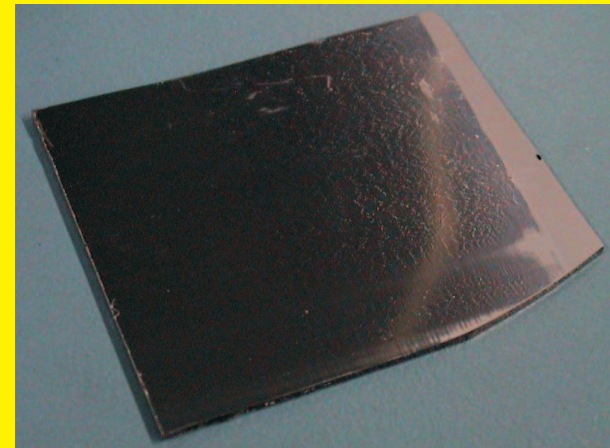


Siliziumdünnschichtsiliziumsolarzellen auf Glas besitzen im Vergleich zu Zellen auf Waferbasis ein hohes Materialeinsparpotenzial. Die bisher realisierten Korngrößen liegen jedoch deutlich unterhalb derer von gesägten Wafern, was die elektrischen Eigenschaften und die Langzeitstabilität nicht vergleichbar macht.

Mit Hilfe eines fokussierten Elektronenstrahls wurden Siliziumschichten aufgeschmolzen und damit in polykristalline Schichten überführt. Um diesen Prozess zu ermöglichen, wurden Schichtsysteme aus Glas, Wolfram, Wolframnitrid, Siliziumkarbid und Silizium hergestellt und untersucht.

## Untersuchung von Schichtsystemen für kristallisierte Dünnschichtsiliziumsolarzellen auf Glas



# **Untersuchung von Schichtsystemen für kristallisierte Dünnschichtsiliziumsolarzellen auf Glas**

Vom Promotionsausschuss der  
Technischen Universität Hamburg-Harburg

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

von

Kilian Ong

aus Hamburg

2009

1. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. Jörg Müller  
2. Gutachter: Prof. Dr. Wolfgang Bauhofer  
Vorsitzender des Prüfungsausschusses: Prof. Dr.-Ing. Martin Kaltschmitt

Tag der mündlichen Prüfung: 03.12.2009

# Danksagung

Diese Arbeit ist im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Mikrosystemtechnik der Technischen Universität Hamburg-Harburg entstanden.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof.Dr. Jörg Müller, der als Institutsleiter ein weiten Weg meiner wissenschaftlichen Laufbahn begleitet hat. Seine hilfreichen Ideen und Denkansätze haben zu einer kontinuierlichen Unterstützung in dieser Zeit geführt.

Weiterhin danke ich Herrn Prof.Dr. Wolfgang Bauhofer und Herrn Prof.Dr. Martin Kaltschmitt für das Interesse und die Übernahme des Korreferats. Den Kollegen des Solarprojektes Herrn Dipl.-Ing. Daniel Amkreutz und Herrn Dipl.-Ing. Christian Groth danke ich für die Zusammenarbeit und eine wunderbare Zeit, in der auch die schwierigsten Phasen stets mit verlässlicher Hilfe gemeistert werden konnten. Ferner bedanke ich mich herzlich bei den ehemaligen Mitarbeitern Herrn Dr. Frank Gromball und Herrn Dr. Jens Heemeier, die meine Anfangszeit in diesem Projekt initiiert und begleitet haben.

Bei den von mir betreuten Studentinnen und Studenten bedanke ich mich für Ihre Unterstützung und Mitarbeit. Durch Ihre Studien- und Diplomarbeiten haben sie das Projekt und diese Arbeit wesentlich vorangetrieben und eine hohe Detailtiefe ermöglicht.

Ein großer Dank gilt allen Mitarbeitern des gesamten Instituts, die durch ihr kollegiales und nettes Miteinander sowohl im Beruflichen als auch im Privaten eine außergewöhnlich schöne Atmosphäre geschaffen haben.

