.20 ist die ellipsometrische Bestimmung der Dicke des epitaktischen Siliziums und der Mischphase für die Trajektorien des Typ B in Abhängigkeit von der Substrattemperatur gezeigt. Es ist zu erkennen, dass beide Dicken mit der Substrattemperatur zunehmen, wobei die Dicke der Mischphase stärker ansteigt. Nach Eaglesham [56] ist dies auf eine Abnahme der a-Si:H-Nukleationskeimdichte zurückzuführen. Ebenfalls eingezeichnet ist die Mischphasendicke, die mit Hilfe von TEM-Aufnahmen gewonnen wurde (siehe Abschnitt 5.2.2) und deren sehr gute Übereinstimmung die ellipsometrischen Simulationen bestätigt. Für die Mischphasendicke ergibt sich eine thermische Aktivierungsenergie E_A von $580 \pm 80 \text{ meV}$ und der rein epitaktischen Schicht (epi-Si) kann nach Abb. 5.20 eine Aktivierungsenergie von circa 230 meV zugeordnet werden. Das Auftreten zweier Aktivierungsenergien ist ein Indiz dafür, dass der Epitaxieabbruch und die Zunahme des amorphen Wachstums durch zwei verschiedene Mechanismen bedingt sind. Eaglesham [56] gibt für h_{epi} des MBE-Wachstums $E_A = 450 \pm 100 \text{ meV}$ an. Dieser Wert liegt zwischen den beiden in dieser Arbeit bestimmten thermischen Aktivierungsenergien und kann durch die Definition von h_{epi} bedingt sein. Ein unterschiedlicher Mechanismus, der für das Abbrechen des epitaktischen MBE-Wachstums verantwortlich ist, kann hierfür ebenfalls verantwortlich sein.

Eine Substrattemperatur-Serie (250 bis 350 °C) mit einer Depositionsrate von $r_d = 1.4 \text{ \AA/s}$ ($T_{fil} = 1450 \text{ °C}$) lieferte Trajektorien des Typs C. Sie besitzen alle nahezu den gleichen Verlauf und führen zu Schichten mit einem Si-Volumenanteil von circa 98% und einer Oberflächenrauheit kleiner 1 \AA . Die Substrattemperatur beeinflusst folglich die Dicke der epitaktischen Schicht und kann daher einen Übergang zwischen den verschiedenen Trajektorientypen bewirken. Sie hat jedoch auf die zeitliche Änderung des Si-Volumenanteils nur einen geringen Einfluss. Abbildung 5.21 zeigt schematisch die erhaltenen Trajektorientypen in Abhängigkeit von der Substrat- und Filamenttemperatur (Depositionsrate).

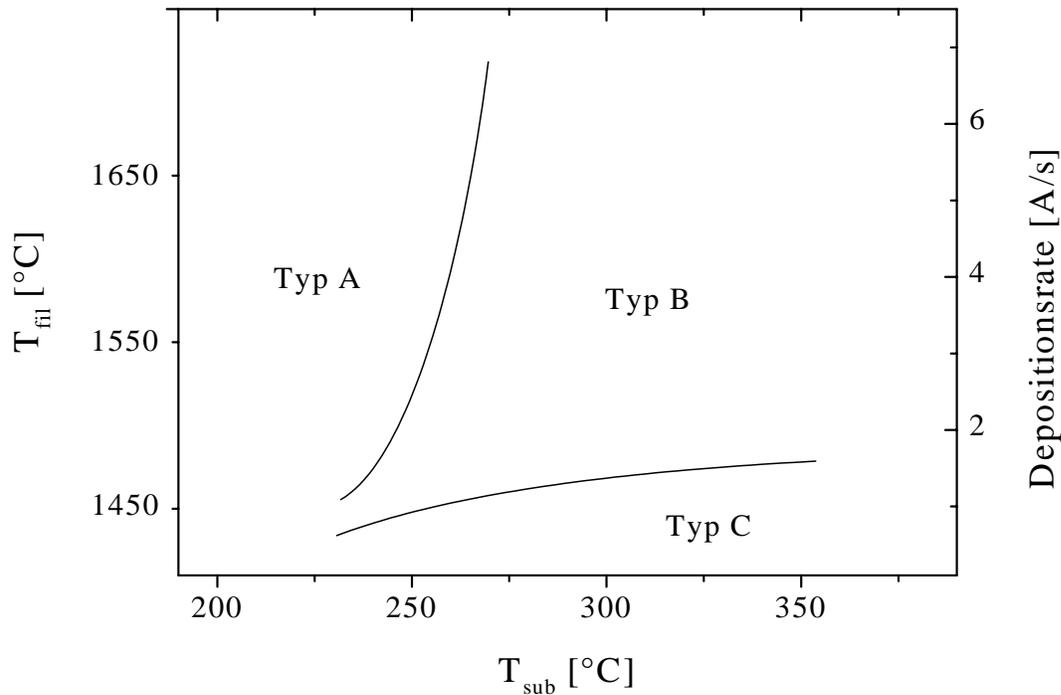


Abb. 5.21: Schematische Darstellung der Trajektorientypen der Hot-wire CVD von Silizium auf poliertem, (100)-orientiertem und HF-geätzttem c-Si in Abhängigkeit von der Substrattemperatur und der Filamenttemperatur (Depositionsrate)

Einfluss der Wasserstoff-Verdünnung auf das Wachstum von Silizium

Die epitaktische Dicke des MBE-Wachstums nimmt mit zunehmender Wasserstoffkonzentration ab [56]. Im Gegensatz hierzu wurde bei der Hot-wire Abscheidung von a-Si:H-Schichten auf oxidierten Si-Wafern beobachtet, dass eine Wasserstoffverdünnung von $H_2/SiH_4 = 1/1$ die Schichteigenschaften (Dichte) verbessert [11]. Um den Einfluss des Wasserstoffs zu untersuchen, wurde daher auch auf den HF-geätzten Substraten die Wasserstoffverdünnung variiert. Abbildung 5.22 zeigt die ellipsometrischen Ergebnisse dieser Untersuchung.

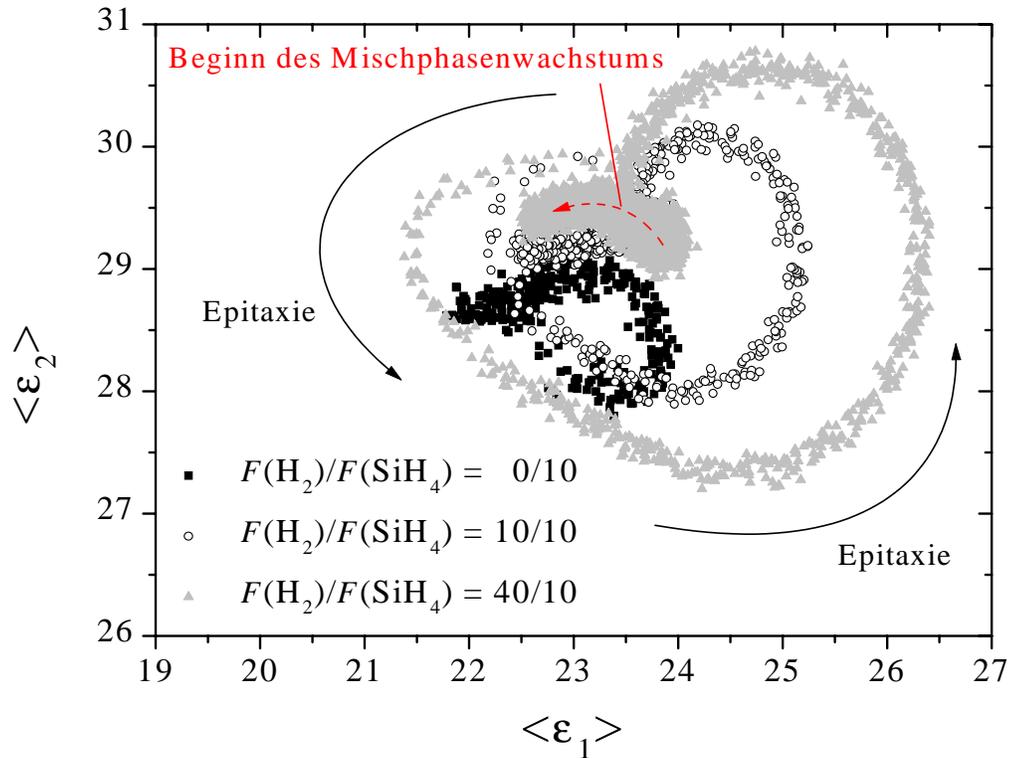


Abb. 5.22: Kinetische Trajektorien der Hot-wire CVD von Silizium auf poliertem, (100)-orientiertem und HF-geätztem c-Si in Abhängigkeit von der Wasserstoffverdünnung ($T_{\text{sub}} = 300 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 3.2 \text{ Pa}$, $F(\text{SiH}_4) = 10 \text{ sccm}$, $T_{\text{fil}} = 1440 \text{ }^\circ\text{C}$). Die Pfeile verdeutlichen die zeitliche Entwicklung der Trajektorien

Deutlich ist zu erkennen, dass mit zunehmender Wasserstoffverdünnung die kinetischen Trajektorien einen größeren Bogen beschreiben, bevor das Mischphasenwachstum einsetzt. Dieses Verhalten kann durch eine langsamere Veränderung des Si-Volumenanteils, bezogen auf die Depositionsrate, erklärt werden (vergleiche Abb. 5.18). Die vollständige Simulation der ellipsometrischen Trajektorien war aus programmtechnischen Gründen nicht möglich, so dass auch der Einfluss der Nichtlinearität der zeitlichen Veränderung des Si-Volumenanteils eine Rolle spielen kann. Da sich bei dieser Versuchsdurchführung durch die Wasserstoffverdünnung bei sonst gleichen Parametern die Depositionsrate ändert, kann jedoch nicht geklärt werden, inwieweit der Wasserstoff für die Veränderung der ellipsometrischen Trajektorien und das anschließende Abbrechen des epitaktischen Wachstums verantwortlich ist. Ein drastisch negativer Einfluss des Wasserstoffs, wie im Falle der MBE kann jedoch nicht beobachtet werden. Dies kann daran liegen, dass auch ohne Wasserstoffverdünnung ein hoher Partialdruck an atomarem Wasserstoff in der Gasphase aufgrund der nahezu vollständigen Silandissoziation am Filament vorliegt und eine Wasserstoffverdünnung diesen Partialdruck nur wenig ändert.

Zusammenfassung der ellipsometrischen Wachstumsuntersuchungen von Silizium

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass bei der Hot-wire CVD auf HF-geätzten Si-Substraten ($200\text{ °C} < T_{sub} < 365\text{ °C}$) amorphes und epitaktisches Silizium sowie eine Mischphase aus beiden abgeschieden werden kann. Dieses Verhalten wird auch bei anderen Verfahren (MBE, PECVD) beobachtet und wird im Allgemeinen als „low temperature epitaxy“ (LTE) bezeichnet. Die epitaktischen Schichten und die Mischphase sind beim Hot-wire Verfahren bei einer Depositionsrate von circa 1 Å/s und gleicher Substrattemperatur deutlich dicker als bei der MBE. Während des epitaktischen Hot-wire Wachstums ist die Zunahme der Oberflächenrauheit vernachlässigbar und kann damit, im Gegensatz zur MBE, nicht für das Abbrechen des epitaktischen Wachstums verantwortlich sein. Dies ist ein Indiz für die höhere Beweglichkeit der schichtbildenden Teilchen im Falle der Hot-wire CVD. Mögliche Gründe für das Abbrechen der Epitaxie können der hohe Wasserstoffanteil an der Schichtoberfläche oder in der Schicht sein sowie eine Zunahme von Verunreinigungen, die durch eine Erwärmung der UHV-Kammer während der Deposition bedingt wird. Bei der ellipsometrischen Untersuchung der Hot-wire CVD werden drei typische Trajektorienverläufe beobachtet, die mit Typ A (amorphes Wachstum), Typ B (Epitaxie \rightarrow Mischphase \rightarrow amorphes Wachstum) und Typ C (Epitaxie) bezeichnet werden. Die Trajektorien des Typ C-Wachstums scheinen einen stabilen Endpunkt zu besitzen, der die optischen Eigenschaften des kristallinen Siliziums widerspiegelt, und der vermuten lässt, dass die Depositionsbedingungen nahe am Übergang LTE - schichtdickenunabhängige Epitaxie sind. Eine Erniedrigung der Filamenttemperatur (Depositionsrate) beziehungsweise eine Erhöhung der Substrattemperatur führt zu dickeren epitaktischen Schichten. Die Verminderung der Depositionsrate und/oder die Zugabe von Wasserstoff führt zu einer langsameren Zunahme des Si-Volumenanteils während der Beschichtung. Bei einer Substrattemperatur von 300 °C und einer Depositionsrate von 1.4 Å/s konnte eine vollkommen epitaktische Si-Schicht mit einer Dicke von 220 nm hergestellt werden.

5.2.2 Untersuchungen zur Struktur und Zusammensetzung der Si-Schichten

Transmissionselektronenmikroskopie

Zur Überprüfung der ellipsometrisch modellierten Mikrostruktur der abgeschiedenen Si-Schichten wurde die Transmissionselektronenmikroskopie verwendet. Abbildung 5.23 zeigt eine TEM-Querschnittsaufnahme einer Schicht, die bei einer Substrattemperatur von $T_{sub} = 300\text{ °C}$ und einer Depositionsrate von $r_d = 2.0\text{ Å/s}$ abgeschieden wurde ($p = 1.3\text{ Pa}$, $F(\text{SiH}_4) = 20\text{ sccm}$, $T_{fil} = 1510\text{ °C}$), sowie ein Elektronenbeugungsbild und eine schematische Darstellung der Mischphase.

Da die vollkommen epitaktisch gewachsene Schicht eine ellipsometrisch bestimmte Dicke unter 10 nm besitzt, ist diese in Abb. 5.23 nicht zu sehen. Deutlich ist jedoch der Bereich zu erkennen, in dem gleichzeitig kristalline und amorphe Phasenanteile vorliegen, wobei diese Mischphase aus pyramidalen kristallinen Si-Bereichen besteht, die von

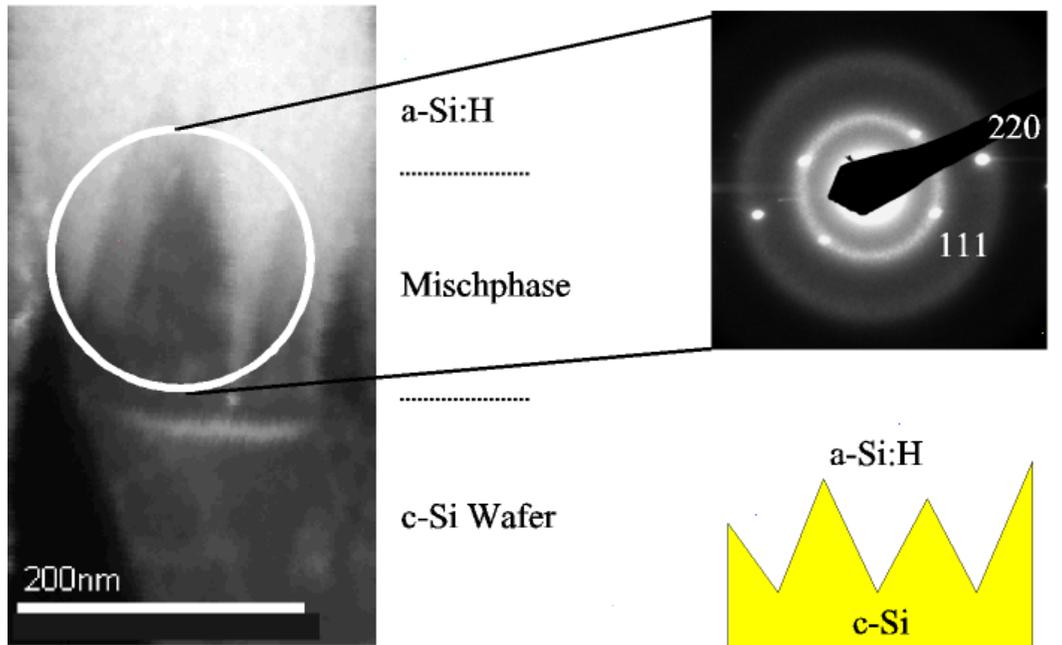


Abb. 5.23: links: TEM-Querschnittsaufnahme einer Hot-wire Si-Schicht mit Mischphase und amorphem Bereich. Kristallines Silizium erscheint dunkel und a-Si:H hell. rechts: Elektronen-Beugungsbild und schematische Darstellung der Mischphase (Depositionsparameter: $T_{sub} = 300 \text{ }^\circ\text{C}$, $r_d = 2.0 \text{ \AA/s}$, $p = 1.3 \text{ Pa}$, $F(\text{SiH}_4) = 20 \text{ sccm}$, $T_{fil} = 1510 \text{ }^\circ\text{C}$)

amorphem Silizium umgeben sind. Die im Elektronenbeugungsbild erkennbaren $\{111\}$ -, und $\{220\}$ -Reflexe der kristallinen Schicht decken sich mit denen des Substrats. Folglich besitzen die kristallinen Bereiche der Mischphase die gleiche Kristallorientierung wie das Substrat, womit der Beweis der Epitaxie erbracht ist. Der kristalline Anteil nimmt im Bild nach oben, das heißt mit der Depositionszeit, ab. Die Dicke dieser Mischphase beträgt circa 130 nm. Anschließend wächst eine reine a-Si:H-Schicht auf. Die Mikrostruktur stimmt somit recht gut mit der ellipsometrisch modellierten Struktur überein und wird auch bei anderen Verfahren, wie der MBE [142], der PECVD [150] oder der ECR-PECVD [151] beobachtet.

In Abb. 5.24 ist eine TEM-Querschnittsaufnahme und ein Elektronenbeugungsbild einer vollständig kristallinen Si-Schicht dargestellt ($T_{sub} = 300 \text{ }^\circ\text{C}$, $r_d = 1.0 \text{ \AA/s}$, $p = 2.0 \text{ Pa}$, $F(\text{SiH}_4) = 10 \text{ sccm}$, $T_{fil} = 1420 \text{ }^\circ\text{C}$). Die Schicht/Substrat-Grenzfläche ist durch dunklere Kontraste zu erkennen. Diese Kontraste, die auch im Substrat zu sehen sind, werden durch die Analysemethoden, wie zum Beispiel Aufladungseffekte infolge von Punktdefekten, verursacht. Bei der Aufnahme wurde speziell ein Bereich mit starken Kontrasten gewählt, so dass die Grenzfläche gut erkannt werden kann. Da sich die $\{111\}$ -, und $\{220\}$ -Elektronenbeugungsreflexe der kristallinen Schicht mit denen des Substrats decken, handelt es sich um epitaktisches Wachstum. Es wurden TEM-

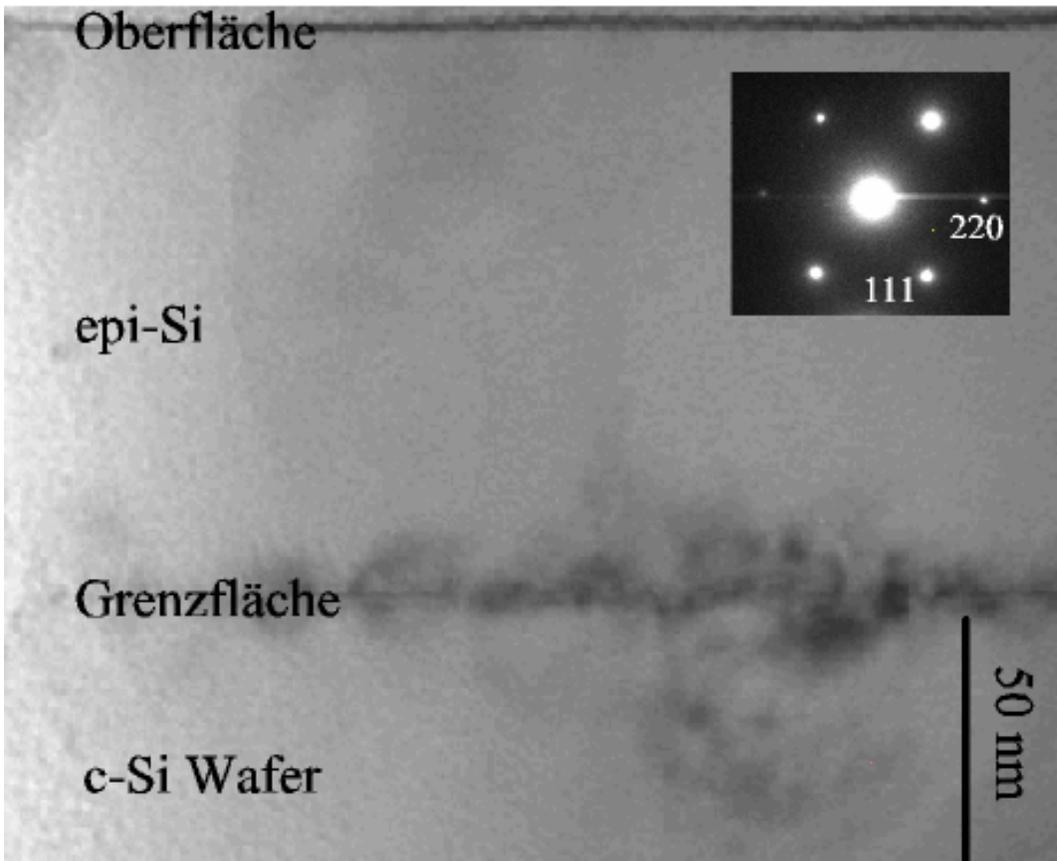


Abb. 5.24: TEM-Querschnittsaufnahme und Elektronenbeugungsbild einer vollständig epitaktischen Hot-wire Si-Schicht ($T_{sub} = 300 \text{ }^\circ\text{C}$, $r_d = 1.0 \text{ \AA/s}$, $p = 2.0 \text{ Pa}$, $F(\text{SiH}_4) = 10 \text{ sccm}$, $T_{fil} = 1420 \text{ }^\circ\text{C}$)

Aufnahmen an verschiedenen Stellen der Probe gemacht, wobei in keinem Fall amorphe oder nanokristalline Bereiche beobachtet werden konnten. Zusammen mit den ellipsometrischen Ergebnissen kann daher geschlossen werden, dass vollkommen epitaktisches Wachstum auf allen untersuchten Bereichen der $1.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$ großen Substratoberfläche erreicht wurde. Als die epitaktische Schicht eine Dicke von circa 110 nm erreicht hatte, wurde die Deposition beendet. Abbildung 5.25 zeigt eine hochauflösende TEM-Querschnittsaufnahme des in Abb. 5.24 dargestellten c-Si/epi-Si-Grenzschichtbereiches. Die Atomreihen der (111)-orientierten Gitterebenen von Substrat und Film verschmelzen ohne sichtbare Unterbrechung, womit die Epitaxie ebenfalls bestätigt wird.

Ein punktuell oder generell auftretendes geringes Dichtedefizit epitaktischer Schichten und insbesondere Punktdefekte, wie Zwischengitteratome oder der Einbau von Verunreinigungen, können mit Hilfe von TEM-Aufnahmen nicht beobachtet werden. Denn jeder Punkt einer hochauflösenden TEM-Aufnahme entspricht einer ganzen Atomreihe, die senkrecht zur Bildfläche steht. Das Auftreten höherdimensionaler Fehler, wie zum Beispiel Versetzungen oder Kleinwinkel-Korngrenzen, kann dagegen mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie mit großer Empfindlichkeit nachgewiesen werden.

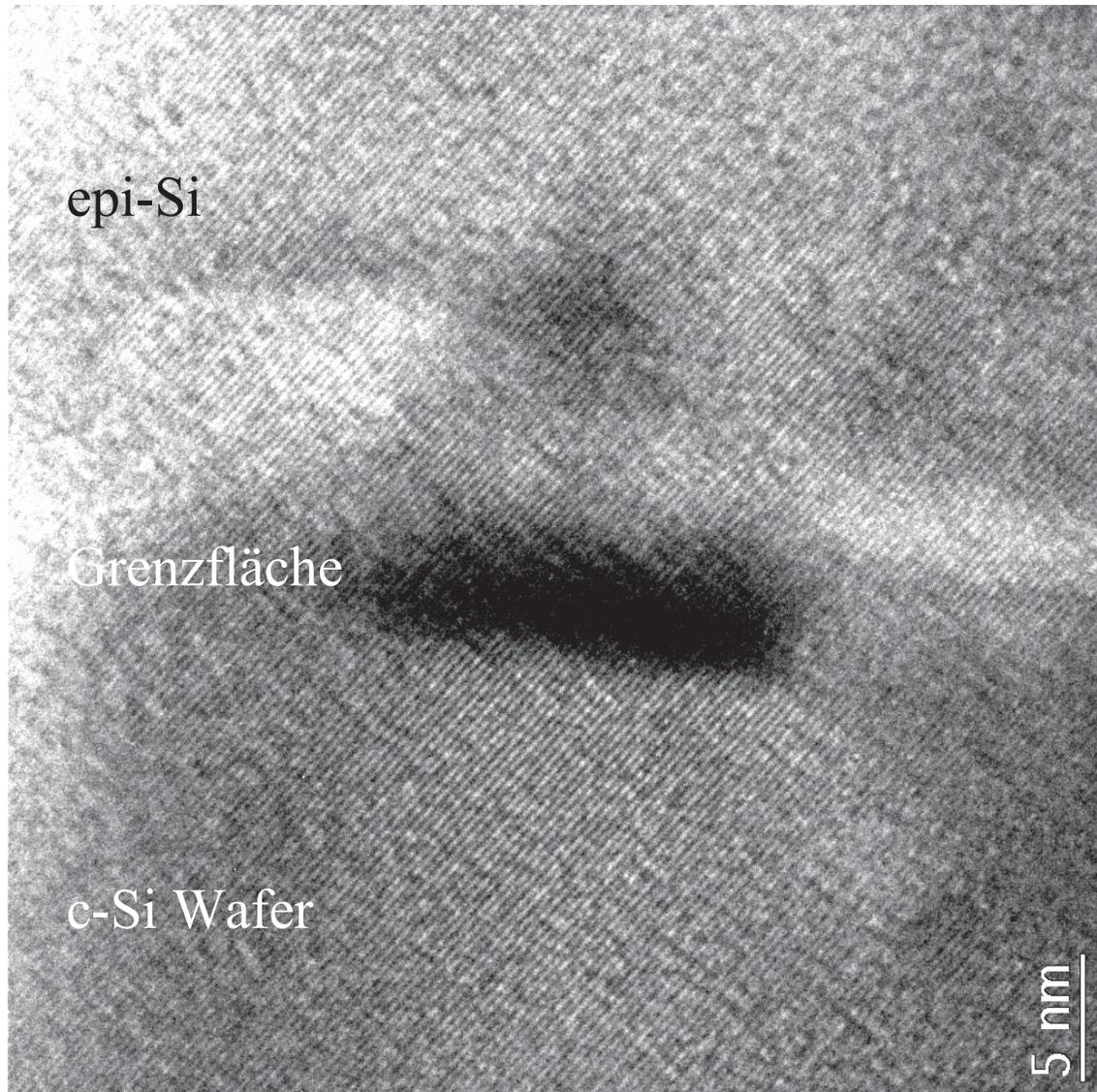


Abb. 5.25: Hochauflösende TEM-Querschnittsaufnahme der Grenzfläche epi-Si/c-Si aus Abbildung 5.24 ($T_{sub} = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $r_d = 1.0\text{ }\text{\AA}/\text{s}$, $p = 2.0\text{ Pa}$, $F(\text{SiH}_4) = 10\text{ sccm}$, $T_{fil} = 1420\text{ }^{\circ}\text{C}$)

In den Abb. 5.24 und 5.25 sind keine solchen Fehler zu erkennen. Im Gegensatz hierzu weisen die von Thiesen et al. [13] mit der Hot-wire CVD hergestellten epitaktischen Si-Schichten meist Stapelfehler auf. Dieser Unterschied kann durch einen kleineren Abstand zwischen Draht und Substrat oder eine höhere Filamenttemperatur bedingt sein. Beide Unterschiede bewirken eine höhere Depositionsrate sowie eine andere Gaszusammensetzung an der Schichtoberfläche.

Sekundärionenmassenspektrometrie

Mit Hilfe der Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) wurde der Einbau von Wasserstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff in die deponierten Schichten untersucht. Die in CZ-Silizium jeweils enthaltenen Konzentrationen betragen weniger als 10^{18} Atome/cm³ [152]. Daher entsprechen die im Substrat gemessenen H-, C- und O-Konzentrationen den jeweiligen Nachweisgrenzen des Verfahrens. Abbildung 5.26 zeigt das Ergebnis der SIMS-Analyse an einer vollständig epitaktischen Si-Schicht ($T_{sub} = 300$ °C, $r_d = 1.0$ Å/s, $p = 2.0$ Pa, $F(\text{SiH}_4) = 10$ sccm, $T_{fil} = 1420$ °C).

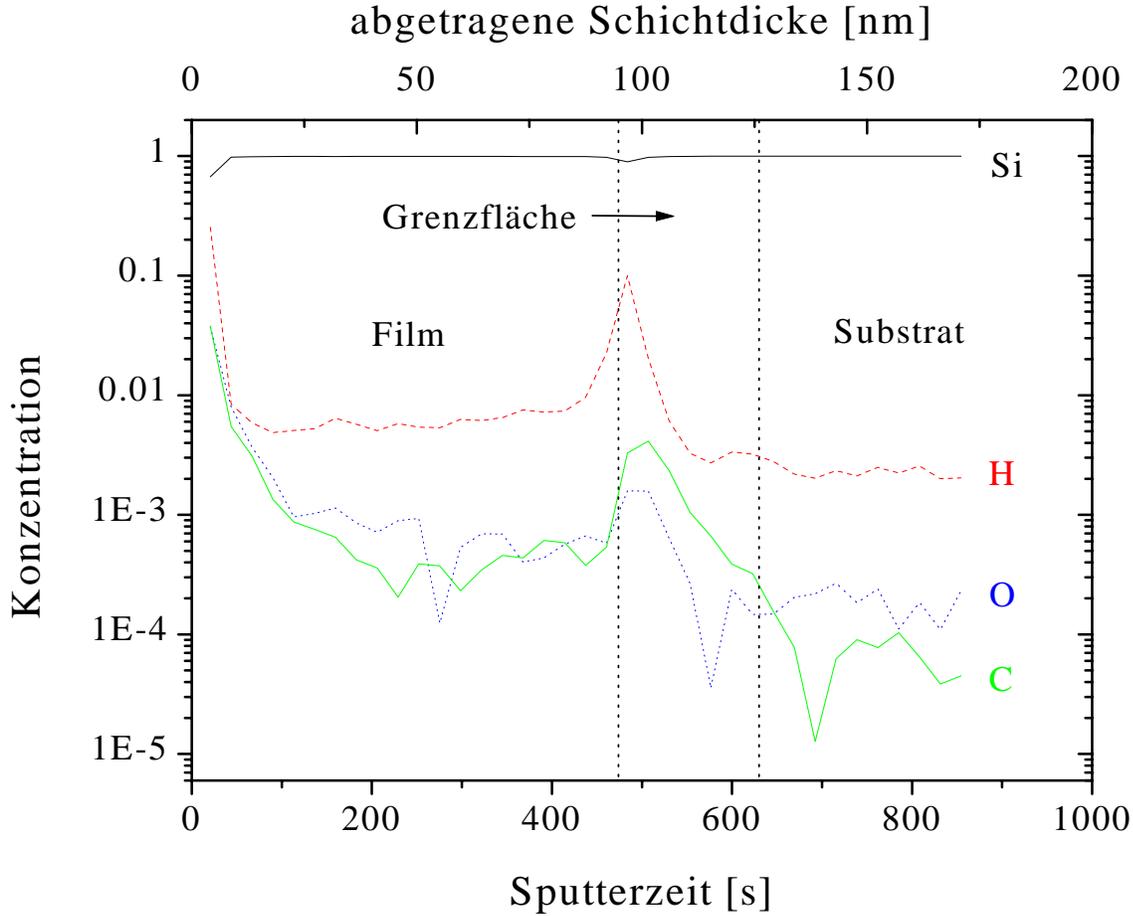


Abb. 5.26: SIMS-Konzentrations-Sputterzeitprofil von einer vollständig epitaktischen Hot-wire Si-Schicht ($T_{sub} = 300$ °C, $r_d = 1.0$ Å/s, $p = 2.0$ Pa, $F(\text{SiH}_4) = 10$ sccm, $T_{fil} = 1420$ °C)

Die hohen Sauerstoff-, Kohlenstoff- und Wasserstoffkonzentrationen zu Beginn der Untersuchung sind auf eine Bedeckung beziehungsweise Oxidation der Probe zurückzuführen. Die Sauerstoffkonzentration in der Schicht und an der Schicht/Substrat-Grenzfläche ist nahezu konstant und beträgt circa $3 \cdot 10^{19}$ Atome/cm³. Die Kohlenstoffkonzentration in der Schicht beträgt ebenfalls circa $3 \cdot 10^{19}$ Atome/cm³, ist aber an

der Schicht/Substrat-Grenzfläche erhöht. Dies kann auf organische Verunreinigungen zurückzuführen sein. Demgegenüber besitzt die epitaktische Schicht eine Wasserstoffkonzentration von 0.4% und an der Schicht/Substrat-Grenzfläche steigt diese drastisch bis auf 10% an. Dieses Ergebnis kann als Indiz gewertet werden, dass zu Beginn der Hot-wire Deposition ein voidreiches Wachstum stattfindet, welches den Einbau von Wasserstoff begünstigt. Die ellipsometrischen Untersuchungen werden somit bestätigt. Mit Hilfe der Fouriertransformations-Infrarotspektroskopie (FTIR) können im Allgemeinen SiH-Bindungen nachgewiesen werden [153]. So liegt die SiH-Biegeschwingung bei einer Wellenzahl von 630 cm^{-1} . Bei den epitaktischen Schichten ist der Nachweis von SiH-Bindungen jedoch nur schwer möglich, da die Anzahl der SiH-Bindungen in den dünnen Filmen sehr gering ist. FTIR-Messungen zeigen einen sehr schwachen Peak bei einer Wellenzahl von 630 cm^{-1} , der sich kaum vom Untergrundrauschen abhebt. Daher konnte nicht eindeutig geklärt werden, ob der Wasserstoff unangesättigte Siliziumbindungen passiviert oder in molekularer Form auf Zwischengitterplätzen vorliegt.

Elektronische und optische Eigenschaften

Um die elektronischen Eigenschaften epitaktischer Si-Schichten zu untersuchen, wurden Hall-Messungen von Herrn L. Oberbeck (Institut für physikalische Elektronik, Universität Stuttgart) an einer 220 nm dicken epitaktischen Schicht ($T_{sub} = 300\text{ °C}$, $r_d = 1.4\text{ Å/s}$), die auf einem hochohmigen Si-Wafer ($\rho > 10\text{ k}\Omega\text{cm}$) abgeschieden wurde, durchgeführt. Diese Messungen zeigen, dass die nominell undotierten epitaktischen Si-Schichten n-dotiert sind und eine Ladungsträgerkonzentration von $n = 1.2 \cdot 10^{15}\text{ cm}^{-3}$ sowie eine Elektronenbeweglichkeit von $\mu = 534\text{ cm}^2/\text{Vs}$ aufweisen. Die hohe Ladungsträgerkonzentration kann durch den Einbau von Sauerstoff oder Kohlenstoff bedingt sein und die gegenüber Literaturwerten des Si-Volumenmaterials [154] ($\mu = 1355\text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei $n = 1.2 \cdot 10^{15}\text{ cm}^{-3}$) verminderte Elektronenbeweglichkeit ist auf eine Streuung der Elektronen an Defekten, die nicht als Donator wirksam sind, zurückzuführen. Hierbei kann die hohe Wasserstoffkonzentration in der Schicht eine bedeutende Rolle spielen.

Mit zunehmender Dotierung gewinnt die Streuung der Elektronen an Donatoren/Akzeptoren an Bedeutung, und es ist zu erwarten, dass sich die Elektronenbeweglichkeit dotierter epitaktischer Si-Schichten an die Literaturwerte des Si-Volumenmaterials annähern. Untersuchungen hierzu wurden jedoch nicht durchgeführt, da für das eigentliche Ziel dieser Arbeit, das heißt die Herstellung von Solarzellen, keine dicken dotierten Si-Schichten notwendig sind und keine in-situ ellipsometrische Untersuchung zur Überprüfung des dotierten epitaktischen Wachstums durchgeführt werden konnte.

Um die in der epitaktischen Si-Schicht auftretenden Defekte genauer zu charakterisieren, wurden von Herrn T. Wagner (Institut für physikalische Elektronik, Universität Stuttgart) Messungen der Photolumineszenz (PL) durchgeführt. Mit dieser Methode ist es möglich optische Übergänge, die durch Defekte verursacht werden, nachzuweisen. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Abb. 5.27 dargestellt.

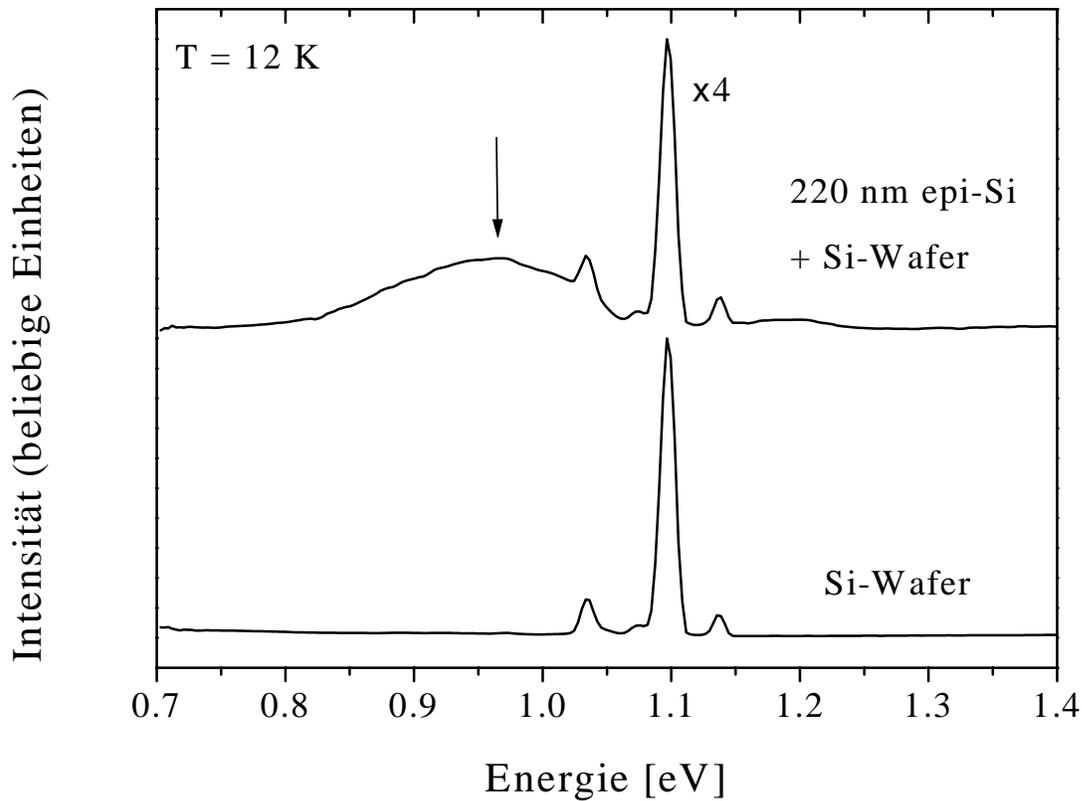


Abb. 5.27: Photolumineszenz-Spektrum einer 220 nm dicken auf einem Si-Wafer epitaktisch abgeschiedenen Si-Schicht und eines unbeschichteten Si-Wafers (Erläuterung siehe Text)

Die scharfen Signale bei 1.03, 1.10 und 1.14 eV, die in beiden PL-Spektren zu sehen sind, werden durch indirekte elektronische Übergänge im Silizium bedingt [155]. Im Falle des beschichteten Wafers ist die Intensität dieser Übergänge jedoch um einen Faktor 4 geringer, so dass auf eine geringere Lebensdauer dieser Übergänge in der abgeschiedenen epitaktischen Si-Schicht geschlossen werden kann, die entweder durch nichtstrahlende oder strahlende Rekombination verursacht wird. Dieses Ergebnis ist zu erwarten, da die epitaktische Schicht deutlich höher dotiert ist als der Si-Wafer und die Lebensdauer der Minoritätsladungsträger mit der Dotierung abnimmt [123]. Im Gegensatz zu dem PL-Spektrum des unbeschichteten Wafers besitzt das PL-Spektrum der beschichteten Probe ein breites Signal bei einer Energie von 0.96 eV. Dies bedeutet gleichzeitig, dass die Lebensdauerabnahme der zuvor genannten Übergänge hauptsächlich durch den Prozess bei 0.96 eV verursacht wird. Da dieses PL-Signal ausschließlich in der beschichteten Probe auftritt, kann geschlossen werden, dass es durch Defekte in der epitaktischen Si-Schicht verursacht wird. Es kann jedoch nicht definitiv einem Übergang zugeordnet werden, da bei dieser Energie mehrere Übergänge möglich sind (Versetzungen, Sauerstoff, Kohlenstoff) [156].

5.3 Untersuchungen zur Hot-wire Heteroepitaxie von Germanium auf Silizium

Die Epitaxie von Germanium ist für die Herstellung elektronischer oder optoelektronischer Bauelemente, wie zum Beispiel Infrarot-Photodetektoren, höchst interessant. Durch Verwendung tiefer Substrattemperaturen können, wie bereits erwähnt, die Probleme der Segregation und Volumendiffusion von Dotierelementen vermieden werden, so dass Schichtfolgen auf einer Nanometerskala erreicht werden können. Außerdem bietet das Studium der Ge-Heteroepitaxie die Möglichkeit Gemeinsamkeiten und Unterschiede zur Si-Epitaxie zu finden und einen tieferen Einblick in die Physik der LTE zu erlangen. Obwohl es im Rahmen dieser Arbeit nicht vorgesehen war, die Hot-wire Ge-Abscheidung auf c-Si photovoltaisch anzuwenden, bestand aufgrund der in Abschnitt 5.2 erhaltenen Ergebnisse Interesse daran, Ge-Epitaxie auf c-Si parallel zu untersuchen. Außerdem sind solche Untersuchungen, nach Wissen des Verfassers, noch nicht mit dem Hot-wire Verfahren durchgeführt worden. Das Hot-wire Wachstum von Germanium wurde auf poliertem, HF-geätzten und (100)-orientiertem Silizium untersucht¹.

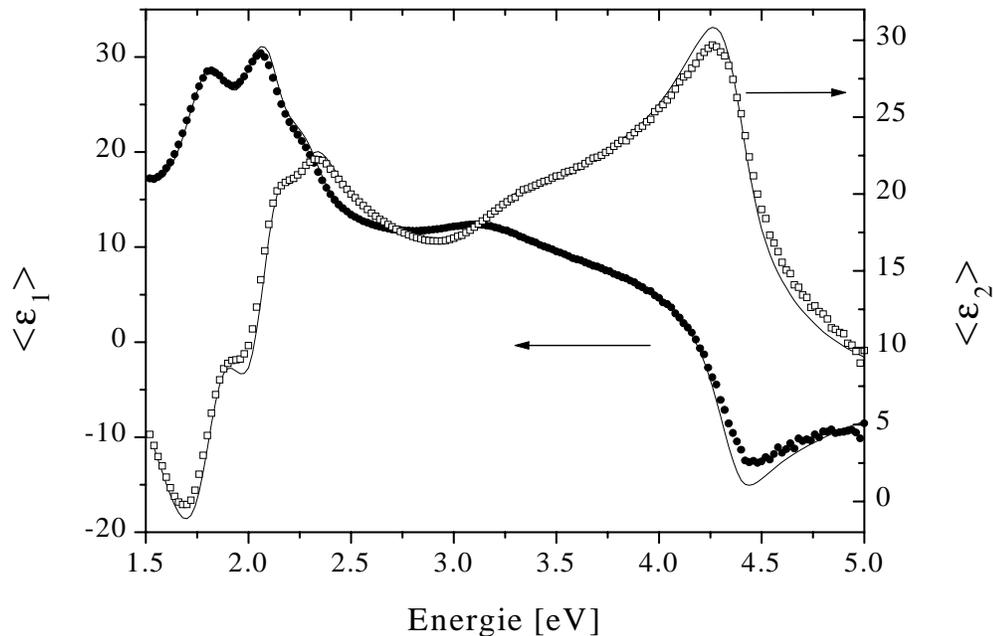


Abb. 5.28: Die pseudo-dielektrische Funktion (Messpunkte) einer Germaniumschicht, die auf poliertem, (100)-orientiertem und HF-geätztem c-Si Substrat mit dem Hot-wire Verfahren abgeschieden wurde, in Abhängigkeit von der Photonenenergie ($T_{sub} = 350 \text{ }^\circ\text{C}$, $r_d = 2.8 \text{ \AA/s}$, $p = 0.5 \text{ Pa}$, $F(\text{GeH}_4) = 8 \text{ sccm}$, $T_{fil} = 1240 \text{ }^\circ\text{C}$). Die durchgezogenen Linien entsprechen ellipsometrischen Simulationen (siehe Text)

¹Ergebnisse zum Hot-wire Wachstum von a-Ge:H finden sich in der Arbeit von M. Lill [157].

Abbildung 5.28 zeigt die pseudo-dielektrische Funktion einer Germaniumschicht, die auf poliertem, (100)-orientiertem und HF-geätztem c-Si Substrat abgeschieden wurde, in Abhängigkeit von der Photonenenergie. Die Simulation der spektroskopischen Ellipsometrie ergibt eine glatte Schicht mit einem kristallinen Ge-Volumenanteil von 98% und einer Dicke von 170 nm. XRD-Messungen, die nach der $\Theta/2\Theta$ -Methode durchgeführt wurden, zeigen, dass es sich um (100)-orientiertes Germanium handelt. Germanium besitzt, wie auch Silizium, die periodische Struktur des Diamantgitters. Seine Gitterkonstante (5.658 Å) ist jedoch deutlich größer als die des Siliziums (5.431 Å). Daher ist zu erwarten, dass entweder die Ge-Schicht verspannt aufwächst oder relaxiert ist, wobei sich Versetzungen bilden. Die XRD-Messungen zeigen, dass die Verspannung $\Delta a/a = 1.3 \pm 0.3 \cdot 10^{-3}$ beträgt. Die epitaktische Ge-Schicht ist folglich nahezu vollständig relaxiert und besitzt nur eine geringe kompressive Verspannung. TEM-Aufnahmen bestätigen das epitaktische relaxierte Wachstum. Denn das Elektronenbeugungsbild in Abb. 5.29 zeigt, dass die Ge-Reflexe mit zunehmenden Netzebenenabständen immer mehr von den Si-Reflexen abweichen. Außerdem sind in den TEM-Querschnittsaufnahmen Kristallfehler zu erkennen, deren Dichte nach oben, das heißt im Laufe der Deposition, abnimmt.