Für die kooperative Zusammenarbeit und die Unterstützung im Bereich Zellpräparation und elektrischer Charakterisierung möchte ich mich bei den Mitarbeitern und ehemaligen Mitarbeitern des Helmholtz Instituts in Berlin Adlershof bedanken, insbesondere bei Frau Dr. Iris Didschuns, Herrn Dipl.-Ing. Dennis Schaffarzik und Herrn Dr. Manfred Schmidt.

Mein abschließender Dank gilt meiner Familie und vor allem meiner Frau, die in zahllosen Stunden Rücksicht nahmen und mich durch Ihre Unterstützung stets auf Neue motivierten.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Grundlagen und Voraussetzungen</b>	<b>5</b>
2.1. Funktionsweise einer Solarzelle . . . . .	5
2.1.1. Das Sonnenspektrum . . . . .	5
2.1.2. Absorption von Licht . . . . .	7
2.1.3. Der beleuchtete p-n-Übergang . . . . .	9
2.1.4. Heteroemitter . . . . .	13
2.1.5. Schottky-Kontakt . . . . .	14
2.1.6. Rückseitendriftfeld BSF . . . . .	15
2.2. Verlustmechanismen . . . . .	16
2.2.1. Optische Verluste . . . . .	16
2.2.2. Rekombination . . . . .	17
2.2.3. Ohmsche Verluste . . . . .	19
2.3. Dünnschichtzellen . . . . .	20
2.3.1. Aktueller Stand von Dünnschichtzellen . . . . .	21
2.3.2. Dünnschicht kristallines Silizium auf Fremdsubstraten	22
2.4. Grundlagen der Dünnschichttechnik . . . . .	24
2.4.1. Plasmagenerierung . . . . .	24
2.4.2. Physikalische Verfahren PVD . . . . .	27
2.4.3. Chemische Verfahren CVD . . . . .	32
2.5. Grundlagen der Kristallisation . . . . .	38
2.6. Grundlagen der Siliziumdotierung . . . . .	41
2.6.1. Legierungstechnik . . . . .	41
2.6.2. Diffusion . . . . .	42
2.6.3. Dotierung von Einkristallen . . . . .	46
2.6.4. Dotierung von amorphen und mikrokristallinen Schichten . . . . .	46
<b>3. Solarzellenkonzept</b>	<b>49</b>
3.1. Frontseitenbeleuchtet . . . . .	49
3.2. Rückseitenbeleuchtet . . . . .	50

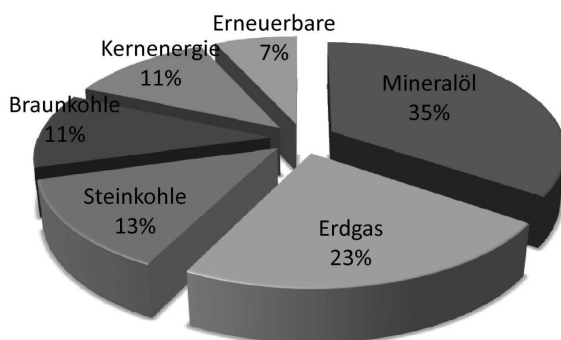
<b>4. Materialwahl und Herstellungsverfahren</b>	<b>53</b>
4.1. Substrate . . . . .	53
4.2. Prozesse für die Zwischenschicht . . . . .	55
4.2.1. Wolfram . . . . .	56
4.2.2. Siliziumcarbid . . . . .	60
4.2.3. Siliziumoxid und Siliziumoxinitrid $SiO_xN_y$ aus der Gasphase . . . . .	61
4.2.4. Spin-On-Glas . . . . .	62
4.3. Absorberherstellung . . . . .	63
4.3.1. Ausgangsmaterialien für die Siliziumherstellung . . .	63
4.3.2. PECVD Siliziumabscheidung aus $SiHCl_3$ . . . . .	65
4.3.3. CVD-Siliziumabscheidung aus $SiH_4$ . . . . .	68
4.3.4. Hochraten PVD Silizium . . . . .	69
4.3.5. Absorberdotierung . . . . .	71
4.4. Deckschichten . . . . .	73
4.5. Elektronenstrahlrekristallisationsanlage ERA . . . . .	74
4.6. Heteroemitterabscheidung . . . . .	76
4.7. Wasserstoffabsättigung . . . . .	76
4.8. Multiplexes Clustersystem . . . . .	78
<b>5. Untersuchungsmethoden</b>	<b>81</b>
5.1. Strukturelle Untersuchungsverfahren . . . . .	81
5.1.1. Rasterelektronenmikroskopie . . . . .	81
5.1.2. Energiedispersive Röntgenspektroskopie EDX . . . . .	82
5.1.3. Röntgendiffraktometrie XRD . . . . .	83
5.1.4. Röntgeninduzierte Photoelektronenspektroskopie XPS	85
5.1.5. Sekundärionenmassenspektroskopie SIMS . . . . .	85
5.1.6. Elastic Recoil Detection Analysis ERDA . . . . .	86
5.1.7. Ramanspektroskopie . . . . .	87
5.1.8. Oberflächentopografie und Schichtspannungen . . . . .	88
5.2. Elektrische Untersuchungsverfahren . . . . .	89
5.2.1. Elektrische Leitfähigkeitsmessung . . . . .	89
5.2.2. Fotolumineszenz PL . . . . .	90
5.2.3. Kontaktlose Fotoleitungsmessung TPCD . . . . .	90
5.2.4. Quanteneffizienzmessung QE . . . . .	91
5.2.5. I(U) Kennlinienmessung . . . . .	92
<b>6. Schichtuntersuchungen und Ergebnisse</b>	<b>95</b>
6.1. Zwischenschichten . . . . .	95
6.1.1. PVD Wolfram und Wolframnitrid . . . . .	95

6.1.2.	CVD Wolfram . . . . .	103
6.1.3.	Siliziumcarbid . . . . .	110
6.2.	Siliziumabscheidung . . . . .	116
6.2.1.	Schichtmorphologie . . . . .	116
6.2.2.	Zusammensetzung . . . . .	118
6.3.	Absorberkristallisation . . . . .	121
6.3.1.	Kristallmorphologie und Struktur . . . . .	129
6.3.2.	Elementverteilung des Absorbers . . . . .	139
6.3.3.	Photoelektrische Eigenschaften . . . . .	143
6.4.	Charakterisierung der Solarzellen . . . . .	146
6.4.1.	Rückseitenkonzept . . . . .	146
6.4.2.	Frontseitenkonzept . . . . .	149
<b>7.</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>157</b>
<b>A.</b>	<b>Tabellen</b>	<b>163</b>
<b>B.</b>	<b>Abbildungen</b>	<b>171</b>
<b>C.</b>	<b>Adressen</b>	<b>177</b>

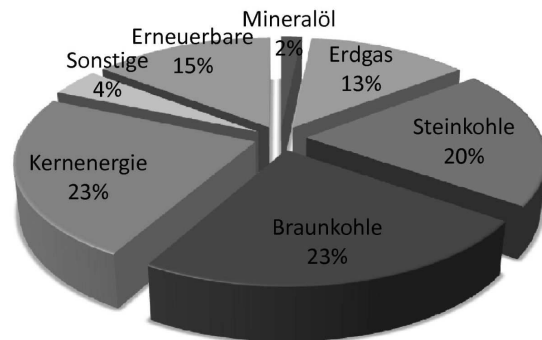


# 1. Einleitung

Bis zum Beginn der Industrialisierung am Anfang der 19. Jahrhunderts beruhte die gesamte Energiewirtschaft der Welt auf erneuerbaren Energien wie Holz, Wasser, Wind und Muskelkraft. Mit zunehmendem Zivilisationsgrad und Urbanisierung stieg der Bedarf an Energie derartig an, dass in zunehmendem Maße fossile Energieträger ausgebeutet wurden. Eine Entwicklung, die auch heute noch nicht ihren Höhepunkt erreicht hat. Insbesondere in bevölkerungsstarken Ländern wie China und Indien ist ein wachsender Lebensstandard mit einem in hohem Maße ansteigenden Gesamtprimärenergiebedarf verbunden. Wenn man bedenkt, dass in Indien gerade einmal sieben von 1000 Einwohnern ein Automobil besitzen, während es in Deutschland 550 von 1000 sind, ist bei einer Nivellierung der Standards ein deutlich gesteigerter Verbrauch von fossilen Brennstoffen, mit den damit verbundenen Emissionen zu erwarten. Die momentane prozentuale Zusammensetzung der Primärenergie Deutschlands (a) entspricht in ähnlicher Weise dem Durchschnitt der Welt. Im Jahr 2008 betrug der Anteil an fossilen Energieträgern



(a) Aufteilung des gesamten deutschen Primärenergieverbrauchs 2008 (3906TWh).