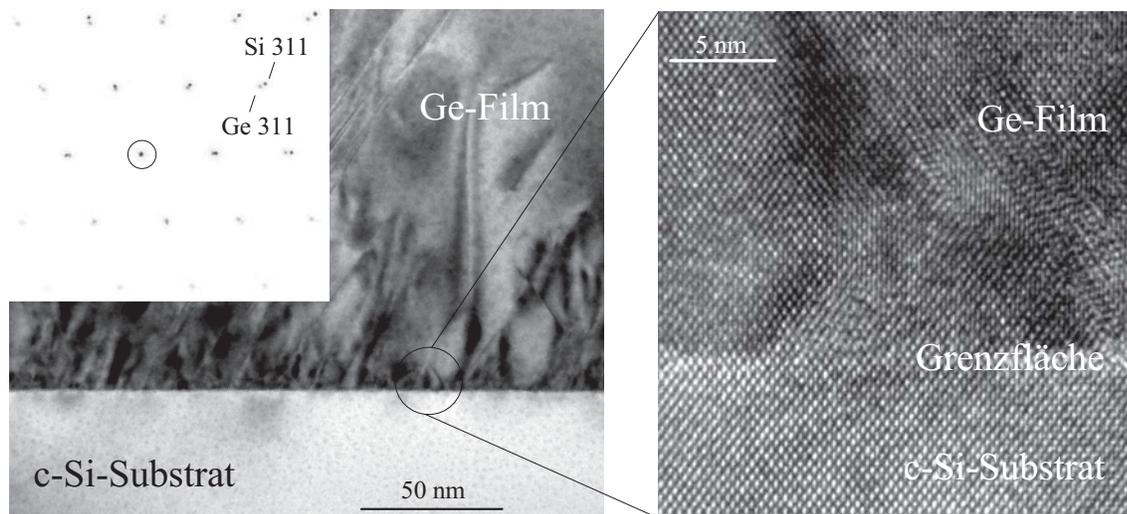


Abb. 5.29: links: TEM-Querschnittsaufnahme und Elektronenbeugungsbild einer epi-Ge/c-Si-Schicht; rechts: Hochauflösende TEM-Querschnittsaufnahme der Grenzfläche epi-Ge/c-Si (Depositionsparameter: $T_{sub} = 300 \text{ }^\circ\text{C}$, $r_d = 1.0 \text{ Å/s}$, $p = 2.0 \text{ Pa}$, $F(\text{SiH}_4) = 10 \text{ sccm}$, $T_{fil} = 1420 \text{ }^\circ\text{C}$)

Bei einer Temperatur von $350 \text{ }^\circ\text{C}$ und einer Depositionsrate von 2.8 Å/s ist, im Gegensatz zur Hot-wire Si-Epitaxie, bei der das epitaktische Wachstum unter diesen Bedingungen schnell abbricht, die Abscheidung einer über 170 nm dicken epitaktischen Ge-Schicht noch möglich. Nach Erreichen dieser Schichtdicke wurde die Deposition beendet. Daher scheint Letztere einfacher zu realisieren zu sein, obwohl eine Gitterfehl-anpassung zum Substrat vorliegt. Dieses Verhalten wird auch bei der MBE beobachtet und der Übergang zwischen LTE und schichtdickenunabhängiger Ge-MBE liegt bei

einer Temperatur von 170 °C (vergleiche: Si - 470 °C). Ein möglicher Grund für den Temperaturunterschied dieses Übergangs wird in der Literatur jedoch nicht angegeben. Eventuell spielen die geringeren GeGe-, und GeH-Bindungsenergien eine Rolle, die zu einer höheren Oberflächenbeweglichkeit der schichtbildenden Teilchen führen können. Ein weiterer Vorteil der Hot-wire Heteroepitaxie von Ge gegenüber der Si-Epitaxie ist, dass bei der verwendeten Filamenttemperatur nur eine geringe Ge-Belegung des Drahtes stattfindet. Dies wird durch die geringe Schmelztemperatur von Germanium ($T_m = 937$ °C) bedingt.

Abbildung 5.30 zeigt ellipsometrische Trajektorien des Hot-wire Ge-Wachstums bei drei verschiedenen Photonenenergien sowie Simulationen des homogenen Wachstums einer kristallinen Ge-Schicht mit einem Ge-Volumenanteil von 98% auf kristallinem Silizium. Die Abweichungen zwischen Simulation und Messwerten sind relativ groß und selbst andere Simulationen, die die Nukleation von Keimen oder deren Koaleszenz beinhalten, liefern nur geringfügige Verbesserungen. Möglicherweise kann dies auf die hohe Kristallfehlerdichte der Ge-Schicht zu Beginn der Deposition zurückzuführen sein.

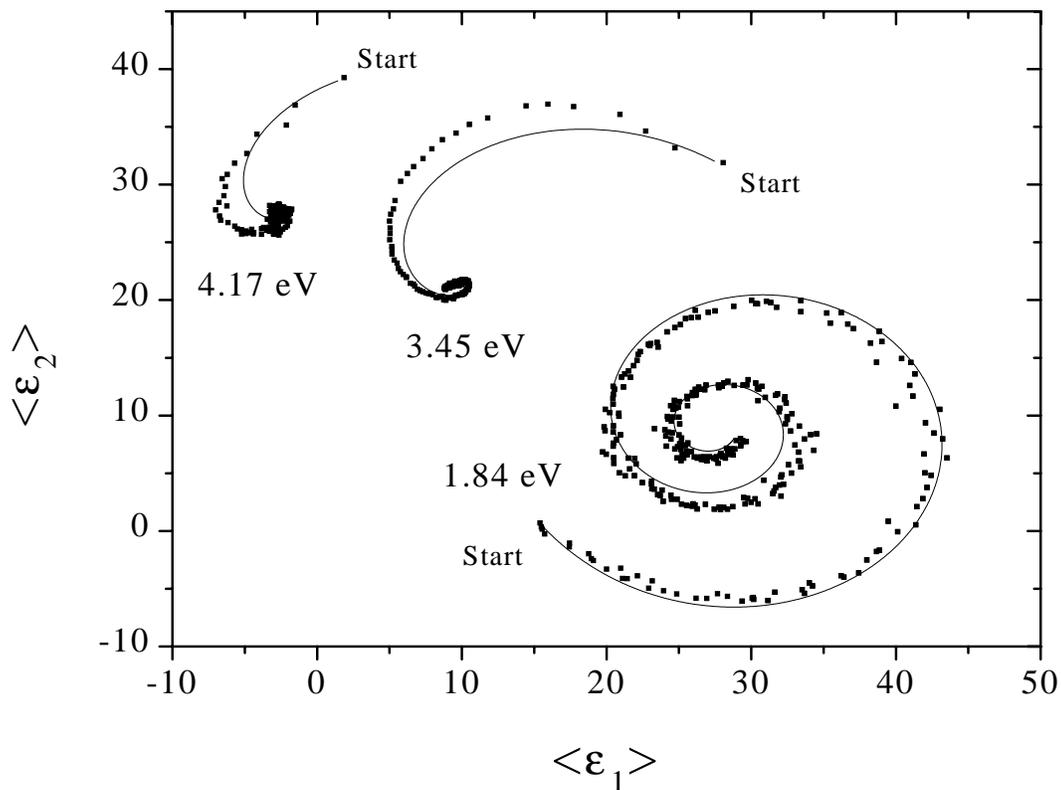


Abb. 5.30: Kinetische Ellipsometrie zum heteroepitaktischen Wachstum von Germanium auf poliertem, (100)-orientiertem und HF geätztem c-Si Substrat ($T_{sub} = 350$ °C, $r_d = 2.8$ Å/s, $p = 0.5$ Pa, $F(\text{GeH}_4) = 8$ sccm, $T_{fil} = 1240$ °C). Die durchgezogenen Linien entsprechen Simulationen, die das homogene Wachstum einer kristallinen Ge-Schicht mit einem Ge-Volumenanteil von 98 % auf kristallinem Silizium beschreiben

Zusammenfassend wird festgestellt, dass die Hot-wire CVD bei tiefen Temperaturen und hohen Depositionsraten ein epitaktisches Abscheiden von Germanium auf HF-geätzten, polierten und (100)-orientierten Si-Wafern ermöglicht. Damit sind die Grundvoraussetzungen für die Herstellung elektronischer und optoelektronischer Bauelemente auf der Nanometerskala erfüllt. Es bleibt zu zeigen, ob die Herstellung dotierter epitaktischer Schichten gelingt, wie gut ihre elektronischen Eigenschaften sind und auf welcher Fläche die Epitaxie erreicht werden kann. Diesen Fragestellungen wird unter anderem im nächsten Kapitel nachgegangen.

Das erstmalige Abscheiden epitaktischer Silizium- und Germanium-Schichten mit dem Hot-wire Verfahren bietet viele Ansatzpunkte für neue innovative Gedanken. Im Folgenden werden daher einige Ideen über zukünftige Forschungsmöglichkeiten gegeben, die weit über die Herstellung von Si-Solarzellen hinausgehen. Diese Gedanken sollen den Leser nicht von einem eventuellen Potenzial des Hot-wire Verfahrens überzeugen, sondern vielmehr Ansätze zum Nachdenken geben:

- Kann das Hot-wire Verfahren andere Methoden auf dem Gebiet der Silizium- und Germanium-LTE übertreffen, oder ist das Vorhandensein von Wasserstoff ein begrenzender Parameter?
- Gegenüber der Metallorganischen CVD, bei der die Zersetzung des Prozessgases am Substrat stattfindet, besitzt die Hot-wire CVD einen weiteren freien Prozessparameter (Filamenttemperatur), der eine räumliche Trennung von Radikalbildung und Schichtabscheidung ermöglicht. Kann daher die Hot-wire CVD bessere Ergebnisse erzielen?
- Ist es möglich die Hot-wire Epitaxie auf andere Materialien zu übertragen, und ist insbesondere die Deposition hochwertiger Verbindungshalbleiter, die zum Beispiel aus den Elementen Gallium, Indium, Stickstoff, Phosphor, Arsen oder Antimon aufgebaut sind, realisierbar?
- Ist die Herstellung optisch aktiver Bauelemente, wie zum Beispiel einem blauen Laser, utopisch?

Kapitel 6

Charakterisierung der Silizium-Solarzellen

In den vorangegangenen Abschnitten wurde erläutert, wie die Mikrostruktur der Si-Schichten von den Depositionsbedingungen abhängt. Insbesondere wurde gezeigt, dass mit dem Hot-wire Verfahren Silizium und Germanium auf kristallinen Si-Substraten epitaktisch abgeschieden werden können. In diesem Kapitel werden die Ergebnisse über den Einbau dotierter epitaktischer, amorpher und nanokristalliner Si-Schichten in Solarzellen dargestellt, deren Optimierung das eigentliche Ziel dieser Arbeit war. Im Folgenden ist teilweise von normierten Kennlinien-Parametern die Rede. Dies bedeutet eine Normierung auf den jeweils höchsten Kennlinien-Wert der Beschichtungsserie. Die Verwendung relativer Größen besitzt den Vorteil, dass Änderungen der Kennlinien-Parameter, die entscheidenden Einfluss auf den Wirkungsgrad haben, deutlicher hervortreten. Da Hot-wire abgeschiedene n-dotierte Schichten bessere Eigenschaften (geringere Defektdichte, höhere elektrische Leitfähigkeit) als p-dotierte Schichten besitzen [10], wurden zu Beginn dieser Arbeit Solarzellen mit n-Emitttern auf p-dotierten Substraten hergestellt, deren Optimierung in den nachfolgenden Kapiteln beschrieben ist. Im Verlauf dieser Arbeit ist es auch gelungen, p-dotierte nc-Si:H-Schichten mit guten elektrischen Eigenschaften abzuschneiden, die dann ebenfalls als Emitter in Solarzellen eingesetzt wurden (siehe Abschnitt 6.3).

6.1 (n)c-Si/(p)c-Si Solarzellen auf polierten Wafern

Die Ergebnisse n-dotierter epitaktischer Si-Emitter auf polierten Substraten sind in den folgenden Abschnitten dargestellt. Um zu gewährleisten, dass die Emitterschichten epitaktisch sind, wurde gemäß Abschnitt 5.2 mit einer relativ niedrigen Depositionsrate von circa 1 \AA/s und bei einer Substrattemperatur von $300 \text{ }^\circ\text{C}$ auf HF-geätzten polierten Si-Wafern ($\rho = 2\text{-}4 \text{ } \Omega\text{cm}$) abgeschieden. Der Nachweis des n-dotierten epitaktischen Wachstums wird im Folgenden gezeigt.

Nachweis der Epitaxie dünner n-dotierter Schichten

Mittels spektroskopischer Ellipsometrie kann zwischen epitaktischem und amorphem Wachstum dünner Schichten unterschieden werden (siehe Abschnitt 5.2.1). Da die Deposition dotierter Schichten in den Dotierkammern der Mehrkammeranlage vorgenommen werden musste, konnten keine kinetischen ellipsometrischen Trajektorien gemessen werden. Nach Abkühlen des beschichteten Substrats wurde der Substrathalter ohne Brechen des Vakuums in die i-Kammer überführt, in der anschließend spektroskopische ellipsometrische Aufnahmen durchgeführt wurden. Abbildung 6.1 zeigt den Imaginärteil der pseudo-dielektrischen Funktion einer dünnen (n)c-Si Schicht, die auf (p)c-Si-Substrat abgeschieden wurde. Desweiteren sind die $\langle \varepsilon_2 \rangle$ -Werte von c-Si und einer 30 nm dicken a-Si:H-Schicht auf c-Si eingezeichnet.

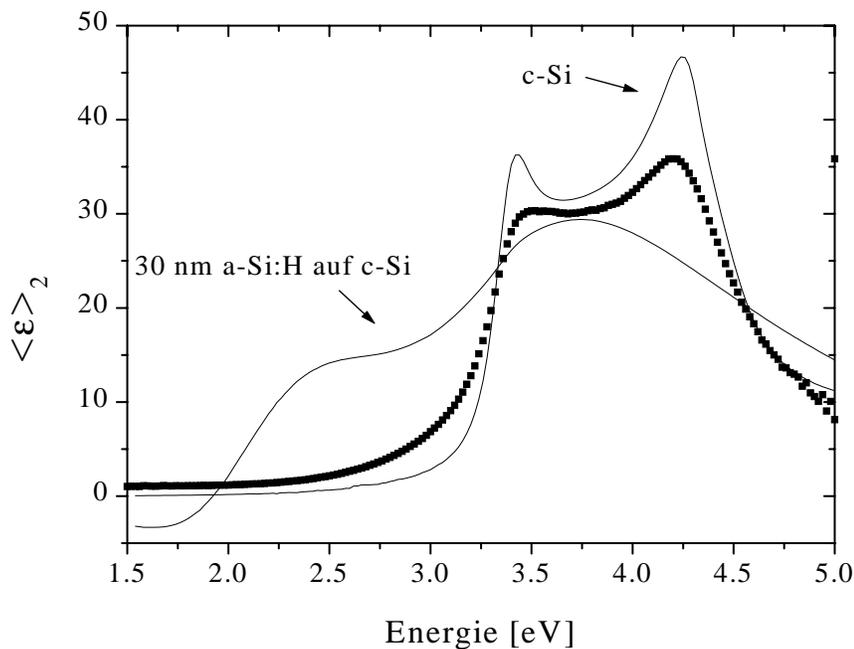


Abb. 6.1: Imaginärteil der pseudo-dielektrischen Funktion (Messpunkte) als Funktion der Energie für eine circa 30 nm dicke kristalline n-dotierte Si-Schicht, die mit dem Hot-Wire-Verfahren auf einem polierten (p)c-Si-Substrat abgeschieden wurde ($T_{sub} = 300^\circ C$, $T_{fil} = 1500^\circ C$, $p = 1.0 Pa$, $F_{ges} = 10 sccm$, $PH_3/SiH_4 = 0.8\%$). Eingezeichnet sind ebenfalls die Werte von c-Si und einer 30 nm dicken a-Si:H-Schicht auf c-Si

Der $\langle \varepsilon_2 \rangle$ -Verlauf der deponierten Schicht gleicht der von kristallinen Silizium. Da amorphes hydrogenisiertes Silizium eine Beweglichkeitslücke von circa 1.7 eV besitzt (vergleiche Abschnitt 2.1), bewirkt eine dünne a-Si:H-Schicht ab dieser Energie einen Anstieg in $\langle \varepsilon_2 \rangle$. Mit der spektroskopischen Ellipsometrie können daher selbst sehr dünne amorphe Schichten erkannt werden, und Abb. 6.1 kann als Nachweis des kristallinen Wachstums gewertet werden. Aufgrund der geringen Depositionszeit ist der

c-Si Volumenanteil der deponierten Schicht inhomogen (vergleiche Abschnitt 5.2) und die Werte des $\langle \varepsilon_2 \rangle$ -Spektrums spiegeln die Eigenschaften dieser inhomogenen Schicht wider. Bei kleinen Energien ist die Eindringtiefe des Lichts relativ groß, und daher bewirkt ein anfängliches voidreiches Wachstum ein Absinken des ersten Maximums. Bei größeren Energien ist die Eindringtiefe des Lichts so klein, dass aus der Lage des zweiten Maximums der Si-Volumenanteil der oberflächennahen Schicht abgeschätzt werden kann. Unter der Annahme, dass die Schicht keine Oberflächenrauheit besitzt, ergeben ellipsometrische Simulationen einen Si-Volumenanteil von circa 93%.

Die Epitaxie n-dotierter Schichten wurde ebenfalls mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) gezeigt. Abbildung 6.2 zeigt eine TEM-Querschnittsaufnahme einer (n)c-Si/(p)c-Si Solarzelle inklusive ITO-Antireflexionsschicht mit atomarer Auflösung.

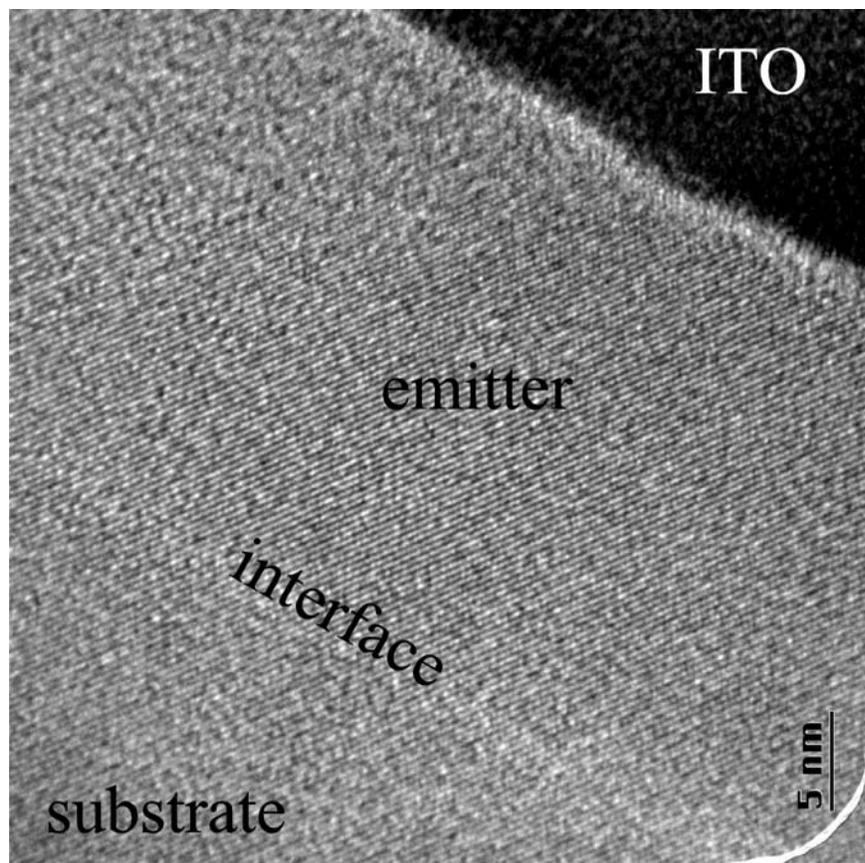


Abb. 6.2: TEM-Querschnittsaufnahme einer (n)c-Si/(p)c-Si Solarzelle mit ITO-Antireflexionsschicht

Die Grenzfläche zwischen Basis und Emitter ist durch etwas stärkere Kontraste angedeutet. Im Vergleich zu Abb. 5.25 sind diese Kontraste jedoch weniger ausgeprägt. Dies kann auf eine verbesserte TEM-Probenpräparation zurückzuführen sein. Denn die Probe, die in Abb. 6.2 dargestellt ist, wurde mittels Ionendünnens präpariert, wohingegen

die Probe der Abb. 5.25 mit Hilfe eines Ultramikrotoms behandelt wurde. Der Grad des perfekt orientierten Wachstums kann in Abb. 6.2 deutlich beobachtet werden, denn die (111)-orientierten Gitterebenen der Basis verschmelzen mit denen des Emitters ohne sichtbare Unterbrechung. An der Emitter/ITO-Grenzfläche befindet sich eine circa 1 nm dicke a-Si:H-Schicht. Das Entstehen dieser amorphen Schicht kann durch den Beschuss energetischer Teilchen während der ITO- Sputterdeposition erklärt werden.

Einfluss der Dotiergaskonzentration auf die Solarzelleneigenschaften

Die für die Effizienz der resultierenden Solarzellen optimale Dotiergaskonzentration bei der Abscheidung n-dotierter epitaktischer Emmitter auf polierten Substraten ($\rho = 2-4 \Omega\text{cm}$) wurde durch Variation des Gasflussverhältnisses PH_3/SiH_4 von 0.01% bis 2.0% ermittelt. $\text{PH}_3/\text{SiH}_4 = 2.0\%$ entspricht der Konzentration der verwendeten Dotiergasflasche und daher der maximal möglichen Dotiergaskonzentration. Als weitere Depositionsparameter wurden konstant gehalten: $T_{\text{sub}} = 300 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{fil}} = 1500 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 1.0 \text{ Pa}$, $F_{\text{ges}} = 10 \text{ sccm}$, $d \approx 30 \text{ nm}$. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Abb. 6.3 dargestellt.