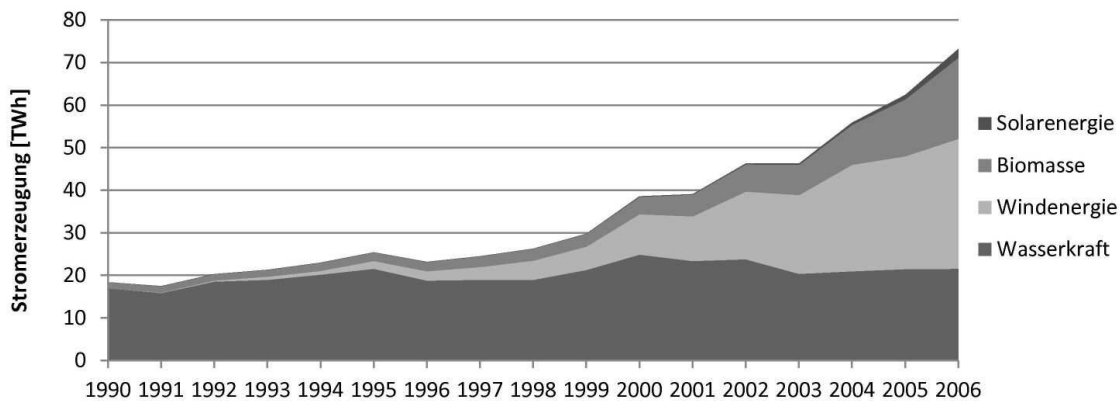
(b) Aufteilung der gesamten deutschen Stromproduktion 2008 (639TWh).

81,7% von 3906TWh Gesamtprimärenergieverbrauch [1]. Laut Internationaler Energieagentur (IEA) ist bis zum Jahr 2030 keine grundsätzliche Veränderung dieser Zusammensetzung zu erwarten [2]. Mit einer bis dahin für die Welt prognostizierten Steigerung des Gesamt-Primärenergieverbrauchs um 45% ist in gleichem Maße mit einem in ähnlicher Weise gesteigertem CO<sub>2</sub>-Ausstoß zu rechnen. Abgesehen von den Auswirkungen auf das Klima haben

## 1. Einleitung

die jüngsten Schwankungen des Rohölpreises zwischen 40 und 140\$/Barrel innerhalb eines halben Jahres im Jahr 2008 und die sanktionierten Gaslieferungen Russlands eindrucksvoll gezeigt, wie hoch die wirtschaftliche und strategische Abhängigkeit der Verbraucher von den Liefernationen fossiler Energieträger ist. Nicht zuletzt aus diesen Gründen besteht sowohl in den westlichen Industrienationen als auch in den Wachstumsländern wie Indien und China der Wunsch nach Alternativen.

An der Entwicklung der Stromproduktion der letzten zehn Jahre in Deutschland lässt sich erkennen, dass regenerative Energien ein enormes Wachstumspotenzial besitzen. Obwohl der Anteil dieser mit 15% vom Gesamtvolumen immer noch klein ist, hat sich die bereitgestellte Energie pro Jahr innerhalb von 10 Jahren um das 3,5fache gesteigert. Diese Steigerung wur-



Zeitliche Entwicklung der Stromproduktion aus regenerativen Energieträgern.

de im Wesentlichen durch Windkraft und Biomasse erreicht. Energie die durch fotovoltaische Anlagen generiert wird, macht nach wie vor einen verschwindend geringen Anteil der Stromproduktion aus, obwohl die Fotovoltaik den direktesten Weg der Energieumwandlung mit dem größten Potenzial darstellt. Im Gegensatz zu Wind- und Wasserkraftanlagen sind rentable Aufstellungsflächen auf der ganzen Welt in großen Mengen vorhanden. Bei einem derzeitig realistischen Fotovoltaikmodulwirkungsgrad von 10% würde in sonnenreichen Regionen wie Zentralafrika eine 300 x 300 km<sup>2</sup> große Fläche ausreichen, um den gegenwärtigen Weltstrombedarf von 19.000 TWh [3] zu decken (2006). Selbst in weniger sonnenreichen Regionen wie Mitteleuropa würde sich die Fläche lediglich verdoppeln. Gegen die Versorgung mit PV-Modulen spricht bezüglich der Fertigungskapazität wenig. Die Massenproduktionsfähigkeit einer heutigen Solarmodulfabrik ist gegenwärtiger industrieller Standard. Das häufig angeführte Argument gegen die Fotovoltaik, die energetische Amortisation würde länger dauern als die Lebens-

erwartung der Module, entspricht in keiner Weise der gegenwärtigen Fertigungsqualität. Die Hersteller von Modulen garantieren eine 80 prozentige Leistung über 25 Jahre. Selbst in einstrahlungschwachen Regionen wie Mitteleuropa beträgt die derzeitige energetische Amortisationsdauer für ein Modul auf Basis kristallinen Siliziums 3 bis 5 Jahre [4]. Auch bei der häufig als „CO<sub>2</sub>-neutralen“ Alternative genannten Kernenergie sind, neben der gesellschaftlichen Akzeptanz und den bekannten Risiken, die Maßnahmen für den Betrieb eines Kernreaktors, wie Brennstoffversorgung, Aufbereitung, Einlagerung, Sicherheitsmaßnahmen u.s.w., in erheblichem Maße primärenergieaufwändig.

Trotz umfangreicher Fördermaßnahmen, wie beispielsweise dem Erneuerbare Energien Gesetz (EEG) in Deutschland, die mit Einspeisevergütungen und Förderkrediten private und kommerzielle Investitionen in die Fotovoltaik ermöglichen, macht die Gesamtmenge an installierter Leistung nach wie vor nur einen geringen Teil der gesamten Stromproduktionskapazität aus. Die Ursachen liegen in den hohen wirtschaftlichen Risiken, da die Anfangsinvestition einer Fotovoltaikanlage nach gegenwärtigem Technologiestand sehr hoch ist. Dementsprechend lang ist die Refinanzierungsdauer. Die Überkapazitäten am Strommarkt führen zu einer Reduktion des Strompreises und lassen damit insbesondere für kommerzielle Investoren die Refinanzierung von Fotovoltaikanlagen problematisch erscheinen. Die bezüglich der energetischen Amortisation längst erreichte Rückverdienstdauer ist finanziell noch nicht erreicht. Um Investitionen attraktiver zu machen, ist eine Reduktion der Anfangskosten daher zwingend erforderlich. Das derzeitige Kosteneinsparpotenzial der PV-Modulfertigung hat jedoch bereits jetzt ein Minimum erreicht. Nicht zuletzt aus diesem Grund ist es daher nötig, mit Hilfe von neuen Technologien die weitergehende Abwärtsskalierung der Herstellungskosten zu ermöglichen.

In dieser Arbeit wird eine Technologie vorgestellt, die es grundsätzlich ermöglicht, die Herstellungskosten von Modulen drastisch zu senken, ohne auf die bekannten Eigenschaften der kristallinen Siliziumfotovoltaik zu verzichten. Im Vergleich zu bestehenden Technologien sind die wesentlichen Elemente, die dies ermöglichen, die Rohmaterialeinsparungen, die Skalierbarkeit und die zu erwartende Reduktion der Prozessdauer und Energie. Der Einsatz von kristallinem Silizium als aktives Material ermöglicht eine Übertragung von Materialerfahrungen, wie z.B. Kenngrößen und Langzeitstabilität, die über Jahre an waferbasierter Technologie gesammelt wurden.