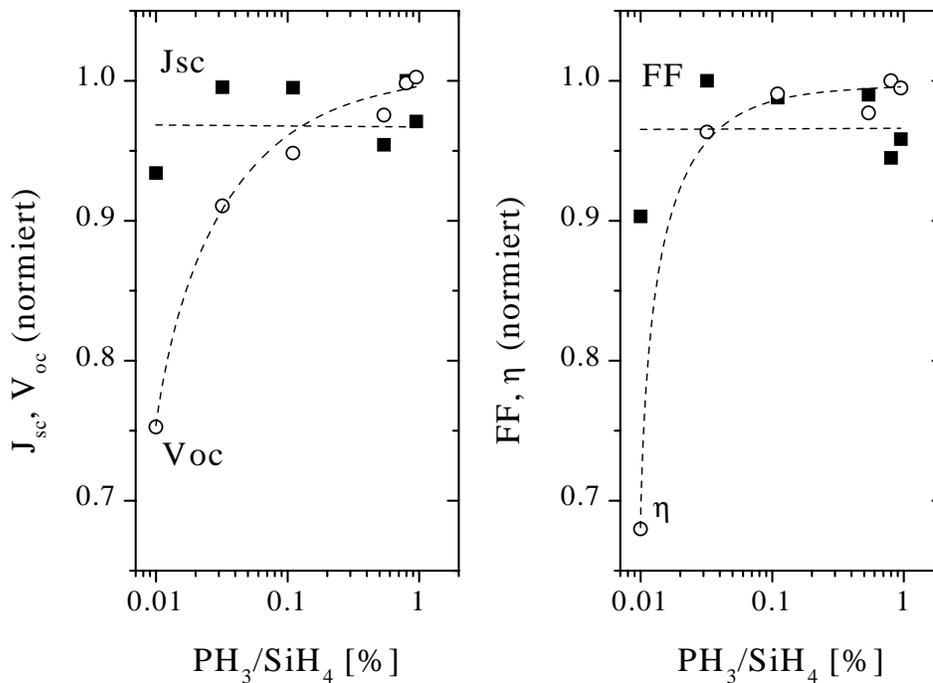


Abb. 6.3: Einfluss der Dotiergaskonzentration PH_3/SiH_4 auf die Hellkennlinienparameter und den Wirkungsgrad von (n)c-Si/(p)c-Si Solarzellen

Die Dotiergaskonzentration hat im Bereich $\text{PH}_3/\text{SiH}_4 = 0.01-1.0\%$ keinen erkennbaren Einfluss auf J_{SC} . Daher ist anzunehmen, dass sich die optische Absorption kaum ändert. Das Verhalten der Leerlaufspannung und des Füllfaktors kann mit Hilfe der

Dunkelkennlinienbestimmung erklärt werden (vergleiche Abschnitt 2.4 und 3.3.3). Abbildung 6.4 zeigt, dass die V_{OC} -bestimmende erste Diode einen Diodenqualitätsfaktor von $n_1 = 1.1 \pm 0.1$ besitzt und daher durch Diffusion/Rekombination in der feldfreien Basis beschrieben werden kann. Die Sperrspannungs-Sättigungsstromdichte J_{01} der ersten Diode sinkt mit zunehmender Dotierung (siehe Gl. (2.10)) um etwas mehr als eine Größenordnung von $4 \cdot 10^{-11} \text{ A/cm}^2$ auf $2 \cdot 10^{-12} \text{ A/cm}^2$. Dieser Abfall ist nach Gl. (2.15) verantwortlich für das Ansteigen der Leerlaufspannung. Der zweiten Diode kann ein Diodenqualitätsfaktor von $n_2 = 3.5 \pm 0.7$ und eine Sperrspannungs-Sättigungsstromdichte von $J_{02} = 7 \pm 4 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ zugewiesen werden. Beide Größen sind im untersuchten Bereich unabhängig von der Dotiergaskonzentration. Der Ladungsträgertransport dieser Diode kann der Rekombination/Generation an der Emitter/Basis-Grenzfläche oder in der Raumladungszone zugeordnet werden. Da J_{02} um mehr als zwei Größenordnungen höher liegt als bei Solarzellen mit eindiffundiertem Emitter ist zu vermuten, dass die Rekombination/Generation an der Emitter/Basis-Grenzfläche der entscheidende Mechanismus ist. Der Parallelwiderstand der (n)c-Si/(p)c-Si-Solarzellen beträgt über $30 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ und der Serienwiderstand liegt unter $0.4 \text{ }\Omega\text{cm}^2$. Daher sind nicht die Widerstände sondern die Sperrspannungs-Sättigungsstromdichten für das Verhalten des Füllfaktors entscheidend. Die starke statistische Schwankung in J_{02} , die durch Verunreinigungen an der Emitter/Basis-Grenzfläche verursacht wird (siehe Abschnitt 6.2.2), kann daher die Streuung des Füllfaktors in Abb. 6.3 erklären. Nach Abb. 2.10 sollte der Füllfaktor einen Wert von 70-75% erreichen. Dies wird durch die Hellkennlinienmessungen bestätigt (siehe auch Tab. 6.1).

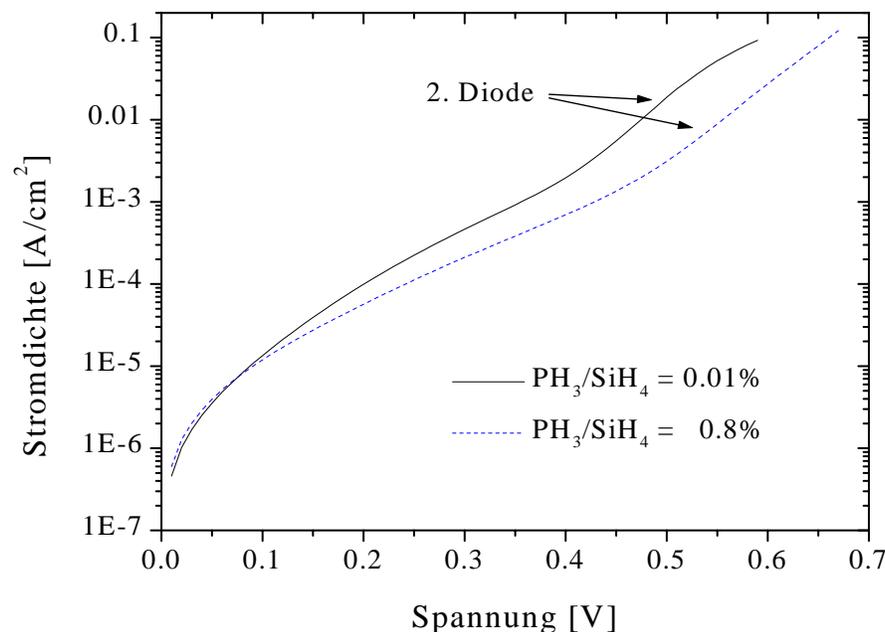


Abb. 6.4: Einfluss der Dotiergaskonzentration PH_3/SiH_4 auf die Dunkelkennlinien von (n)c-Si/(p)c-Si Solarzellen

Mit (n)c-Si-Emittern wurde auf polierten Substraten ein Wirkungsgrad von $\eta = 10.8\%$ ($FF = 73.8\%$, $V_{OC} = 570$ mV und $J_{SC} = 25.7$ mA/cm²) erreicht. Diese entspricht einem intrinsischen Wirkungsgrad von 12.4%. Kristalline Solarzellen mit eindiffundiertem Emitter und gleichem Aufbau, das heißt ohne Texturierung und Back-Surface-Field, besitzen eine Leerlaufspannung über 600 mV und der Füllfaktor beträgt circa 80%. Wie bereits erwähnt, wird die Leerlaufspannung der hergestellten (n)c-Si/(p)c-Si-Solarzellen durch die Diffusion in der feldfreien Basis bestimmt. Daher ist zu erwarten, dass die Verwendung von Wafern mit höherer Dotierung V_{OC} vergrößert (siehe Abschnitt 6.2.1). Ein höherer Füllfaktor kann erreicht werden, falls die Sperrspannungssättigungstromdichte der zweiten Diode vermindert wird (siehe Abschnitt 6.2.2).

Die Kristallinität des Emitters legt die Vermutung nahe, dass seine laterale Leitfähigkeit zur Ladungsträgersammlung ausreicht, so dass auf ein teures TCO verzichtet werden kann. Um diese Vermutung zu verifizieren, wurden auf einer Fläche von circa 4×6 cm² vier 1×1 cm² große (n)c-Si/(p)c-Si Solarzellen ohne TCO hergestellt. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Tab. 6.1 dargestellt.

Emitterdicke [nm]	J_{SC} [mA/cm ²]	V_{OC} [mV]	FF [%]	η [%]
12	20.43	566	73.2	8.46
12	20.74	564	75.0	8.77
18	20.57	564	75.3	8.72
18	20.26	564	74.5	8.50

Tab. 6.1: *Kennlinienparameter und Wirkungsgrade von 1×1 cm² großen (n)c-Si/(p)c-Si-Solarzellen (ohne TCO), die auf einer Fläche von 4×6 cm² hergestellt wurden*

Im Vergleich zu Solarzellen mit TCO ist die Kurzschlussstromdichte um circa 25% kleiner. Dies ist auf eine höhere Lichtreflexion zurückzuführen und kann durch Aufbringen einer SiO₂- oder SiN-Schicht kompensiert werden. Außerdem ist im untersuchten Bereich J_{SC} unabhängig von Emitterdicke. Die Leerlaufspannung und der Füllfaktor erreichen dieselben Werte wie Solarzellen, die mit TCO hergestellt wurden. Daher ist zu schließen, dass die Querleitfähigkeit (Elektronenbeweglichkeit) der epitaktischen Schichten ausreichend hoch ist. Messungen der Dunkelkennlinie zeigen, dass der Serienwiderstand der (n)c-Si/(p)c-Si-Solarzellen ohne TCO kleiner als $0.4 \Omega\text{cm}^2$ ist und damit keinen Einfluss auf den Füllfaktor hat. Desweiteren kann aus Tab. 6.1 geschlossen werden, dass eine sehr homogene epitaktische Abscheidung auf einer Fläche von 4×6 cm² gelungen ist.

6.2 (n)a-Si:H/(p)c-Si Heterosolarzellen

6.2.1 Verwendung von Si-Wafern als Basis

Die Ergebnisse, die an Heterosolarzellen mit n-dotierten amorphen Emittern gewonnen wurden, sind in den folgenden Abschnitten dargestellt. Um zu gewährleisten, dass die

Emitterschichten amorph sind, wurden diese auf HF-geätzten polierten Si-Wafern mit einer Depositionsrate von 2 \AA/s und bei einer Substrattemperatur von $200 \text{ }^\circ\text{C}$ abgeschieden. Ellipsometrische Messungen bestätigen das amorphe Wachstum der Emitterschichten.

Einfluss der Emitterdicke auf die Solarzelleneigenschaften

Zur Bestimmung der optimalen Dicke wurde die Depositionszeit der (n)a-Si:H-Emitter, die auf HF-geätzten polierten Substraten ($\rho = 2\text{-}4 \text{ } \Omega\text{cm}$) abgeschieden wurden, variiert. Die weiteren Beschichtungsparameter waren: $T_{sub} = 200 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{fil} = 1550 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 1.0 \text{ Pa}$, $F_{ges} = 10 \text{ sccm}$, $\text{PH}_3/\text{SiH}_4 = 1\%$. Die Emitterdicke wurde mit Hilfe der Depositionsrate einer dicken Schicht unter der Annahme einer konstanten Aufwachsrate berechnet. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Abb. 6.5 dargestellt.

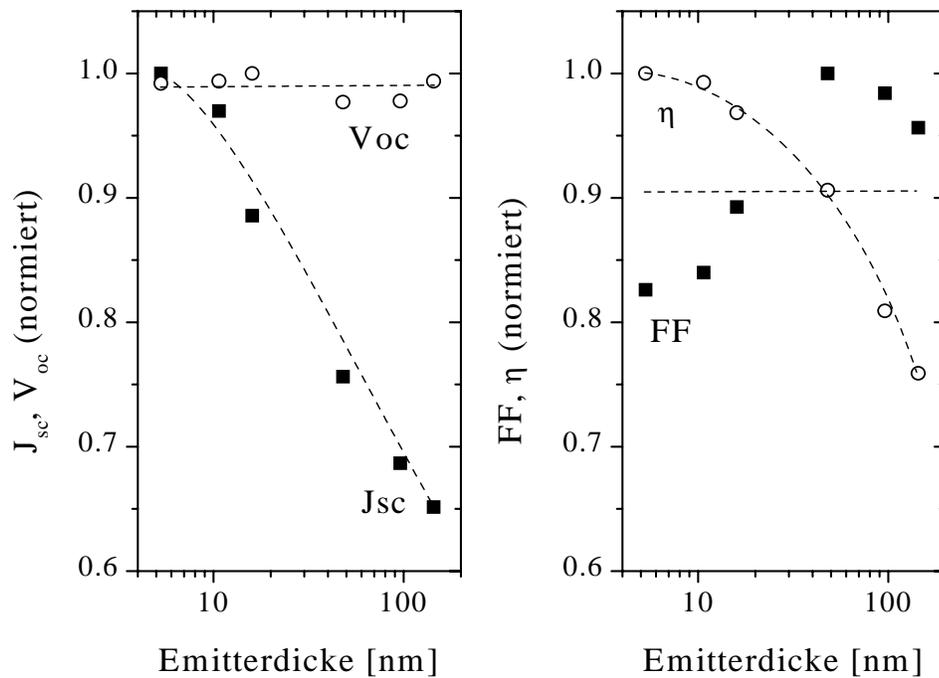


Abb. 6.5: Einfluss der Emitterdicke auf die Hellkennlinienparameter von (n)a-Si:H/(p)c-Si Solarzellen

Deutlich ist zu erkennen, dass die Leerlaufspannung V_{OC} im untersuchten Bereich unabhängig von der Emitterdicke ist. Dies bedeutet, dass sich bereits bei einer Emitterdicke von 5 nm das elektrische Feld vollständig ausbilden kann. Messungen der Dunkelkennlinien zeigen, dass die V_{OC} -bestimmende erste Diode durch Diffusion/Rekombination in der feldfreien Basis beschrieben werden kann ($n_1 = 1.1 \pm 0.1$). Die Sperrspannungs-Sättigungsstromdichte J_{01} ändert sich nicht und beträgt $4 \pm 3 \cdot 10^{-12} \text{ A/cm}^2$. Der Parallelwiderstand der (n)a-Si:H/(p)c-Si-Solarzellen beträgt über $30 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ und der Serienwiderstand ist nahezu konstant ($1.0 \text{ } \Omega\text{cm}^2$).

Der Füllfaktor ändert sich bei der untersuchten Dickenvariation des Emitters nicht systematisch. Seine starke Streuung kann durch große Schwankungen in den Eigenschaften der zweiten Diode erklärt werden ($J_{02} = 10^{-5}$ - 10^{-6} A/cm², $n_2 = 3$ -6), die durch Verunreinigungen an der Emmitter/Basis-Grenzfläche verursacht werden (siehe Abschnitt 6.2.2).

Die Abnahme der Kurzschlussstromdichte J_{SC} mit wachsender Emmitterdicke wird verursacht durch die zunehmende optische Absorption innerhalb des amorphen Emitters. Denn die hier erzeugten Ladungsträger tragen aufgrund der hohen Elektron-Loch-Rekombination (geringen Diffusionslänge) nicht oder nur zu einem kleinen Prozentsatz zum Photostrom bei. Die Transmission von (n)a-Si:H auf Glassubstraten in Abhängigkeit von der Dicke der amorphen Schicht ist in Abb. 6.6 dargestellt. Deutlich ist zu erkennen, dass mit zunehmender Dicke die Transmission abnimmt. Beim Vergleich mit dieser Darstellung ist allerdings zu beachten, dass die Emitterschichten der Solarzellen auf Silizium aufgebracht wurden. Dies führt zu einem anderen Brechungsindexsprung als bei der Deposition auf Glas und damit zu anderen Reflexionen. Folglich können aus dieser Darstellung nur qualitative Schlüsse gezogen werden. Aufgrund des geringeren Brechungsindexsprungs einer a-Si:H/c-Si-Grenzfläche ist die Reflexion an dieser Grenzfläche geringer als bei einer a-Si:H/Glas-Grenzfläche, so dass im Vergleich zu Abb. 6.6 weniger Licht in der amorphen Schicht absorbiert wird.

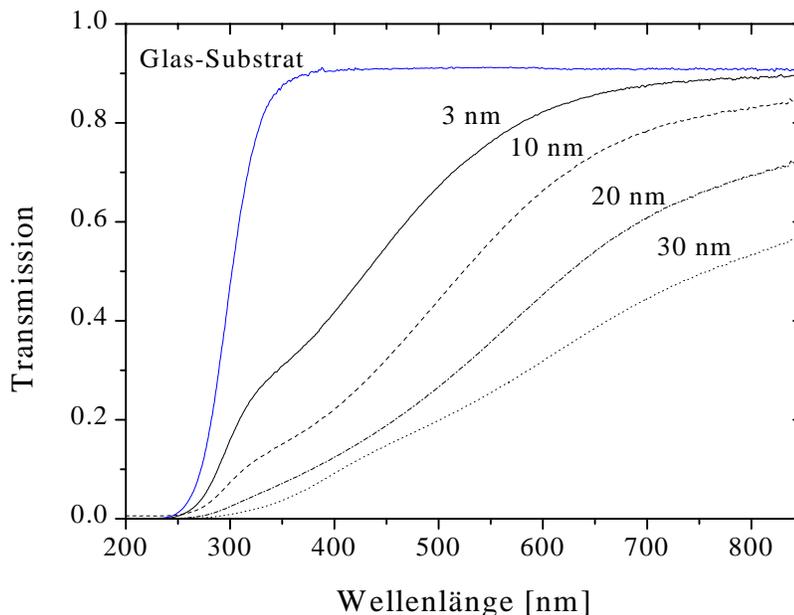


Abb. 6.6: Einfluss der Schichtdicke auf die Transmission von (n)a-Si:H auf Glassubstraten

Die Abnahme des Wirkungsgrades η mit der Emmitterdicke wird somit alleine durch das Absinken von J_{SC} verursacht. Der amorphe Emmitter sollte so dünn wie möglich sein (5-10 nm), wobei ein guter Diodenübergang gewährleistet sein muss (keine Kurzschlüsse). Die erreichbaren Kurzschlussstromdichten sind vergleichbar mit denen von

Solarzellen mit epitaktischem Emitter. Dies bedeutet, dass die optische Absorption des dünnen amorphen Emitters weitgehend vernachlässigt werden kann.

Einfluss der Dotiergaskonzentration auf die Solarzeleigenschaften

Die optimale Dotiergaskonzentration für die (n)a-Si:H-Emitter-Abscheidung auf polierten, HF-geätzten Si-Wafern (2-4 Ωcm) wurde durch Variation des Flussverhältnisses PH_3/SiH_4 ermittelt. Die weiteren Depositionsparameter wurden konstant gehalten: $T_{\text{sub}} = 200$ °C, $T_{\text{fil}} = 1550$ °C, $p = 1.0$ Pa, $F_{\text{ges}} = 10$ sccm, $d \approx 15$ nm. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Abb. 6.7 dargestellt.

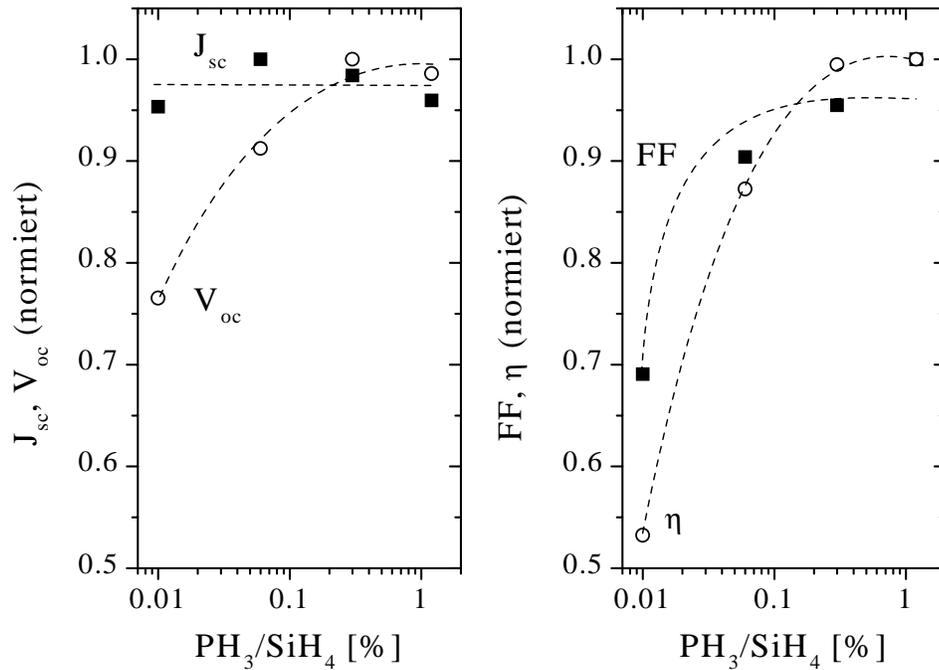


Abb. 6.7: Einfluss der Dotiergaskonzentration PH_3/SiH_4 auf die Hellkennlinienparameter und den Wirkungsgrad von (n)a-Si:H/(p)c-Si Heterosolarzellen

Im Bereich $\text{PH}_3/\text{SiH}_4 = 0.01\text{-}1.0\%$ hat die Dotiergaskonzentration keinen erkennbaren Einfluss auf J_{SC} . Daher ist zu schließen, dass sich die optische Absorption der Emitterschichten trotz zunehmender Defektdichte nicht sehr stark ändert. V_{OC} steigt mit zunehmender Dotierung an, da das Fermi-niveau in Richtung Leitungsband schiebt [10]. Die Dotiereffizienz ist jedoch begrenzt und folglich sättigt die Leerlaufspannung bei einer Dotiergaskonzentration von circa 1.0%. Dies wird auch bei der Betrachtung der Dunkelkennlinien deutlich. Denn mit zunehmender Dotierung nimmt die Sperrspannungs-Sättigungsstromdichte der ersten Diode ($n_1 \approx 1.1$) von $4 \cdot 10^{-11}$ auf $3 \cdot 10^{-12}$ A/cm² ab. Die Eigenschaften der zweiten Diode ändern sich nicht und erreichen dieselben Werte wie bei der Dickenvariation des Emitters. Der Serienwiderstand der Solarzelle, die mit einer Dotiergaskonzentration von $\text{PH}_3/\text{SiH}_4 = 0.01\%$ hergestellt wurde,

beträgt circa $15 \Omega\text{cm}^2$. Bereits bei einer Dotiergaskonzentration von $\text{PH}_3/\text{SiH}_4 = 0.3\%$ sinkt dieser auf circa $1 \Omega\text{cm}^2$ und ist anschließend konstant. Daher steigt der Füllfaktor mit zunehmender Dotierung schnell an und ändert sich dann nicht mehr. Die Zunahme des Wirkungsgrades wird somit verursacht durch das gleichzeitige Ansteigen von V_{OC} und FF . η erreicht ein Maximum bei einer Dotiergaskonzentration von circa 1.0% .

Unter Berücksichtigung der Dicken- und Dotiergasserie konnte mit (n)a-Si:H-Emittern auf polierten Substraten ein Wirkungsgrad von $\eta = 11.0\%$ ($FF = 73.9\%$, $V_{OC} = 559 \text{ mV}$ und $J_{SC} = 26.6 \text{ mA/cm}^2$) erreicht werden, was einem intrinsischen Wirkungsgrad von 12.7% entspricht. Dieses Ergebnis ist vergleichbar mit den Hellkennlinienparametern der im vorigen Abschnitt diskutierten (n)c-Si/(p)c-Si-Solarzellen. Die aus den Dunkelkennlinien gewonnenen Daten sind ebenfalls sehr ähnlich. Daher ist bei beiden Zelltypen die Diffusion in der feldfreien Basis der V_{OC} -bestimmende Prozess. Die Sperrspannungs-Sättigungsstromdichten der zwei Dioden sind für beide Zelltypen vergleichbar. Die besseren elektronischen Eigenschaften (höhere Diffusionslänge und Ladungsträgerkonzentration) eines epitaktischen Emitters sind somit für den Wirkungsgrad des in dieser Arbeit hergestellten Solarzellentyps nicht entscheidend. Ein kristalliner Emitter ermöglicht jedoch die Verwendung einer nichtleitenden Antireflexionschicht, wie zum Beispiel SiO_2 oder SiN , anstelle des teuren ITO¹. Folglich ist die Hot-wire Abscheidung von epitaktischen Emittern für die PV-Industrie aus Kostengründen höchst interessant.