# 2. Grundlagen und Voraussetzungen

## 2.1. Funktionsweise einer Solarzelle

Der fotoelektrischen Effektes wurde vor etwa 100 Jahren erstmalig durch BECQUEREL beobachtet [5]. Der Vorschlag zur direkten Umwandlung von Lichtenergie in elektrische Energie mit Hilfe eines Siliziumkristalls geht auf die Untersuchungen von CHAPIN, FULLER und PEARSON aus dem Jahr 1954 zurück. Bereits zu diesem Zeitpunkt schätzten sie anhand der Absorptionskurve von Silizium den maximal erreichbaren Wirkungsgrad mit 22% ab. Der von ihnen realisierte p-n-Übergang erreichte einen Wirkungsgrad von 6% [6]. Für den photovoltaischen Effekt müssen im Wesentlichen drei Voraussetzungen erfüllt sein.

1. Das einfallende Lichtspektrum muss absorbiert werden.
2. Die Absorption muss zur Anregung von beweglichen Ladungsträgern führen.
3. Es muss ein inneres elektrisches Feld bestehen, das die Ladungsträger trennt.

Die zur Zeit häufigste Anwendung der Fotovoltaik verwendet im Wesentlichen die gleichen Elemente wie die anfangs beschriebene Zelle aus dem Jahre 1954. So werden Ladungsträger durch das Sonnenspektrum im Siliziumkristall angeregt und durch ein immanentes elektrisches Feld, welches durch gezielte Verunreinigungen erzeugt wird, getrennt. Die getrennten Ladungsträger sind als elektrische Leistung direkt nutzbar.

### 2.1.1. Das Sonnenspektrum

Das Leben auf der Erde wird maßgeblich davon bestimmt, was die Sonne als Energielieferant bietet. Die Art der Einstrahlung hat zu Anpassungen in der Natur geführt, deren Grundsätze auch für Konstruktionen der Fotovoltaik

## 2. Grundlagen und Voraussetzungen

gelten. Die im Kern der Sonne ablaufenden Kernfusionsreaktionen führen zu einer Erwärmung der Oberfläche, die Energie in Form von Wärmestrahlung emittiert. Im Gegensatz zur Wärmeleitung ist Wärmestrahlung nicht an Materie gebunden und somit in der Lage, Energie über den leeren Raum zu übertragen. Die Wärmestrahlung setzt sich aus Lichtquanten (Photonen) unterschiedlicher Energie zusammen, wobei einer bestimmten quantisierten Energie  $E$  über den Zusammenhang

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (2.1)$$

eine Wellenlänge  $\lambda$  und damit eine Lichtfarbe zugeordnet wird. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit im Vakuum wird durch  $c$  beschrieben und ist wie das PLANCKSche Wirkungsquantum  $h$  eine Konstante. Das Farbspektrum, welches durch die Sonne emittiert wird, entspricht in erster Näherung dem eines schwarzen Strahlers und wird durch das PLANCKSche Strahlungsgesetz beschrieben. In Abhängigkeit der Wellenlänge  $\lambda$  und der Oberflächentemperatur  $T$  des Strahlers ergibt sich für die spektrale Strahlungsdichte

$$M_S(\lambda, T) = \frac{2\pi \cdot h \cdot c^2}{\lambda^5 \cdot (e^{\frac{c \cdot h}{\lambda \cdot k \cdot T}} - 1)} \quad (2.2)$$

mit der Boltzmannkonstante  $k$ . Die auf die Erde eingestrahlte spektrale Strahlungsdichte ergibt sich aus der Geometrie des Systems Sonne-Erde [7] und berechnet sich aus

$$E_S(\lambda, T) = M_S(\lambda, T) \cdot \frac{R_S^2}{D_{ES}^2} \quad (2.3)$$

mit dem Sonnenradius  $R_s$  und dem Abstand zwischen Sonnenmittelpunkt und Erdoberfläche  $D_{ES}$ . Die Oberflächentemperatur der Sonne wird für das Modell des schwarzen Strahlers im Mittel mit 5777K angegeben und führt damit zu einer auf die Erde eingestrahlten spektralen Leistungsdichte nach Abbildung 2.1 in Abhängigkeit der Wellenlänge  $\lambda$ . Das durch Messungen am Rande der Erdatmosphäre ermittelte Spektrum  $E_n$  weicht, trotz gleicher Werte für die Integration der Leistungsdichte für  $t \rightarrow \infty$ , teilweise deutlich von  $E_S$  ab. Von dem eingestrahlten Spektrum wird ein großer Teil durch die sich in der Erdatmosphäre befindlichen Gase absorbiert. So zeigt die spektrale Leistungsdichte  $E_{\lambda,n}$  in Abbildung 2.2 deutliche Lücken bei den im entsprechenden Energiebereich absorbierenden Molekülen.

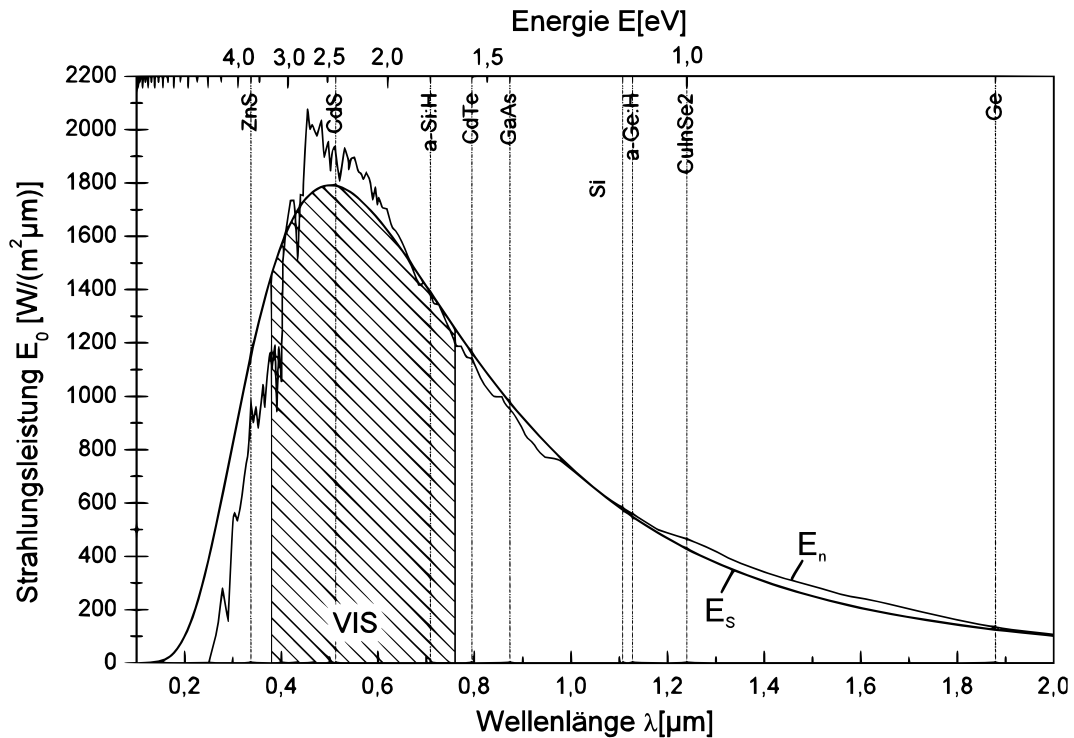


Abbildung 2.1.: Spektrale Leistungsdichte an der Oberfläche der Erdatmosphäre in Abhängigkeit der Wellenlänge  $\lambda$ .  $E_S$  zeigt das Spektrum für das Modell des schwarzen Strahlers bei 5777K Oberflächentemperatur nach Gleichung 2.3.  $E_n$  zeigt das gemessene Spektrum am gleichen Ort. VIS kennzeichnet den für das menschliche Auge sichtbaren Bereich.