Da die Verwendung amorpher Emitters einen vergleichbaren Wirkungsgrad liefert und ein Heteroübergang aus physikalischer Sicht mehr Möglichkeiten eröffnet, wird im Folgenden der Fragestellung nachgegangen, ob der Wirkungsgrad von Si-Solarzellen mit amorphem Emitter weiter gesteigert werden kann und welche Faktoren die Hellkennlinienparameter beeinflussen.

Verwendung von höherdotierten Substraten

In den bisherigen Abschnitten wurden die Ergebnisse von Solarzellen diskutiert, die auf polierten Si-Wafern mit einem spezifischen elektrischen Widerstand von $\rho = 2\text{-}4 \Omega\text{cm}$ hergestellt wurden. Die V_{OC} -limitierende erste Diode ist jedoch durch Diffusion in der feldfreien Basis, das heißt durch J_{01} , bestimmt. Nach Gl. (2.10) ist eine Erhöhung der Leerlaufspannung zu erwarten, falls eine höhere Dotierung verwendet wird und die Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger nur wenig abnimmt. Höherdotierte Wafer konnten jedoch zu Beginn dieser Arbeit nicht in kleinen Stückzahlen erworben werden. Zu einem späteren Zeitpunkt wurden dem Verfasser glanzgeätzte Si-Wafer mit einem spezifischen Widerstand $\rho = 0.75 \Omega\text{cm}$ von Herrn Dr. Glunz (Insitut Solare Energiesysteme - ISE Freiburg) zur Verfügung gestellt. Diese Dotierung stellt ein Optimum aus Ladungsträgerkonzentration und Diffusionslänge dar [17]. Auf diesen Wafern wurden (n)a-Si:H/(p)c-Si-Heterosolarzellen hergestellt, deren Sperrspannungs-Sättigungsstromdichte J_{01} circa $6 \cdot 10^{-13} \text{ A/cm}^2$ beträgt. Hierdurch konnte die Leerlaufspannung

¹Das Aufbringen einer SiN -Schicht mit anschließendem Frontgrid-Durchsintern - dieses Verfahren verwendet die Firma Angewandte Solarenergie ASE GmbH - bedarf der Optimierung, da ein zu langes Sintern eventuell zu Kurzschlüssen führen kann.

auf 600 mV gesteigert werden, wobei gleichzeitig jedoch der Füllfaktor abgenommen hat. Untersuchungen zu dem letztgenannten Punkt finden sich in Abschnitt 6.2.2.

Verwendung von texturierten Substraten

Eine weitere Möglichkeit den Wirkungsgrad zu erhöhen, ergibt die Verwendung texturierter Wafer, mit denen die Reflexionsverluste vermindert und somit die Kurzschlussstromdichte gesteigert werden können. Mit Hilfe texturierter Si-Wafer ($\rho = 0.75 \Omega\text{cm}$, Abb. 3.6), die von Herrn Dr. Glunz (ISE Freiburg) zur Verfügung gestellt wurden, konnte die Kurzschlussstromdichte auf $J_{SC} = 29.3 \text{ mA/cm}^2$ erhöht werden (siehe Abb. 6.8). Es wurde ein Wirkungsgrad von $\eta = 13.2\%$ ($FF = 74.0\%$ und $V_{OC} = 607 \text{ mV}$) erreicht, was einem intrinsischen Wirkungsgrad von 15.2% entspricht. Es tritt jedoch häufig folgendes Problem auf: Die Sperrspannungs-Sättigungsstromdichte der zweiten Diode schwankt relativ stark und erreicht hohe Werte bis 10^{-5} A/cm^2 . Daher bestimmt häufig die zweite Diode die Leerlaufspannung und V_{OC} kann auf Werte unter 550 mV absinken. Außerdem ist der Füllfaktor im Vergleich zu Solarzellen mit geringer Substratdotierung meist kleiner (vergleiche Abb. 2.10). Folglich muss das nächste Ziel sein, die großen Schwankungen und hohen Werte der Sperrspannungs-Sättigungsstromdichte J_{02} zu vermindern.

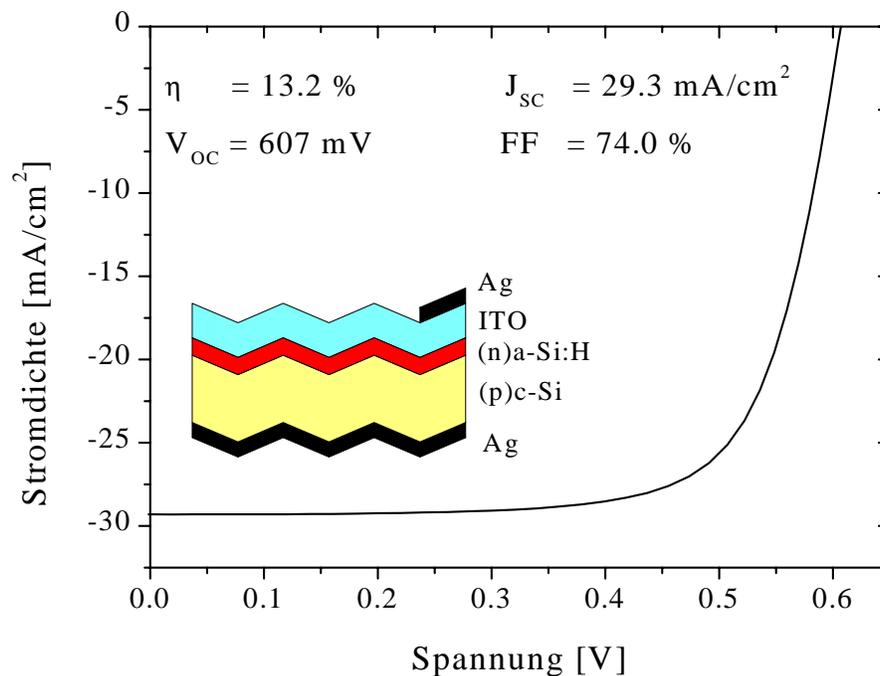


Abb. 6.8: *Hellkennlinie und Struktur einer (n)a-Si:H/(p)c-Si Heterosolarzelle, die auf texturierten Wafern abgeschieden wurde*

6.2.2 Hot-wire Wasserstoffbehandlung des Wafers

Es wurde versucht durch Variation der Emitter-Beschichtungsparameter die Sperrspannungs-Sättigungsstromdichte J_{02} zu vermindern. Jedoch führte weder eine Änderung der Substrattemperatur noch eine Wasserstoff-Verdünnung des Prozessgases ($\text{SiH}_4 + \text{PH}_3$) oder das Einfügen einer intrinsischen a-Si:H-Schicht (HIT-Zelle) zum Erfolg (vergleiche Abschnitt 2.4.3). Da die negative Krümmung der Dunkelkennlinie im Anlaufbereich der zweiten Diode auch durch Verunreinigungen verursacht sein kann (siehe Abschnitt 3.3.3), ist es möglich, dass eine verbesserte Reinigung der Substratoberfläche J_{02} vermindert. Mit Hilfe der Hot-wire Technik kann molekularer Wasserstoff in seine atomaren Bestandteile zerlegt werden. Atomarer Wasserstoff ist sehr reaktiv und durch chemisches Ätzen im Vakuum kann die Verschmutzung des Substrats eventuell reduziert werden. Weiterhin kann eine Hot-wire Wasserstoff-Behandlung auch passivierende Eigenschaften aufweisen [65,129]. Daher wurde versucht, mit Hilfe der Hot-wire Wasserstoffbehandlung die Sperrspannungs-Sättigungsstromdichte zu reduzieren. Abbildung 6.9 zeigt die Veränderungen der Dunkelkennlinie, die bei einer intensiven Hot-wire H-Behandlung von polierten Substraten auftreten.

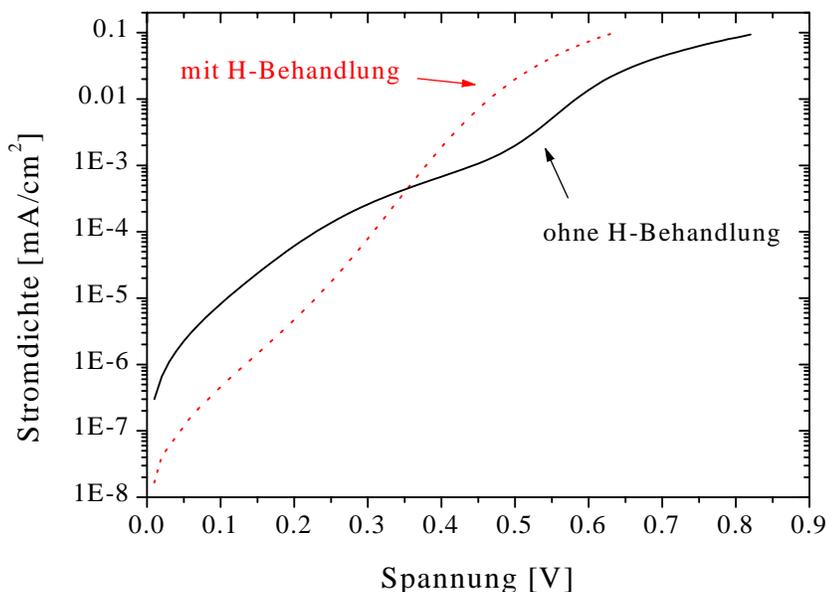


Abb. 6.9: Dunkelkennlinien von (n)a-Si:H/(p)c-Si Heterosolarzellen ohne und mit intensiver Hot-wire H-Behandlung der polierten Substrate ($T_{\text{sub}} = 200^\circ \text{C}$, $T_{\text{fil}} = 1700^\circ \text{C}$, $p = 1.0 \text{ Pa}$, $F(\text{H}_2) = 20 \text{ sccm}$, $t = 10 \text{ min}$)

Deutlich ist zu erkennen, dass die intensive Wasserstoff-Behandlung die Sperrspannungs-Sättigungsstromdichte der zweiten Diode um über eine Größenordnung auf $6 \cdot 10^{-8} \text{ A}/\text{cm}^2$ reduziert und der Diodenqualitätsfaktor n_2 circa zwei beträgt. Dieser Wert ist ein Indiz dafür, dass die Grenzflächendefektdichte so gering ist, dass die Eigenschaften der zweiten Diode von der Rekombination/Generation in

der Raumladungszone bestimmt sind. Der geringe J_{02} -Wert zeigt gleichzeitig, dass die Hot-wire (n)a-Si:H-Abscheidung nur wenig Defekte an der Emitter/Basis-Grenzfläche erzeugt, und dass daher das Einfügen einer intrinsischen a-Si:H-Schicht, das heißt die sogenannte HIT-Struktur, keine Verbesserung bewirkt (vergleiche Abschnitt 2.4.3). Weiterhin ist zu erkennen, dass die Sperrspannungs-Sättigungsstromdichte J_{01} auf über $8 \cdot 10^{-10}$ A/cm² ansteigt und dadurch die Leerlaufspannung um 100 mV reduziert ist. Der Grund hierfür kann die Diffusion von atomarem Wasserstoff in das Substrat sein. Durch diesen Effekt wird die Diffusionslänge der Ladungsträger vermindert und somit nach Gl. (2.10) die Sperrspannungs-Sättigungsstromdichte der ersten Diode erhöht. Die Erhöhung des Füllfaktors wird durch die starke Abnahme der Leerlaufspannung überkompensiert, so dass der Wirkungsgrad bei intensiver Hot-wire Wasserstoff-Behandlung abnimmt.

Die Notwendigkeit einer H-Behandlung und damit eine Optimierung dieses Prozesses ist insbesondere für texturierte Substrate von Bedeutung, da hier die höhere Oberflächenrauheit die Anzahl der Oberflächenzustände erhöht [103] und eine stärkere Reduktion der Sperrspannungs-Sättigungsstromdichte J_{02} zu erwarten ist. Daher wurde eine Variation der Behandlungzeit von texturierten Substraten unter sanfteren Bedingungen (kleinere Filamenttemperatur) durchgeführt. Die Ergebnisse hierzu sind in Abb. 6.10 dargestellt.

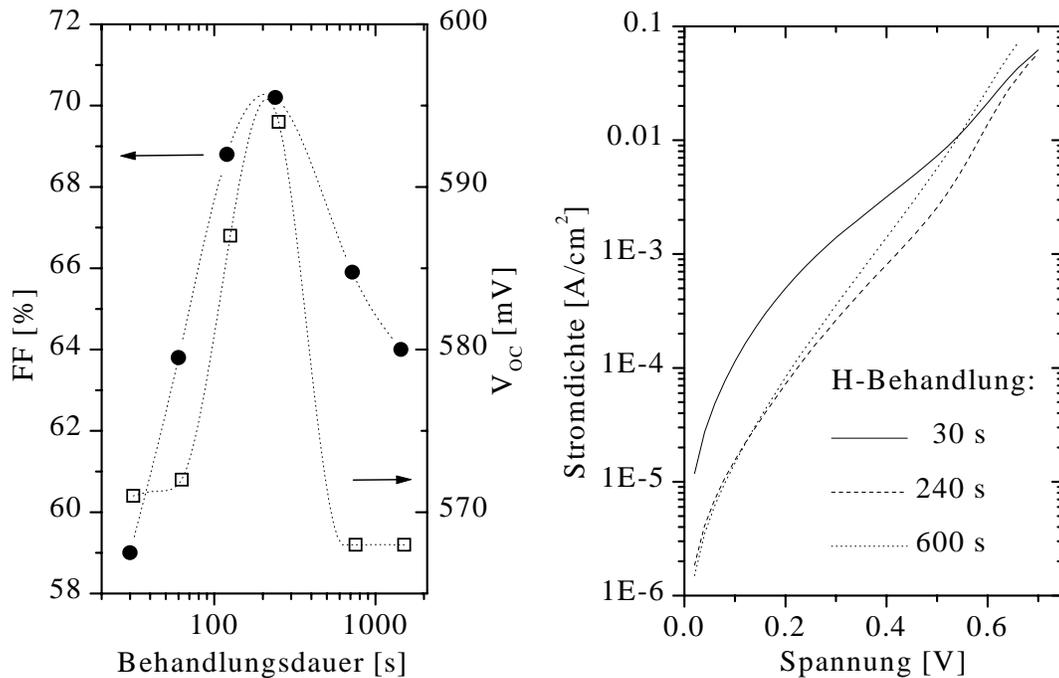


Abb. 6.10: Leerlaufspannung, Füllfaktor (links) und Dunkelkennlinien (rechts) von (n)a-Si:H/(p)c-Si Heterosolarzellen mit Hot-wire H-Behandlung der texturierten Substrate in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer ($T_{sub} = 200$ °C, $T_{fil} = 1550$ °C, $p = 1.0$ Pa, $F(H_2) = 15$ sccm)

Die Messungen der Dunkelkennlinie zeigen, dass die Sperrspannungs-Sättigungsstromdichte J_{02} mit zunehmender Behandlungsdauer abnimmt und J_{01} für Zeiten kleiner vier Minuten konstant bleibt. Die Dichte der Grenzflächendefekte wird somit reduziert, ohne dass die Volumeneigenschaften des Substrats verschlechtert werden. Dies erklärt den Anstieg des Füllfaktors und der Leerlaufspannung. Das Absinken beider Größen bei längerer Behandlungsdauer wird bedingt durch eine Zunahme von J_{01} sowie einer Verkleinerung des Diodenqualitätsfaktors n_2 . Letzteres deutet darauf hin, dass die (SRH)-Rekombination in der Raumladungszone an Einfluss gewinnt und n_2 sich dem theoretischen Wert von zwei annähert (vergleiche Abschnitt 2.4). Der Grund hierfür kann eine Abnahme der Diffusionslänge im feldfreien Bereich sowie in der Raumladungszone des Substrats durch Eindiffusion von Wasserstoff sein. Der Wirkungsgrad der Solarzellen erreicht somit ein Optimum bei einer H-Behandlungsdauer von 4 min, wobei die Schwankungen in FF und V_{OC} deutlich abnehmen. Weiterhin spielt die Substrattemperatur eine wichtige Rolle, denn mit zunehmendem T_{sub} nimmt die Ätzrate von Silizium ab [85] und die Eindiffusion von Wasserstoff zu [158]. Die Ergebnisse dieser Untersuchung zeigt Abb. 6.11. Deutlich ist zu erkennen, dass bei einer Substrattemperatur von 250 °C der Füllfaktor und die Leerlaufspannung geringer als bei 100 °C und 200 °C sind. Dies kann durch eine erhöhte Eindiffusion von Wasserstoff erklärt werden, die eine Abnahme der Diffusionslänge in der feldfreien Basis und in der Raumladungszone verursacht.

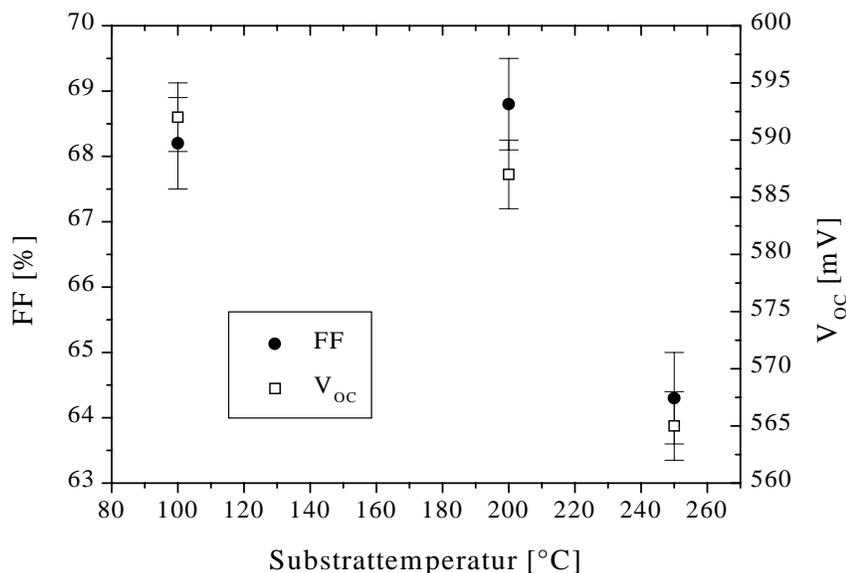


Abb. 6.11: Leerlaufspannung und Füllfaktor von $(n)a\text{-Si:H}/(p)c\text{-Si}$ Heterosolarzellen mit Hot-wire H-Behandlung der texturierten Substrate in Abhängigkeit von der Substrattemperatur ($t = 2 \text{ min}$, $T_{fil} = 1550 \text{ °C}$, $p = 1.0 \text{ Pa}$, $F(H_2) = 15 \text{ sccm}$)

Van Cleef [65] vermutet, dass während der Hot-wire Wasserstoff-Behandlung Silizium von den Wänden der Beschichtungsanlage geätzt wird und sich auf dem Si-Wafer eine sehr gut passivierende a-Si:H Schicht mit sehr geringer Depositionsrate abscheidet.

Er begründet dies mit Hilfe der MIR²-Infrarot-Spektroskopie, die zeigt, dass infolge einer Hot-wire H-Behandlung die Wasserstoffbedeckung der c-Si-Oberfläche zunimmt. Außerdem beobachtet van Cleef ein Signal bei einer Wellenzahl von 2008 cm^{-1} . Dieses Signal kann keiner SiH_x -Schwingung an der c-Si-Oberfläche zugeordnet werden [102], tritt jedoch in amorphem Silizium als Streck-Schwingungsmoden auf [11]. Um klären zu können, welche Prozesse während der Wasserstoff-Behandlung ablaufen, wurden Messungen der kinetischen Ellipsometrie auf polierten, (100)-orientierten und HF-geätzten Si-Substraten durchgeführt. Es wurden keine texturierten Si-Substrate verwendet, da im Allgemeinen die Effektiv-Medium-Näherungen bei einer Oberflächenrauheit größer als 500 \AA ihre Gültigkeit verlieren [159]. Abbildung 6.12 zeigt die Ergebnisse dieser Untersuchung.

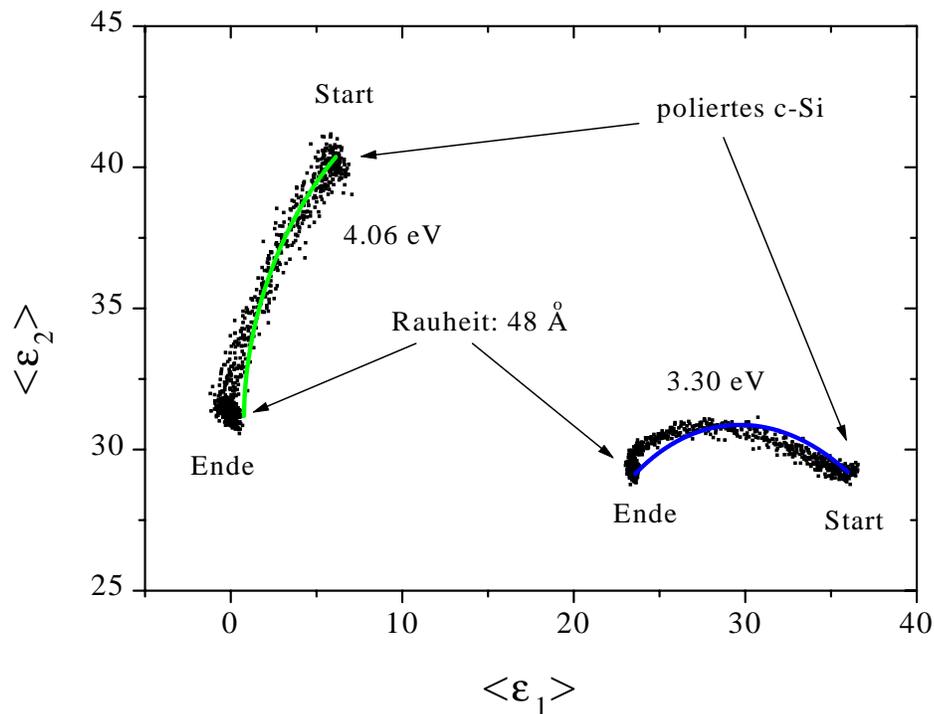


Abb. 6.12: Zeitliche Entwicklung der $(\langle \epsilon_1 \rangle, \langle \epsilon_2 \rangle)$ -Trajektorie für zwei Photonenenergien (3.30 eV und 4.06 eV) während der Hot-wire Wasserstoffbehandlung von polierten, (100)-orientierten und HF-geätzten Si-Substraten ($T_{\text{sub}} = 200 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{fil}} = 1550 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 1.0 \text{ Pa}$, $F(\text{H}_2) = 15 \text{ sccm}$). Die durchgezogenen Linien stellen das Ergebnis von Simulationen dar (Erklärung siehe Text)

Die eingezeichneten ellipsometrischen Simulationen entsprechen einer linearen Zunahme der Oberflächenrauheit von 0 \AA auf 48 \AA , wobei diese Oberflächenrauheit ein c-Si Volumenanteil von 78% und ein Vakuum-Volumenanteil von 22% besitzt. Da die ellipsometrischen Trajektorien einen stationären Endpunkt besitzen, der weit weg von den optischen Eigenschaften des a-Si:H ist, kann eine a-Si:H-Deposition

²MIR steht für „multiple internal reflection“

ausgeschlossen werden. Profilometer-Messungen an Substraten, die einer intensiven Hot-wire Wasserstoff-Behandlung ausgesetzt waren, zeigen, dass das kristallines Silizium geätzt wird. Es ist allerdings nicht auszuschließen, dass infolge des chemischen Ätzens eine dünne a-Si:H-Schicht an der c-Si Oberfläche gebildet wird. In Abb. 6.13 ist die pseudo-dielektrische Funktion des Hot-wire H-behandelten c-Si Substrats in Abhängigkeit von der Photonenenergie dargestellt. Die Simulation entspricht kristallinem Silizium mit einer 48 Å dicken Oberflächenrauheit, die einen c-Si Volumenanteil von 78% besitzt und bestätigt somit die kinetischen Messungen.

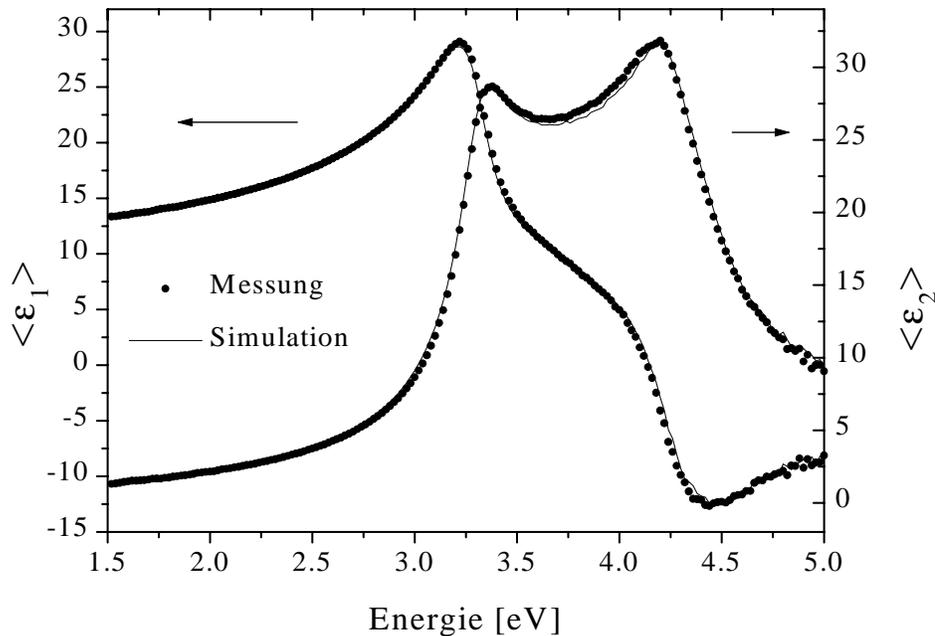


Abb. 6.13: Die pseudo-dielektrische Funktion eines Hot-wire H-behandelten c-Si Substrats in Abhängigkeit von der Energie ($t = 2 \text{ min}$, $T_{\text{sub}} = 200 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{fil}} = 1550 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 1.0 \text{ Pa}$, $F(\text{H}_2) = 15 \text{ sccm}$). Die durchgezogenen Linien entsprechen ellipsometrischen Simulationen (Erklärung siehe Text)

Zusammenfassend lässt sich Folgendes über die Hot-wire Wasserstoff-Behandlung des Si-Wafers sagen: Während dieser Behandlung erhöht sich die Oberflächenrauheit des Substrats, wobei eine a-Si:H-Deposition, wie van Cleef annimmt [65], ausgeschlossen werden kann. Es findet vielmehr ein Ätzen des Substrats statt, wobei gleichzeitig die Substratoberfläche gereinigt wird. Desweiteren diffundiert Wasserstoff in das Substrat und vermindert die Diffusionslänge der Ladungsträger. Durch eine geeignete Wasserstoffbehandlung können der Füllfaktor und die Leerlaufspannung von (n)a-Si:H/(p)c-Si Heterosolarzellen gesteigert werden, wobei die statistischen Schwankungen beider Größen deutlich abnimmt.

Mit Hilfe der Hot-wire Wasserstoff-Behandlung lässt sich somit das Problem des hohen J_{02} -Wertes der hergestellten (n)a-Si:H/(p)c-Si Heterosolarzellen lösen. Aufgrund der Erkenntnisse, die in den letzten beiden Abschnitten gewonnen wurden, lässt sich daher

Folgendes über die zweite Diode der Solarzellen, deren Substrate nicht mit Wasserstoff behandelt wurden, sagen:

- Mögliche Mechanismen sind die (SRH)-Rekombination in der Raumladungszone, die Rekombination an Grenzflächendefekten oder Tunnelprozesse
- n_2 weicht meist stark von 2.0 ab. Daher ist die (SRH)-Rekombination in der Raumladungszone als entscheidende Begrenzung des Transportprozesses eher unwahrscheinlich
- J_{02} liegt um bis zu zwei Größenordnungen höher als bei Solarzellen mit ein-diffundiertem Emitter. Bei Letzteren bestimmt die (SRH)-Rekombination in der Raumladungszone die Eigenschaften der zweiten Diode. Dies ist ein weiteres Indiz gegen die (SRH)-Rekombination in der Raumladungszone als transportbestimmenden Prozess
- Die Kennlinie besitzt häufige eine negative Krümmung, die durch Inhomogenitäten erklärt werden kann. Diese Inhomogenitäten können durch Defekte an der Emitter/Basis-Grenzfläche verursacht werden [114,115], die zu einer hohen Grenzflächenrekombination oder einer lokalen Abhängigkeit der Tunnelwahrscheinlichkeit führen können
- Die negative Krümmung und der Absolutwert von J_{02} können durch eine Hot-wire Wasserstoffbehandlung vermindert werden. Dieses Verhalten kann durch eine Verminderung der Grenzflächendefektdichte erklärt werden
- Si-Solarzellen mit amorphem und epitaktischem Emitter besitzen dasselbe J_{02} . Daher kann für beide Zelltypen derselbe Transportmechanismus verantwortlich sein. Dies ist ein Indiz gegen das Tunneln als transportbegrenzenden Prozess

Es deutet somit einiges darauf hin, dass die Rekombination an der Emitter/Basis-Grenzfläche der entscheidende Transportmechanismus der zweiten Diode im Falle von (n)a-Si:H/(p)c-Si Heterosolarzellen ist, deren Substrate nicht mit Wasserstoff behandelt wurden. Die hohe Rekombination an der Emitter/Basis-Grenzfläche wird durch Verunreinigungen an der Waferoberfläche verursacht, wobei diese durch eine Verbesserung der Arbeitsbedingungen (Reinraum, Qualität des deionisierten Wassers) vermindert werden können. Durch eine Hot-wire Wasserstoff-Behandlung kann die Grenzflächenrekombination ebenfalls vermindert werden, so dass bei kleinen J_{02} -Werten die (SRH)-Rekombination in der Raumladungszone bestimmend werden kann.

6.2.3 EFG-Silizium als Basis

Die Herstellungskosten von Si-Wafern, die mit Hilfe des Czochralski- oder des Zonenzieh-Verfahrens (siehe Abschnitt 2.2.1) unter Verwendung der Drahttrenntechnik

hergestellt werden [36], sind aufgrund des Sägeverlustes relativ hoch. Mit dem sogenannten EFG-Verfahren („Edge-Defined Film-Fed Growth“) lassen sich diese Sägeverluste nahezu vermeiden [37], so dass polykristallines EFG-Silizium hinsichtlich industrieller Produktionskosten sehr interessant ist. Daher wurden Heterosolarzellen auf EFG-Silizium hergestellt. Ohne Verwendung einer Hot-wire Wasserstoff-Behandlung konnte ein Wirkungsgrad von $\eta = 8.2\%$ ($J_{SC} = 21.5 \text{ mA/cm}^2$, $V_{OC} = 528 \text{ mV}$, $FF = 72.0\%$) erreicht werden (siehe Abb. 6.14). Dies entspricht einem intrinsischen Wirkungsgrad von 9.5%. Der Füllfaktor erreicht ähnliche Werte, wie bei der Verwendung einer einkristallinen Basis. Dies wird durch eine gleichbleibende Rekombination an der Emitter/Basis-Grenzfläche bedingt, wie die Konstanz in J_{02} bestätigt. Die Kurzschlussstromdichte und die Leerlaufspannung sind jedoch deutlich geringer. Beides kann durch eine geringere Diffusionslänge in der polykristallinen Basis erklärt werden. Dies bewirkt, dass die Ladungsträger-Rekombination in der Basis höher ist und J_{SC} sich vermindert. Außerdem wächst dadurch die Sperrspannungs-Sättigungsstromdichte J_{01} auf circa $8 \cdot 10^{-12} \text{ A/cm}^2$ an und nach Gl. (2.15) sinkt V_{OC} .

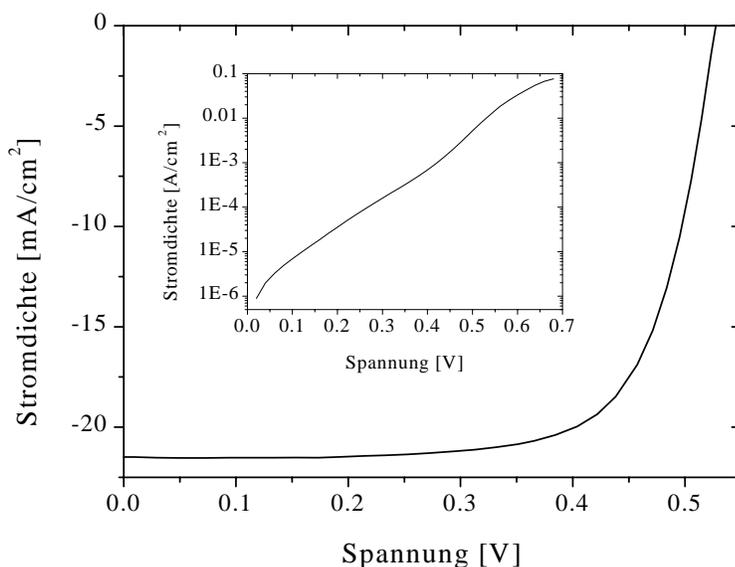


Abb. 6.14: Dunkel- (Inset) und Hellkennlinie einer $(n)a\text{-Si:H}/(p)\text{EFG-Si}$ Heterosolarzelle

Es sei hier erwähnt, dass mit Hilfe einer Hot-wire Wasserstoffbehandlung Defekte in polykristallinem Silizium passiviert werden können [129]. Dies führt dazu, dass die Rekombination in der Basis ab- beziehungsweise die Diffusionslänge zunimmt und folglich eine Erhöhung der Leerlaufspannung, der Kurzschlussstromdichte und des Wirkungsgrades möglich ist. Die direkte Übernahme der in Abschnitt 6.2.2 erläuterten und für Si-Wafer optimierten Wasserstoffbehandlung ist jedoch nicht möglich, da im Gegensatz zu Abschnitt 6.2.2 die Eindiffusion von Wasserstoff zur Defektpassivierung des polykristallinen EFG-Siliziums erwünscht ist. Da es im Rahmen dieser Arbeit nicht vorgesehen war, Heterosolarzellen auf EFG-Silizium herzustellen, wurde eine Optimierung dieses Prozesses nicht vorgenommen.

6.3 Heterosolarzellen mit p-dotierten Emittlern

Um zu untersuchen, ob die Art der Wafer-Dotierung (p- oder n-Typ) Einfluss auf den Wirkungsgrad von Heterosolarzellen hat, wurden ebenfalls Heterosolarzellen auf polierten CZ-Wafern (n-Typ: $\rho = 1\text{-}10 \text{ }\Omega\text{cm}$) mit p-dotierten Emittlern hergestellt. Desweiteren ist diese Untersuchung hinsichtlich der Anwendung p-dotierter Schichten zur Erzeugung eines Back-Surface Fields in (n)-Emitter/(p)-Basis-Solarzellen sinnvoll (vergleiche Abschnitt 2.4.3). Der Wirkungsgrad der in dieser Arbeit hergestellten (p)a-Si:H/(n)c-Si Heterosolarzellen ist gering. Im Vergleich zu (n)a-Si:H/(p)c-Si Heterosolarzellen sind der Füllfaktor ($< 70\%$) und die Leerlaufspannung ($< 450 \text{ mV}$) deutlich vermindert. Da die p-Dotierung von amorphem Silizium meist ineffizienter als die n-Dotierung ist [10], könnte vermutet werden, dass die geringere Leerlaufspannung durch ein kleineres „built-in potential“ bedingt ist. Daher wurden ebenfalls Heterosolarzellen mit (p)nc-Si:H-Emittern hergestellt. Die verwendeten (p)nc-Si:H-Schichten weisen eine geringe Aktivierungsenergie von circa 80-110 meV und eine hohe spezifische elektrische Dunkelleitfähigkeit von $4.7 \cdot 10^{-2} \text{ }\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ auf [160]. Die hiermit hergestellten (p)nc-Si:H/(n)c-Si-Heterosolarzellen besitzen eine Leerlaufspannung von 516 mV und einen Füllfaktor von 71.7% ($\eta = 10.3\%$, $J_{SC} = 27.9 \text{ mA/cm}^2$). Durch Einfügen einer 2 nm dicken (p)a-Si:H-Schicht zwischen (p)nc-Si:H-Emitter und Basis konnten beide Werte weiter gesteigert werden ($V_{OC} = 532 \text{ mV}$, $FF = 74.0\%$), so dass sich ein Wirkungsgrad von $\eta = 10.6\%$ ergibt ($J_{SC} = 26.9 \text{ mA/cm}^2$, siehe Abb. 6.15).

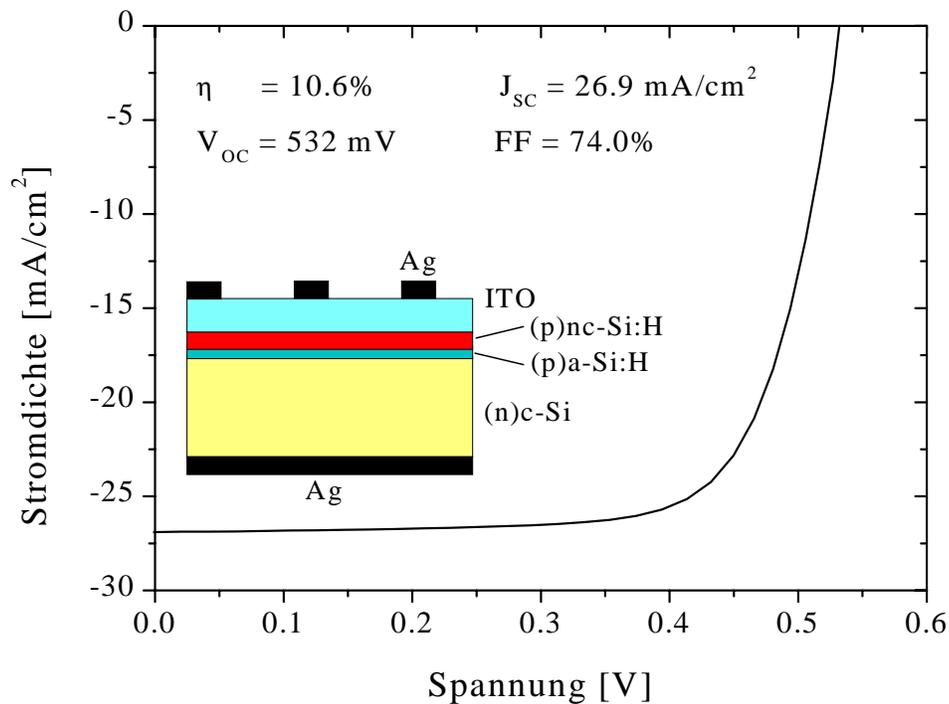


Abb. 6.15: *Hellkennlinie und Struktur einer (p)nc-Si/(p)a-Si:H/(n)c-Si Heterosolarzelle*

Diese Ergebnis entspricht einem intrinsischen Wirkungsgrad von 12.2% und ist vergleichbar mit den in den in dieser Arbeit ebenfalls hergestellten Si-Solarzellen, die amorphe oder epitaktische n-Typ Emitter besitzen. Die geringe Abnahme der Kurzschlussstromdichte gegenüber den Solarzellen ohne (p)a-Si:H-Schicht, kann nicht auf die Absorption in dieser amorphen Schicht zurückzuführen sein, da ihre Schichtdicke nur 2 nm beträgt. Hierfür sind vielmehr Schwankungen in der Frontgrid-Deposition verantwortlich. Das Verhalten von FF und V_{OC} kann mit Hilfe der Dunkelkennlinien erklärt werden (siehe Abb. 6.16).

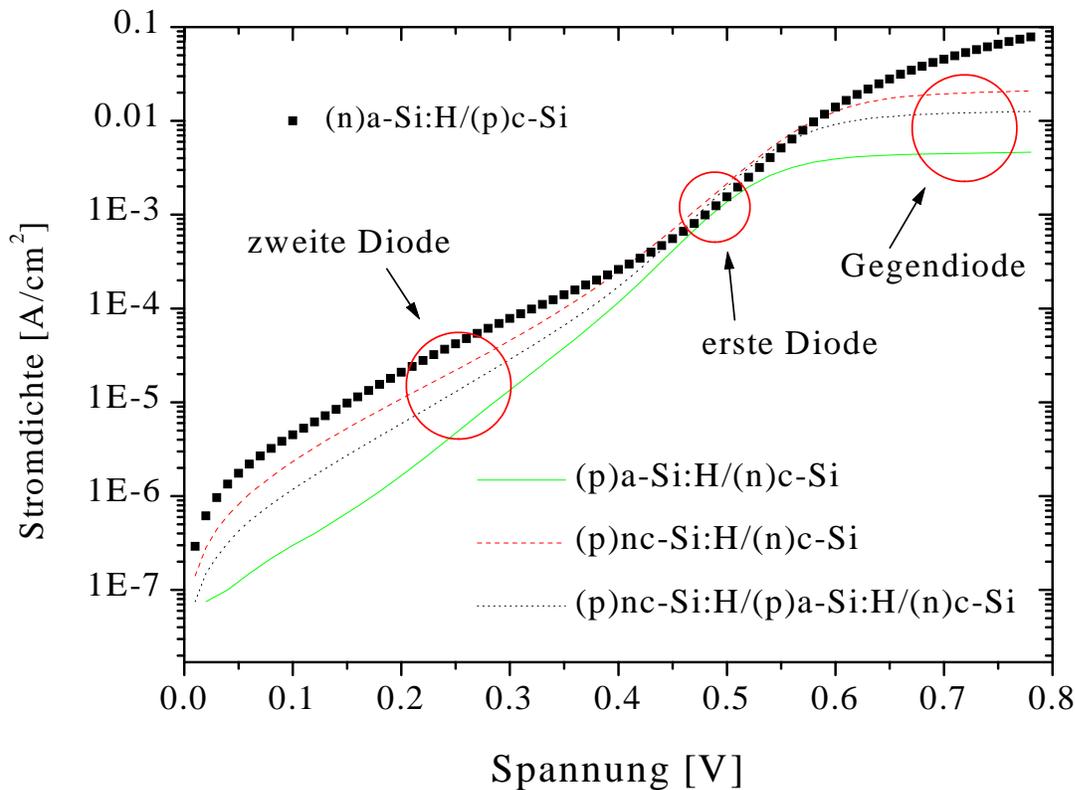


Abb. 6.16: Dunkelkennlinien von Heterosolarzellen mit verschiedenen Emittertypen auf polierten Si-Wafern (Erklärung siehe Text)

Die Sperrspannungs-Sättigungsstromdichte der ersten Diode ist nahezu unabhängig von der Art des Emitters. Dies bedeutet, dass die geringere Leerlaufspannung im Falle von Heterosolarzellen mit (p)a-Si:H-Emittern nicht durch ein kleineres „built-in potential“ erklärt werden kann. Dies wird durch das Ergebnis von van Cleef bestätigt, der zeigte, dass die erste Diode von Heterosolarzellen mit n-Typ Wafern durch Tunnelprozesse bestimmt ist [65]. Die Abnahme der Leerlaufspannung und des Füllfaktors der (p)a-Si:H/(n)c-Si Heterosolarzellen im Vergleich zu den Werten der (n)a-Si:H/(p)c-Si Heterosolarzellen kann durch folgende Betrachtung erklärt werden: Wie in Abb. 6.16 zu sehen ist, besitzen die Dunkelkennlinien von Heterosolarzellen mit p-Typ-Emittern bei hohen Spannungen eine konstante Stromdichte. Dieses Verhalten kann nicht durch

einen hohen Serienwiderstand sondern nur durch das zusätzliche Auftreten einer Gegendiode verursacht sein. Diese Gegendiode wirkt in erster Linie wie ein Serienwiderstand, das heißt, sie kann den Füllfaktor und die Leerlaufspannung vermindern [17], denn sie stellt eine Barriere für den Ladungsträgertransport dar. Der Einfluss der Gegendiode hängt von ihrer Sperrspannungs-Sättigungsstromdichte J_g ab. Für (p)a-Si:H-Emitter ist diese so gering, dass FF und V_{OC} stark vermindert sind. Die Verwendung von (p)nc-Si:H-Emittern bedingt ein höheres J_g der Gegendiode und damit ein Ansteigen des Füllfaktors und der Leerlaufspannung. Das Einfügen einer 2 nm dicken amorphen Schicht zwischen (p)nc-Si:H-Emitter und (n)c-Si-Substrat erniedrigt zwar die Sperrspannungs-Sättigungsstromdichte der Gegendiode, aber ihr Wert ist noch ausreichend, um FF und V_{OC} nicht zu sehr zu beeinträchtigen. Beide Werte nehmen zu, da J_{02} aufgrund einer geringeren Emitter/Basis-Grenzflächendefektdichte kleiner wird.

Weiterhin ist die Sperrspannungs-Sättigungsstromdichte der zweiten Diode für Heterosolarzellen mit (n)a-Si:H-Emitter größer als bei Heterosolarzellen mit p-Typ Emittlern. Dieses Verhalten kann erklärt werden, indem die Bindungsenergie von Wasserstoff an einer c-Si Oberfläche betrachtet wird. Doris et al. [53] zeigten, dass Wasserstoff an einer n-dotierten c-Si Oberfläche stärker gebunden ist als an einer p-dotierten Oberfläche. Daher ist zu erwarten, dass die passivierende Wasserstoffbedeckung von n-dotierten Si-Substraten nach dem nasschemischen Ätzen mit verdünnter Flusssäure stabiler ist und sich eine geringere Grenzflächendefektdichte ergibt.

Da die Sperrspannungs-Sättigungsstromdichte der Gegendiode von der Art des p-Typ Emitters abhängt, ist zu schließen, dass sie entweder durch den ITO/Emitter- oder durch den Emitter/Basis-Übergang verursacht wird. Daher wurde Silber anstelle von ITO aufgebracht, und infolgedessen nimmt J_g um drei bis vier Größenordnungen ab. Daher ist zu vermuten, dass die Gegendiode von Heterosolarzellen mit (n)c-Si-Basis durch den Übergang ITO/(p)-Emitter bedingt ist. Das geringe J_g im Falle von (p)a-Si:H-Emittern kann durch eine breite Potenzialbarriere infolge einer geringen Emitterleitfähigkeit begründet werden.

Hinsichtlich der Anwendung p-dotierter Schichten zur Erzeugung eines Back-Surface Fields in (n)-Emitter/(p)-Basis-Solarzellen kann Folgendes festgestellt werden: Die Aktivierungsenergie der verwendeten (p)Si-Wafer beträgt circa 180 meV und daher sind (p)a-Si:H-Schichten mit ihrer hohen Aktivierungsenergie (300 meV [10]) nicht zur Erzeugung eines Back-Surface Fields geeignet (siehe Abschnitt 2.4.3). Aufgrund der geringen Aktivierungsenergie (80-110 meV) der (p)nc-Si:H-Schichten können diese theoretisch als BSF-erzeugende Schichten eingesetzt werden. Ihr Einbau war jedoch auch unter Verwendung einer 2 nm dicken amorphen Schicht zwischen Wafer und (p)nc-Si:H-Schicht zur Reduktion der rückseitigen Grenzflächenrekombinationsgeschwindigkeit nicht erfolgreich. Der Grund hierfür kann jedoch weiterhin eine zu hohe Grenzflächenrekombinationsgeschwindigkeit an der Rückseite des Wafers sein, da die Rückseite des Wafers bei der zuvor durchgeführten Emitterdeposition Kontakt mit dem Substrathalter hatte und eine Verschmutzung der Waferoberfläche nicht auszuschließen ist.

6.4 Vergleich mit den Ergebnissen anderer Arbeitsgruppen

Zum Abschluss dieses Kapitels werden die in dieser Arbeit erhaltenen Kennlinienparameter und Wirkungsgrade den Ergebnissen anderer Arbeitsgruppen gegenübergestellt (siehe Tab. 6.2). Hierbei ist zu beachten, dass eine Substrattextur die Kurzschlussstromdichte um circa 20% und die Leerlaufspannung um etwa 10 mV vergrößern kann. Außerdem geben einige Gruppen intrinsische Wirkungsgrade an, das heißt bei der Berechnung der Kurzschlussstromdichte und des Wirkungsgrades wird nur die aktive Solarzellenfläche (Subtraktion der Frontgridfläche) berücksichtigt. Teilweise wird in Veröffentlichungen nicht angegeben, welcher Wirkungsgrad dargestellt ist. Ein Back-Surface-Field kann J_{SC} um weitere 10% erhöhen und einen Anstieg in V_{OC} um 40 mV bewirken.

Arbeitsgruppe	Emitter	Substrat ρ [Ωcm]	Emitter	J_{SC} [mA/cm ²]	V_{OC} [mV]	FF [%]	η [%]
Kaiserslautern (diese Arbeit)	HWCVD	CZ 2-4 “ CZ, 1-10 FZ, T, 0.75 EFG	n (a)	30.6	559	73.9	12.7 ¹
			n (epi)	29.6	570	73.8	12.4 ¹
			p (nc,a)	30.9	532	74.0	12.2 ¹
			n (a)	33.7	607	74.0	15.2 ¹
			n (a)	24.7	528	72.0	9.5 ¹
Sanyo [5]	PECVD	CZ “ + B/H ² , T	p (a)	≈ 30	565	72.8	12.3 ¹
			p,i (a)	≈ 32	600	80.0	14.8 ¹
			p,i (a)	39.4	644	79.0	21.0 ¹
Hagen [70,161]	PECVD	CZ “	n (a)	30.6	594	75.9	13.8
			n,i (nc)	29.6	608	76.6	13.8
Jülich [57]	PECVD	FZ, B	n (a)	29.9	605	62.4	11.3
Berlin [64,162]	PECVD	FZ, B	n (a)	25.3	620	75.0	11.8 ¹
	ECR	CZ, B	n (epi)	30.7	600	76.0	14.0 ¹
Utrecht [65,163]	PECVD	? ?	p (a,C)	?	?	?	13.3
			p (nc)	29.5	568	73.0	12.2
Portici [164]	PECVD	FZ	n,i (a)	34.0	570	74.0	14.3 ¹
Bologna [165]	PECVD	CZ, B ² “	p (a)	29.0	613	72.0	12.8
			p (nc)	32.0	558	73.0	13.1
Amherst [166]	DCMS	?	n (a)	27.0	550	60.0	8.9
F. Collins [167]	Sputtern	?	ITO	32.0	510	70.0	12.0 ¹
Freiburg [168]	Diffusion	FZ	n	42	685	81.0	23.3
ASE [169]	Diffusion	EFG, B	n	31.5	595	76.8	14.5

Tab. 6.2: Gegenüberstellung der Ergebnisse Si-Wafer basierenden Solarzellen mit deponiertem Emitter. T: texturiert, B: Back Surface Field, H: Wasserstoffbehandlung, a: amorph, nc: nanokristallin, C: Einbau von Kohlenstoff, DCMS: DC-Magnetronspattern, ¹: intrinsischer Wirkungsgrad, ²: PECVD

Aus diesen Gründen ist ein direkter Vergleich sehr schwierig und im Folgenden wird nur auf die wichtigsten Ergebnisse eingegangen:

- Sanyo erreicht im Gegensatz zu allen anderen Arbeitsgruppen, die den Emitter ebenfalls durch Deposition herstellen, einen Füllfaktor bis 80%. Dies kann durch ein hohes Know-How bezüglich Grenzflächenbehandlung, durch Reinraumbedingungen (wie auch in Hagen und Berlin) oder durch eine bessere Wasserstoffpassivierung von (n)-Substraten im Vergleich zu (p)-Substraten begründet sein. Die guten Ergebnisse von Sanyo zeigen gleichzeitig, dass die Wirkungsgrade von Solarzellen mit deponiertem Emitter vergleichbar mit den Wirkungsgraden von Solarzellen mit eindiffundiertem Emitter (Ergebnisse der Arbeitsgruppe in Freiburg) sein können
- Der geringe Füllfaktor der Jülicher Arbeitsgruppe kann mit der Verwendung von ZnO als transparentem leitfähigem Oxid zusammenhängen (vergleiche Abschnitt 5.1)
- Die Leerlaufspannung wird durch die Dotierung des Wafers, seine Oberfläche und das Back-Surface Field bestimmt, wobei jedoch die geringen V_{OC} - und FF -Werte bei gesputterten Emittern (Amherst, F. Collins) auf eine schlechte Emitter/Basis-Grenzfläche hinweisen. Aufgrund der empfindlichen Waferoberfläche ist das Arbeiten in Reinräumen unter Verwendung reiner Chemikalien vorteilhaft. Es ist allerdings auch möglich die Waferoberfläche mit Hilfe einer Hot-wire Wasserstoffbehandlung vor der Emitterdeposition zu reinigen
- Die Ergebnisse dieser Arbeit als auch die der anderen Arbeitsgruppen lassen nicht den Schluss zu, dass sich (n)-Substrate im Vergleich zu (p)-Substraten auszeichnen, oder umgekehrt. Allerdings können bei n-dotierten Si-Wafern (n)a-Si:H- und (n)nc-Si:H-Schichten zur Erzeugung des Back-Surface-Fields verwendet werden, wohingegen bei p-dotierten Si-Wafern (p)a-Si:H-Schichten aufgrund ihrer hohen Aktivierungsenergie nicht als BSF-erzeugende Schichten eingesetzt werden können
- Die in dieser Arbeit hergestellten Heterosolarzellen auf EFG-Silizium erreichen nicht die von der Firma ASE erzielten Werte. Dies ist nicht nur auf ein fehlendes Back-Surface-Field zurückzuführen, sondern auch auf eine schlechtere Defektpassivierung des EFG-Siliziums. Allerdings ist hierbei zu erwähnen, dass die Qualität des EFG-Siliziums stark schwankt und die Werte in Tab. 6.2 die besten Ergebnisse der Firma ASE angeben
- Im Vergleich zur PECVD liefert das Hot-wire Verfahren ähnlich gute Ergebnisse. Das Hot-wire Verfahren besitzt jedoch den Vorteil eines einfacheren apparativen Aufbaus, da keine aufwendige Hochfrequenztechnik notwendig ist. Die Lebensdauer des Filaments bei der industriellen Herstellung der Solarzellen muss allerdings noch untersucht werden

- Die Hot-wire CVD und die ECR-PECVD ermöglichen die epitaktische Abscheidung des Emitters. Diese epitaktischen Emmitter besitzen gegenüber amorphen Emittern keine Wirkungsgradvorteile, da die Absorption in dünnen amorphen Emittern vernachlässigbar ist. Epitaktische Emmitter besitzen jedoch das Potenzial einer deutlichen Kostenreduktion durch Verwendung von SiO_2 oder SiN als Antireflexionsschicht anstelle von ITO, wobei die Möglichkeit besteht SiN bei moderaten Temperaturen mit Hilfe des Hot-wire Verfahrens herzustellen
- Die Hot-wire CVD ermöglicht im Gegensatz zur industriell üblichen Herstellung kristalliner Solarzellen (Emitterdiffusion, Hochtemperatur-Oxidation) die Verwendung moderater Temperaturen (300 °C). Desweiteren ist die Anzahl der notwendigen Prozessschritte geringer. Nachteile der Hot-wire CVD sind die erforderliche UHV-Technik und Sicherheitsanforderungen aufgrund der explosiven Eigenschaft von Silan. Daher ist noch zu klären, ob die Hot-wire CVD gegenüber der industriell üblichen Herstellung kristalliner Solarzellen wirtschaftliche Vorteile besitzt. Da jedoch die Firma Sanyo neuerdings Heterosolarzellen mit Hilfe PECVD-abgeschiedener Emmitter in industriellem Maßstab herstellt, obwohl ITO als Antireflexionsschicht verwendet wird und die Errichtung einer PV-Anlage mit einer Kapazität von 3.4 MW/Jahr geplant ist, kann die Hot-wire CVD ebenfalls sehr viel versprechend sein

Kapitel 7

Zusammenfassung

Diese Arbeit beschäftigte sich mit der Hot-wire CVD von Silizium und Germanium auf poliertem HF-geätzten (100)-Silizium und mit der Herstellung von auf Si-Wafern basierenden Solarzellen. Daher wurden sowohl grundlegende materialwissenschaftliche als auch bauelementspezifische Fragen diskutiert. Die in-situ Ellipsometrie war für eine zerstörungsfreie und oberflächensensitive Untersuchung des Schichtwachstums mit der Hot-wire CVD hervorragend geeignet. Mit ihrer Hilfe konnte die zeitliche Entwicklung des Schichtwachstums eindeutig bestimmt werden.

Es wurde ein Modell entwickelt, das Unterschiede in der Wachstumskinetik als auch in den optimierten Depositionsparametern von a-Si:H-Schichten, die mit PECVD und Hot-wire CVD hergestellt wurden, durch unterschiedliche Dissoziationsprozesse erklärt. Hierbei wird die Annahme gemacht, dass bei der Hot-wire CVD ein höherer Anteil an atomarem Wasserstoff im Prozessgas vorliegt. Dieser reduziert die Wasserstoffbedeckung der aufwachsenden Filmoberfläche und bewirkt eine Verringerung der Beweglichkeit der schichtbildenden Teilchen.

Mittels kinetischer in-situ Ellipsometrie wurde erstmals die Hot-wire CVD von Silizium auf poliertem HF-geätztem (100)-Silizium untersucht und die zeitliche Entwicklung eines epitaktischen Wachstums beobachtet. Im Verlauf der Deposition kann die Epitaxie abbrechen und sich eine Mischphase aus kristallinem und amorphem Silizium bilden, wobei der c-Si-Volumenanteil nahezu linear mit der Zeit abnimmt und anschließend ein reines a-Si:H-Wachstum stattfindet. Diese Art des Wachstums wird auch bei anderen Abscheidungsverfahren (MBE, PECVD) beobachtet. Im Gegensatz zu den mit MBE abgeschiedenen Schichten kann das Abbrechen des epitaktischen Wachstums jedoch nicht durch eine Zunahme der Oberflächenrauheit begründet werden. Auch die Segregation von Wasserstoff oder Verunreinigungen, sowie eine Änderung der Substrattemperatur während der Hot-wire CVD können als Gründe für das Abbrechen des epitaktischen Wachstums ausgeschlossen werden. Die Dicke der rein epitaktischen Schicht als auch der Mischphase nehmen mit ansteigender Substrattemperatur und sinkender Filamenttemperatur (Depositionsrate) zu. Bei $T_{sub} = 300$ °C und einer Depositionsrate von 1.4 Å/s konnte eine epitaktische Schichtdicke von 220 nm abgeschieden werden. Dieses Ergebnis übertrifft das der MBE deutlich und kann auf eine höhere Beweglichkeit der schichtbildenden Teilchen zurückzuführen sein. Desweiteren wurde gezeigt,

dass die n-Dotierung epitaktischer Si-Schichten auf einer Fläche von $4 \times 6 \text{ cm}^2$ und eine hohe Leitfähigkeit mit gleichzeitig hoher Elektronenbeweglichkeit erreicht werden können. Ellipsometrische Untersuchungen als auch XRD-Messungen zur Hot-wire CVD von Germanium auf poliertem HF-geätztem (100)-Silizium zeigten erstmals, dass ein über 170 nm dickes heteroepitaktisches Wachstum bei einer Substrattemperatur von $350 \text{ }^\circ\text{C}$ und einer hohen Depositionsrate von 2.8 \AA/s möglich ist. Daher besitzt die Hot-wire CVD vielversprechende Perspektiven hinsichtlich der industriellen Herstellung (opto-)elektronischer Bauelemente auf der Nanometerskala, die nicht nur die Elemente Silizium und Germanium, sondern auch ternäre oder quaternäre Verbindungshalbleiter beinhalten kann.

Desweiteren wurden physikalische Eigenschaften von DC-Magnetron gesputtertem Indium-Zinn-Oxid (ITO), das als Frontelektrode in den hergestellten Si-Solarzellen eingesetzt wurde, bestimmt. XRD-Messungen an ITO belegen, dass mit zunehmender Beschichtungstemperatur, neben einem Strukturzonenwechsel von Zone I (Stängelwachstum) nach Zone II (Körnerwachstum), eine Änderung der Kristallorientierung stattfindet. Mit Hilfe der spektroskopischen Ellipsometrie konnte gezeigt werden, dass sich gleichzeitig die optischen Eigenschaften der ITO-Schichten ändern, die auf eine Zunahme in der spezifischen Dichte als auch auf ein Ansteigen der elektrischen Leitfähigkeit zurückzuführen sind.

Die gewonnenen materialwissenschaftlichen Erkenntnisse bildeten die Basis, um Solarzellen mit (poly-)kristalliner Si-Basis herzustellen und deren Wirkungsgrad zu optimieren. Die Emittter dieser Solarzellen wurden erstmals mit dem Hot-wire Verfahren hergestellt, wobei (n)a-Si:H-, (n)epi-Si-, (p)nc-Si:H- und (p)a-Si:H-Emitter deponiert wurden. In den ersten drei Fällen wurden vergleichbare Wirkungsgrade erzielt, und daher zeichnet sich keine der drei genannten Solarzellentypen aus. Dagegen besitzen (p)a-Si:H/(n)c-Si-Heterosolarzellen einen deutlich schlechteren Wirkungsgrad aufgrund einer Gegendiode, die auf den ITO/(p)a-Si:H-Kontakt zurückgeführt werden kann. Mit (n)a-Si:H-Emittern auf texturierten Wafern wurde ohne die Verwendung eines Back-Surface-Fields ein intrinsischer Wirkungsgrad von 15.2% ($J_{SC} = 29.3 \text{ mA/cm}^2$, $V_{OC} = 607 \text{ mV}$ und $FF = 74\%$) erreicht. Diese Werte sind vergleichbar mit den Ergebnissen anderer Arbeitsgruppen, die den Emittter mit dem PECVD-Verfahren herstellen. Auf polykristalinem EFG-Silizium konnte ein intrinsischer Wirkungsgrad von 9.4% ($J_{SC} = 21.5 \text{ mA/cm}^2$, $V_{OC} = 528 \text{ mV}$ und $FF = 72.0\%$) erreicht werden. Die erfolgreiche Hot-wire Deposition epitaktischer Emittter ermöglicht die Verwendung von SiO_2 oder SiN als Antireflexionsschicht und damit eine deutliche Reduzierung der Herstellungskosten. Bei Solarzellen mit n-Typ Emitttern hängen die Leerlaufspannung und der Füllfaktor stark von der Passivierung der Waferoberfläche ab, wobei beide Hellkennlinienparameter durch eine optimierte Hot-wire Wasserstoffbehandlung des Substrats vor der Emittterdeposition hohe Werte erreichen, die nur gering schwanken. Die Hot-wire Abscheidung des n-Typ Emitters hat nahezu keinen Einfluss auf den Füllfaktor und die Leerlaufspannung, da die Bildung von Grenzflächendefekten während der Deposition vernachlässigbar ist. Abschließend wird festgestellt, dass die Hot-wire CVD aufgrund ihres einfachen Aufbaus und der sanften Deposition sehr gut für die Herstellung von Si-Solarzellen mit kristalliner Basis geeignet ist.

Kapitel 8

Veröffentlichungen

Publikationen im Zusammenhang mit dieser Arbeit

H. Seitz, C. Ochotzki, U. Weber, B. Schröder

Hot-wire CVD of a-Si/c-Si heterojunction solar cells

Proc. of the 16th European PVSEC (2000), Glasgow, im Druck

H. Seitz, B. Schröder

In-situ ellipsometric studies on epitaxially grown silicon by hot-wire CVD

Solid State Communications - Vol. 116, Nr. 11 (Nov. 2000) p. 625-629

C. Mukherjee, U. Weber, **H. Seitz**, and B. Schröder

Growth of device quality p-type μ c-Si:H films by hot-wire CVD for a-Si pin and c-Si heterojunction solar cells

Thin Solid Films - eingereicht

H. Seitz and B. Schröder

Influence of atomic hydrogen on the growth kinetics of a-Si:H films and on the properties of silicon substrates

Thin Solid Films - eingereicht

C. Mukherjee, **H. Seitz** and B. Schröder

Growth of epitaxial Germanium films using Hot-Wire Chemical Vapour Deposition

Applied Physics Letters - eingereicht

Sonstige Publikationen

R. Wirth, **H. Seitz**, M. Geiger, F. Scholz, A. Hangleiter, A. Mühe, F. Phillipp

Single variant ordering in GaInAs/InP

Appl. Phys. Lett., **71** (15), 1997, p. 2127

R. Wirth, **H. Seitz**, M. Geiger, J. Porsche, F. Scholz, A. Hangleiter

Valence-band splitting and band-gap reduction in ordered GaInAs/InP

J. Appl. Phys. **83** (11), 1998, p. 6196

U. Weber, M. Koob, R. O. Dusane, C. Mukherjee, **H. Seitz**, B. Schröder

a-Si:H based solar cells entirely deposited by hot-wire CVD

Proc. of the 16th European PVSEC (2000), Glasgow, im Druck

Literatur

- [1] M. A. Green, J. Zhao, and A. Wang. *Proceedings of the 2nd World Conference on PVSEC*, 1998. Wien, p. 1187.
- [2] S. W. Glunz, S. Rein, and J. Knobloch. *Proceedings of the 16th European PVSEC*, 2000. Glasgow, in print.
- [3] K. Coates, S. Morrison, S. Narayanan, and A. Madan. *Proceedings of the 16th European PVSEC*, 2000. Glasgow, in print.
- [4] M. Schmela. *PHOTON International*, page 5, April 2000.
- [5] T. Sawada, N. Terada, S. Tsuge, T. Baba, T. Takahama, K. Wakisaka, S. Tsuda, and S. Nakano. *Proceedings of the 1st WCPEC*, 1994. Hawaii, p. 1219.
- [6] Sanyo Solar Industries Co. *News Release: SANYO Unveils the Mega Solar - The World's Largest Solar Power Generation System*. Tokyo, March 2000.
- [7] K. Tanaka SANYO Electric Co. Ltd. Corporate Communication Department. persönliche Mitteilung.
- [8] A. H. Mahan, B. P. Nelson J. Carapella, and R. S. Crandall. *J. Appl. Phys.*, 69(9):6728, 1991.
- [9] S. Bauer, B. Schröder, W. Herbst, and M. Lill. *Proceedings of the 2nd World Conference on PVSEC*, 1998. Wien, p. 363.
- [10] U. Weber, M. Koob, R. O. Dusane, C. Mukherjee, H. Seitz, and B. Schröder. *Proceedings of the 16th European PVSEC*, 2000. Glasgow, in print.
- [11] S. Bauer. *Ellipsometrische in-situ Untersuchungen zum Einfluss von Grenzflächen und Mikrostruktur auf die Eigenschaften von a-Si:H-Dünnschichtsystemen*. Dissertation, Universität Kaiserslautern, Fachbereich Physik, 1998.
- [12] Zwischenbericht. *Entwicklung wissenschaftlicher und technischer Grundlagen für die Herstellung von Dünnschicht-Solarzellen auf der Basis des a-Si:H und μ c-Si:H mit der Hot-wire Depositionstechnik*. Universität Kaiserslautern, Stand 1998. Fachbereich Physik.
- [13] J. Thiesen, E. Iwaniczko, K. M. Jones, A. Mahan, and R. Crandall. *Appl. Phys. Lett.*, 75(7):992, 1999.
- [14] S. Tanaka, Y. Sato, H. Yamoto, H. Yamanaka, H. Yagi, A. Matsui, and H. Matsumura. *Ext. Abst. 46th Spring Meeting of the Japan Society of Applied Physics and Related Societies*, 29a-ZP-2:908, 1999. Noda.
- [15] C. Ochotzki. *Herstellung und Charakterisierung transparenter leitfähiger Metalloxid-Schichten für Solarzellen aus amorphem Silizium*. Diplomarbeit, Universität Kaiserslautern, Fachbereich Physik, 2000.
- [16] O. Madelung. *Semiconductors: Group IV elements and III-V compounds*. Springer Verlag, Berlin, 1st edition, 1991.

- [17] A. Goetzberger, B. Voß, and J. Knobloch. *Sonnenenergie: Photovoltaik*. Teubner Studienbücher, Stuttgart, 2nd edition, 1997.
- [18] D. Meissner. *Solarzellen - Physikalische Grundlagen und Anwendungen in der Photovoltaik*. Vieweg, Braunschweig, 1st edition, 1993.
- [19] R. A. Street. *Hydrogenated amorphous silicon*. Cambridge University Press, Cambridge, 1st edition, 1991.
- [20] A. F. Holleman, E. Wiberg, and N. Wiberg. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Walter de Gruyter Verlag, Berlin, 33th edition, 1985.
- [21] M. Cardona and F. H. Pollak. *Phys. Rev.*, 142(2):530, 1966.
- [22] P. Lautenschlager, M. Garriga, L. Vina, and M. Cardona. *Phys. Rev. B*, 36(9):4821, 1987.
- [23] F. Urbach. *Phys. Rev.*, 92:1324, 1953.
- [24] P. W. Anderson. *Phys. Rev.*, 109:1492, 1958.
- [25] P. A. Thomas, M. H. Brodsky, D. Kaplan, and D. Lepine. *Phys. Rev. B*, 18:3059, 1978.
- [26] A. J. Lewis, G. A. N. Connell, W. Paul, J. Pawlik, and R. Temkin. *AIP Conf. Proc.*, 20, 1974.
- [27] R. C. Chittick, J. H. Alexander, and H. F. Sterling. *J. Electrochemical Soc.*, 116:77, 1969.
- [28] J. C. Phillips. *J. Non-Cryst. Solids*, 34:153, 1979.
- [29] D. E. Aspnes. *Phys. Rev. B*, 25:1358, 1982.
- [30] D. E. Aspnes and A. A. Studna. *Phys. Rev. B*, 27(2):985, 1983.
- [31] N. F. Mott. *Philos. Mag.*, 19:835, 1969.
- [32] W. E. Spear and P. G. LeComber. *Sol. Stat. Comm.*, 17:1193, 1975.
- [33] R. A. Street. *Phys. Rev. Lett.*, 49:1187, 1982.
- [34] J. Czochralski. *Z. phys. Chemie*, 92:219, 1977.
- [35] W. Zulehner and D. Huber. *Crystals: Growth, Properties and Application*. Springer Verlag, Berlin, 1982. Vol. 8.
- [36] J. Dietl, D. Helmreich, and E. Sirtl. *Crystals: Growth, Properties and Applications*. Springer Verlag, Berlin, 1981. Vol. 5.
- [37] F. V. Wald. *Crystals: Growth, Properties and Application*. Springer Verlag, Berlin, 1981. Vol. 5.
- [38] R. Flückinger, J. Meier, M. Goetz, and A. Shah. *Proceedings of the 23th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 1993. Louisville, p. 839.

- [39] K. Baert, J. Symons, W. Vandervorst, J. Vanheilemont, M. Caymax, J. Poortmans, J. Nijs, and R. Mertens. *Appl. Phys. Lett.*, 51(23):1922, 1987.
- [40] G. F. Feng, M. Katiyar, N. Maley, and J. R. Abelson. *Appl. Phys. Lett.*, 59(3):330, 1991.
- [41] U. König, H. Kibbel, and E. Kasper. *J. Vac. Sci. Technol.*, 16:985, 1979.
- [42] R. B. Bergmann, C. Zaczek, N. Jensen, S. Oelting, and J. H. Werner. *Appl. Phys. Lett.*, 72(23):2996, 1998.
- [43] M. Scheib. *Charakterisierung eines ECWR-Plasmas in Silan und dessen Anwendung zur Abscheidung von nc-Si:H-Schichten*. Dissertation, Universität Kaiserslautern, Fachbereich Physik, 1996.
- [44] I. Nagai, T. Tagahagi, Ishitani, and H. Kuroda. *J. Appl. Phys.*, 64(10):5183, 1988.
- [45] T. Tanaka, T. Fukuda, Y. Nagasawa, S. Miyazaki, and M. Hirose. *Appl. Phys. Lett.*, 56(15):1445, 1990.
- [46] T. Tatsumi, K. Aketagawa, M. Hiroi, and J. Sakai. *J. Non-Cryst. Solids*, 120:275, 1992.
- [47] K. E. Violette, P. A. O'Neill, M. C. Öztürk, K. Christensen, and D. M. Maher. *Appl. Phys. Lett.*, 68(1):66, 1996.
- [48] E. C. Molenbroek. *Deposition of hydrogenated amorphous silicon with the hot wire technique*. Thesis, University of Colorado, Department of Chemistry, 1995.
- [49] D. G. Goodwin. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 557:79, 1999.
- [50] B. Schröder and S. Bauer. *J. Non-Cryst. Solids*, 266-269:115, 2000.
- [51] A. Matsuda. *J. Non-Cryst. Solids*, 59-60:767, 1983.
- [52] N. Blayo and B. Drévilon. *Appl. Phys. Lett.*, 57:786, 1990.
- [53] B. Doris, J. Fretwell, J. L. Erskine, and S. K. Banerjee. *Appl. Phys. Lett.*, 70(21):2819, 1997.
- [54] T. Hariu. *Low Temperature Epitaxial Growth of Semiconductors*. World Scientific, Singapore, 1st edition, 1991.
- [55] D. Wolff. *Wachstum und Eigenschaften von ionenstrahlunterstützt aufgedampften TiN-Schichten*. Dissertation, Universität Kaiserslautern, Fachbereich Physik, 2000.
- [56] D. J. Eaglesham. *J. Appl. Phys.*, 77(8):3597, 1995.
- [57] M. Kolter. *Herstellung und Charakterisierung von a-Si:H/c-Si Heterostruktur-Solarzellen*. Dissertation, RWTH Aachen, Mathematische-Naturwissenschaftliche Fakultät, 1997.
- [58] W. Shockley. *Bell Syst. Techn. Journ.*, 28:435, 1949.
- [59] W. Shockley and W. T. Read. *Phys. Rev.*, 87:835, 1952.

- [60] R. N. Hall. *Phys. Rev.*, 83:228, 1951.
- [61] R. L. Anderson. *Solid-State Electronics*, 5:342, 1962.
- [62] H. Mimura and Y. Hatanaka. *Appl. Phys. Lett.*, 50:L326, 1987.
- [63] J. M. Essick and J. D. Cohen. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 118:549, 1988.
- [64] A. Froitzheim, H. Angermann, K. Brendel, L. Elstner, W. Füssel, K. Kliefoth, J. Knechtel, M. Schmidt, N. Sinh, H. Weiser, and W. Fuhs. *Proceedings of the 16th European PVSEC*, 2000. Glasgow, in print.
- [65] M. W. M. van Cleef. *Amorphous-Crystalline Silicon Heterostructures and Solar Cells*. Dissertation, Universiteit Utrecht (The Netherlands), Faculteit der Natuur- en Sterrenkunde, 1998.
- [66] A. L. Fahrenbruch and R. H. Bube. *Fundamentals of Solar Cells*. Academic Press, New York, 1983.
- [67] A. R. Riben and D. L. Feucht. *Solid-State Electronics*, 9:1055, 1966.
- [68] H. Matsuura, T. Okuno, H. Okushi, and K. Tanaka. *J. Appl. Phys.*, 55(4):1012, 1984.
- [69] N. Jensen, U. Rau, R. M. Hausner, S. Uppal, L. Oberbeck, R. B. Bergmann, and J. H. Werner. *J. Appl. Phys.*, 87(5):2639, 2000.
- [70] D. Borchert and G. Grabosch. *Proceedings of the 2nd WCPEC*, 1998. Vienna, p. 1721.
- [71] M. W. M. van Cleef, J. K. Rath, F. A. Rubinelli, C. H. M. van der Werf, R. E. I. Schropp, and W. F. van der Weg. *Appl. Phys. Lett.*, 73(18):2609, 1998.
- [72] G. Schumicki and P. Seegebrecht. *Prozesstechnologie*. Springer-Verlag, Berlin, 2nd edition, 1991.
- [73] H. Keppner, P. Torres, R. Flückiger, J. Meier, A. Shah, C. Fortmann, P. Fath G. Willeke, K. Happle, and H. Kiess. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 34:201, 1994.
- [74] E. H. Nicollian and J. R. Brews. *MOS Physics and Technology*. Wiley and Sons, New York, 1st edition, 1982.
- [75] J. Schmidt, T. Lauinger and A. G. Aberle, and R. Hezel. *Proceedings of the 25th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 1996. Washington.
- [76] J. Knobloch, A. Aberle, and B. Voß. *Proceedings of the 9th European PVSEC*, 1989. Freiburg, p. 777.
- [77] K. L. Chopra, S. Major, and D. K. Pandya. *Thin Sol. Films*, 102:1, 1983.
- [78] J. C. Manifacier and J. P. Fillard. *Thin Sol. Films*, 77:67, 1981.
- [79] J. L. Vossen. *Physics of Thin Films*, 9:1, 1977.
- [80] O. Kluth. *Präparation und Charakterisierung von texturierten Metalloxid-Schichten für Dünnschichtsolarzellen*. Diplomarbeit, RWTH Aachen, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, 1996.

- [81] Sanyo Solar Industries Co. *News Release: SANYO Begins the World's First Mass Production of Hybrid Solar Cells*. Tokyo, September 1997.
- [82] Sanyo Solar Industries Co. *News Release: SANYO Develops Double-sided Solar Modules*. Tokyo, September 1998.
- [83] P. Campbell, S. R. Wenham, and M. A. Green. *IEEE-TED*, 35:713, 1988.
- [84] Y. Vygranenco, M. Fernandes, C. Nunes Carvahlo, G. Lavareda, P. Louro, A. Amaral, R. Schwarz, and M. Vieira. *Proceedings of the 16th European PVSEC*, 2000. Glasgow, in print.
- [85] H. N. Wanka and M. B. Schubert. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 467:651, 1997.
- [86] G. C. Jain, B. K. Das, and S. P. Bhattacharjee. *Appl. Phys. Lett.*, 33(5):445, 1978.
- [87] H. Wiesmann, A. K. Gosh, T. McMahon, and M. Strongin. *J. Appl. Phys.*, 50:3752, 1979.
- [88] H. Matsumura. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 25:L949, 1986.
- [89] J. Doyle, R. Robertson, G. H. Lin, M. Z. He, and A. Gallagher. *J. Appl. Phys.*, 64(6):3215, 1988.
- [90] P. Papadopoulos, A. Scholz, S. Bauer, B. Schröder, and H. Oechsner. *J. Non-Cryst. Solids*, 164-166:87, 1993.
- [91] C. R. Wronski and N. Maley. *AIP Conf. Proc.*, 234:11, 1991.
- [92] E. C. Molenbroek and A. H. Mahan. *J. Appl. Phys.*, 82(4):1909, 1997.
- [93] J. Xi, S. Morrison, K. Coates, and A. Madan. *Proceedings 15th NCPV Photovoltaics Program Review*, 1998. Denver, p. 266.
- [94] K. Tanaka and A. Matsuda. *Mat. Sci. Rep.*, 2:139, 1987.
- [95] H. Matsumura. *J. Appl. Phys.*, 65(11):4396, 1989.
- [96] R. Zedlitz, F. Kessler, and M. Heintze. *J. Non-Cryst. Solids*, 164-166:83, 1993.
- [97] E. C. Molenbroek, A. H. Mahan, E. J. Johnson, and A. C. Gallagher. *J. Appl. Phys.*, 79(9):7278, 1996.
- [98] A. Matsuda and K. Tanaka. *J. Appl. Phys.*, 60:2351, 1986.
- [99] R. W. Collins and J. M. Cavese. *J. Appl. Phys.*, 61(5):1869, 1987.
- [100] G. N. Parsons. *J. Non-Cryst. Solids*, 266-269:23, 2000.
- [101] R. de Rosa, M. L. Addonizio, E. Chiacchio, R. Roca, and M. Tucci. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 557:585, 1999.
- [102] Y. J. Chabal, G. S. Higashi, K. Raghavachari, and V. A. Burrows. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 7:2104, 1989.

- [103] H. Angermann, W. Henrion, M. Rebien, D. Fischer, J.-T. Zettler, and A. Röseler. *Thin Solid Films*, 313-314:552, 1998.
- [104] M. Koob. *Herstellung von Bor-dotierten amorphen hydrogenisierten Silizium-Kohlenstoff-Legierungen mittels der thermokatalytischen chemischen Gasphasenabscheidung*. Diplomarbeit, Universität Kaiserslautern, Fachbereich Physik, 1999.
- [105] A. Löffl. *Präparation hochleitfähiger transparenter Zinkoxidschichten mit kontrollierter Texturierung für Dünnschichtsolarzellen*. Diplomarbeit, Fachhochschule München, Fachbereich 06, Feinwerk- und Mikrotechnik/Physikalische Technik, 1997.
- [106] J. L. van der Pauw. *Phillips Res. Repts.*, 13:1, 1958.
- [107] H. Gnaser and H. Oechsner. *Surface and Interface Analysis*, 17:646, 1991.
- [108] S. Westermeyr. *AES-, EELS- und AFM-Untersuchungen von sputterinduzierten Effekten an Bornitrid-Oberflächen*. Dissertation, Universität Kaiserslautern, Fachbereich Physik, 1998.
- [109] H. P. Klug and L. E. Alexander. *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials*. Wiley, New York, 2nd edition, 1974.
- [110] L. Reimer. *Transmission Electron Microscopy*. Springer Verlag, Berlin, 3rd edition, 1986.
- [111] D. Wiescher. *Elektronenmikroskopische Untersuchungen an Hartstoffschichten*. Dissertation, Universität Kaiserslautern, Fachbereich Physik, 2001.
- [112] W. Herbst. *Einfluss der Tiefenverteilung elektronischer Defekte und der Metallkontaktierung auf die Eigenschaften von a-Si:H pin-Solarzellen*. Diplomarbeit, Universität Kaiserslautern, Fachbereich Physik, 1991.
- [113] M. Kreinbihl. *SOLARMESS - Programm zur Ansteuerung eines Solarzellenmessplatzes*. Projektarbeit, Universität Kaiserslautern, Fachbereich Informatik, 1991.
- [114] S. C. Choo. *Solid State Electronics*, 11:1069, 1968.
- [115] S. J. Robinson, S. R. Wenham, P. P. Altermatt, A. G. Aberle, G. Heiser, and M. A. Green. *J. Appl. Phys.*, 78(7):4740, 1995.
- [116] P. Drude. *Ann. Phys.*, 32:584, 1887.
- [117] P. Drude. *Ann. Phys.*, 34:489, 1888.
- [118] A. Rothen. *Rev. Sci. Instrum.*, 16:26, 1945.
- [119] R. M. A. Azzam and N. M. Bashara. *Ellipsometry and Polarized Light*. North Holland, Amsterdam, 2nd edition, 1987.
- [120] U. Schmidt. *Ellipsometrische in situ-Untersuchungen zum Einfluss der Partikelbildung im SiH₄-Plasma auf das Wachstum von a-Si:H-Schichten*. Dissertation, Universität Kaiserslautern, Fachbereich Physik, 1994.

- [121] S. N. Jasperson and S. E. Schnatterly. *Rev. Sci. Instr.*, 40:761, 1969.
- [122] B. Dré villon. volume 27 of *Prog. Crystal Growth and Characterisation*. Pergamon Press, Oxford, 1993.
- [123] P. Y. Yu and M. Cardona. *Fundamentals of Semiconductors - Physics and Materials Properties*. Springer Verlag, Berlin, 1st edition, 1996.
- [124] C. Gerthsen, H. O. Kneser, and H. Vogel. *Physik*. Springer-Verlag, Berlin, 16th edition, 1989.
- [125] R. Landauer. AIP Conf. Proc., New York, 2nd edition. 1978.
- [126] D. A. G. Bruggeman. *Ann. Phys.*, 24(8):636, 1935.
- [127] D. E. Aspnes, J. B. Theeten, and F. Hottier. *Phys. Rev. B*, 20:3292, 1982.
- [128] R. W. Collins. in: *Amorphous silicon and related materials*. editor: H. Fritzsche, 1989. World Scientific, Singapore, Vol B, p. 1003.
- [129] H. Wanka. *Ellipsometrie und Rasterkraftmikroskopie - Untersuchung der Nukleation und des Wachstums von Si-Dünnschichten*. Dissertation, Universität Stuttgart, Fakultät Elektrotechnik, 1997.
- [130] A. Thelen. *Design of optical interference coatings*. McGraw-Hill Book Company, New York, 1989. McGraw-Hill Optical and Electro-Optical Engineering Series.
- [131] I.S.A Jobin Yvon. *UVISEL Spectroscopic Phase Modulated Ellipsometer*. 1995.
- [132] O. Kluth. Private Mitteilung, 2000.
- [133] I. Sieber, N. Wanderka, I. Urban, I. Dörfel, E. Schierhorn, F. Frenske, and W. Fuhs. *Thin Solid Films*, 40:335, 1998.
- [134] J. A. Thornton. *J. Vac. Sci. Technol.*, 11:666, 1974.
- [135] R. A. Synowicki. *Thin Solid Films*, 313-314:394, 1998.
- [136] E. Burstein. *Phys. Rev.*, 93:632, 1954.
- [137] M. Kamei, Y. Shigesato, and S. Takaki. *Thin Solid Films*, 259:38, 1995.
- [138] R. A. Haefer. *Oberflächen und Dünnschicht-Technologie - Band 1: Beschichtungen von Oberflächen*. Springer Verlag, Berlin, 5th edition, 1987.
- [139] G. A. Niklasson, C. G. Granqvist, and O. Hunderi. *Appl. Opt.*, 20:26, 1981.
- [140] H. Fritzsche. *Amorphous silicon and related materials*. World Scientific, Singapore, 1st edition, 1989. Vol. B.
- [141] A. Canillas, E. Bertran, J. L. Andújar, and B. Dré villon. *J. Appl. Phys.*, 68(6):2752, 1990.
- [142] D. J. Eaglesham, H.-J. Gossmann, and M. Cerullo. *Phys. Rev. Lett.*, 65(10):1227, 1990.

- [143] T. Kitagawa, M. Kondo, and A. Matsuda. *J. Non-Cryst. Solids*, 266-269:64, 2000.
- [144] G. Xue, H. Z. Xiao, M.-A. Hasan, J. E. Greene, and H. K. Birnbaum. *J. Appl. Phys.*, 74(4):2512, 1993.
- [145] S. H. Wolff. *Appl. Phys. Lett.*, 55(19):2017, 1989.
- [146] D. J. Eaglesham. *Appl. Phys. Lett.*, 59(6):685, 1991.
- [147] H. Jorke, H.-J. Herzog, and H. Kibbel. *Phys. Rev. B*, 40(3):2005, 1989.
- [148] D. J. Eaglesham, F. C. Unterwald, H. Luftman, D. P. Adams, and S. M. Yailsove. *J. Appl. Phys.*, 74(11):6615, 1993.
- [149] D. P. Adams, S. M. Yailsove, and D. J. Eaglesham. *Appl. Phys. Lett.*, 63(26):3571, 1993.
- [150] C.-H. Chen, C.-M. Wan, and T.-R. Yew. *Appl. Phys. Lett.*, 62(24):3126, 1993.
- [151] M. Birkholz, J. Platen, I. Sieber, W. Bohne, J. Röhrich, and W. Fuhs. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 557:555, 1999. San Francisco.
- [152] I. Ruge. *Halbleiter-Technologie*. Springer Verlag, Berlin, 2nd edition, 1984.
- [153] G. Lucovsky, R. J. Nemanich, and J. C. Knights. *Phys. Rev. B*, 19:2064, 1979.
- [154] D. B. M. Klaassen. *Solid State Electronics*, 35(7):953, 1992.
- [155] P. J. Dean, J. R. Haynes, and W. F. Flood. *Phys. Rev.*, 161(3):711, 1967.
- [156] T. Wagner. (Institut für physikalische Elektronik, Universität Stuttgart) persönliche Mitteilung.
- [157] M. Lill. *Physikalische und chemische Gasphasenabscheidung von amorphem hydrogenisiertem Germanium*. Dissertation, Universität Kaiserslautern, Fachbereich Physik, 2000.
- [158] L. Oberbeck. (Institut für physikalische Elektronik, Universität Stuttgart) persönliche Mitteilung.
- [159] R. W. Collins and B. Y. Yang. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 7(5):1155, 1989.
- [160] C. Mukherjee, U. Weber, H. Seitz, and B. Schröder. *Abstract Book of the 1st International Conference on Cat-CVD (Hot-Wire CVD) Process*, 2000. Kanazawa, submitted to Thin Solid Films.
- [161] D. Borchert, G. Grabosch, and R. Hussein. *Proceedings of the 2nd WCPEC*, 1998. Vienna, p. 1627.
- [162] K. Lips, J. Platen, S. Christiansen, L. Elstner, and W. Fuhs. *Proceedings of the 16th European PVSEC*, 2000. Glasgow, in print.
- [163] M. W. M. van Cleef, J. K. Rath, F. A. Rubinelli, C. H. M. van der Werf, and R. E. I. Schropp. *Proceedings of the 25th IEEE PVSC*, 1996. Washington, p. 429.

-
- [164] F. Roca, D. Della Sala, G. Di Francia, P. Grillo, G. Fameli, F. Pascarella, and A. Citarella. *Proceedings of the 13th European PVSEC*, 1995. Nice, p. 1558.
- [165] J. Plá, E. Centurioni, R. Pinghini, C. Summonte, R. Rizzoli, F. Zignani, and A. Desalvo. *Proceedings of the 16th European PVSEC*, 2000. Glasgow, in print.
- [166] B. Jagannathan and W. A. Anderson. *J. Appl. Phys.*, 82(4):1930, 1997.
- [167] J. B. DuBow, D. E. Burk, and J. R. Sites. *Appl. Phys. Lett.*, 29(8):494, 1976.
- [168] S. W. Glunz, J. Knobloch, D. Biro, and W. Wettling. *Proceedings of the 14th European PVSEC*, 1997. Barcelona, p. 392.
- [169] Angewandte Solarenergie ASE GmbH. Solarzellen-Datenblatt.

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Holger Seitz
Geburtsdatum: 19.09.70
Geburtsort: Schorndorf
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: ledig

Schulausbildung:

1977 - 1981 Grundschole Haubersbronn
1981 - 1990 Burg-Gymnasium Schorndorf
Abschluss: Abitur

Wehrdienst:

07/1990 - 06/1991 Grundwehrdienst in Neuburg/Donau

Hochschulausbildung:

10/1991 - 09/1993 Physik-Grundstudium an der Universität Stuttgart
10/1993 - 03/1998 Physik-Hauptstudium an der Universität Stuttgart
Abschluss: Diplom
04/1998 - 12/2000 Wissenschaftlicher Mitarbeiter und Doktorand an der
Universität Kaiserslautern Fachbereich Physik in den
Arbeitsgruppen von Prof. Dr. H. Oechsner und
Prof. Dr. H. Fouckhardt

Danksagung

Ich danke ...

... Herrn Dr. B. Schröder für die sehr interessante Themenstellung, seine Unterstützung und sein Engagement sowie für die mir zugestandene Freiheit, meine eigenen Ideen miteinbringen zu können.

... Herrn Prof. Dr. H. Oechsner und Prof. Dr. H. Fouckhardt für die freundliche Aufnahme in ihre Arbeitsgruppen sowie Herrn Prof. Dr. H. Fouckhardt für die Übernahme des Erstgutachtens.

... Herrn Prof. Dr. H. M. Urbassek für die Übernahme des Zweitgutachtens.

... Christine Ochotzki für die Entwicklung der TCO-Schichten während ihrer Diplomarbeit.

... Markus Koob, Alain Schumacher, Detlef Wolff und Thomas Wittkowski für die zahllosen abendlichen physikalischen Kolloquien.

... Manfred Strack und Harry Sept für ihre Hilfe bei technischen Problemen.

... Chandrachur Mukherjee für die sehr gute Zusammenarbeit beim Einbau p-dotierter Schichten und bei der Ge-Epitaxie.

... allen Mitgliedern des IFOS, insbesondere Dirk Wiescher, für das Engagement, mir bei meinen Problemen zu helfen.

... den Mitarbeitern des IPV/Forschungszentrum Jülich für die zahlreichen Messungen und Gespräche.

... den Kollegen an der Fernuniversität Hagen für sehr hilfreiche Diskussionen und die Deposition von Frontkontakten.

... der Firma Angewandte Solarenergie GmbH für die EFG-Substrate und dem Produktzentrum Phototronics für die finanzielle Unterstützung und dem Interesse an meiner Arbeit.

... den Mitarbeitern des ISE/Freiburg für die Bereitstellung von höherdotierten (texturierten) Si-Wafern.

... Lars Oberbeck, Nils Jensen und Thomas Wagner (IPE Stuttgart) für ihre Hilfe bezüglich Schicht- und Solarzellencharakterisierung.