### 2.1.2. Absorption von Licht

Im Gegensatz zu Metallen besitzen Halbleiter nach dem Bändermodell einen Energiebereich, in dem es keine erlaubten Energiezustände gibt [8]. Diese Energielücke  $E_G$  trennt das Valenzband  $E_V$  und das Leitungsband  $E_L$  voneinander. Besitzt das Licht gemäß Gleichung 2.1 eine höhere Energie als die Energielücke des Halbleiters  $E > E_G$ , so werden Ladungsträger im Leitungsband erzeugt und sind so frei beweglich im Kristall. Die Energiedifferenz  $\Delta E = E - E_G$  wird, sofern  $\Delta E < E_G$ , in Wärme umgewandelt und ist somit für die direkte Generation von Ladungsträgern unbrauchbar. Ist die Energie der Lichtquanten kleiner  $E < E_G$ , so ist keine Absorption durch den Halbleiter möglich, der Kristall ist für diesen Energiebereich optisch transparent. In Abbildung 2.1 sind die Energieniveaus von Halbleitern eingezeichnet, die für die Fotovoltaik verwendet werden (vgl. Anhang A.4)[9]. Die Absorption von Photonen bestimmter Energie durch ein Material wird durch den Absorptionskoeffizienten  $\alpha(\lambda)$  beschrieben. Die Änderung

## 2. Grundlagen und Voraussetzungen

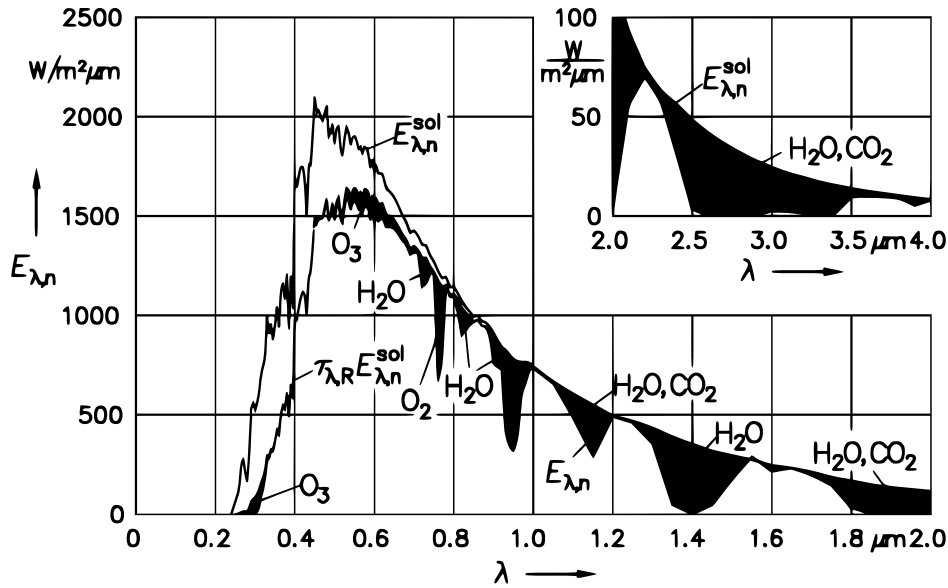


Abbildung 2.2.: Extraterrestisches Leistungslichtspektrum  $E_{\lambda,n}^{sol}$ , durch RAYLEIGH-Streuung abgeschwächtes Spektrum an der Erdoberfläche  $\tau_{\lambda,R} E_{\lambda,n}^{sol}$  bei senkrechtem Einfall der Strahlung und die spektrale Leistungsichte an der Erdoberfläche abzüglich der durch Moleküle absorbierten Strahlung  $E_{\lambda,n}$

der Photonenstromdichte  $dj_\gamma(\lambda)$  über eine Strecke  $dx$  ist proportional zum Absorptionskoeffizienten  $\alpha(\lambda)$  des Materials und der Photonenstromdichte  $j_\gamma(\lambda)$ .

$$\frac{dj_\gamma(\lambda)}{dx} = -\alpha(\lambda)j_\gamma(\lambda) \quad (2.4)$$

Die Lösung der Gleichung 2.4 führt zu dem Absorptionsgesetz

$$j_\gamma(x) = j_\gamma(0)e^{-\alpha x} \quad (2.5)$$

mit der Absorptionslänge  $x$  und der Photonenstromdichte  $j_\gamma(0)$  an der Oberfläche  $x = 0$ . Der Absorptionskoeffizient ist stark abhängig von der Art des Halbleiters. Handelt es sich um einen sogenannten indirekten Halbleiter, so ist zusätzlich zu der Energie  $E_G$  ein Kristallimpuls in Form von Gitterschwingungen erforderlich, um einen Ladungsträger vom Valenz- in das Leitungsband zu befördern. Ist dieser Kristallimpuls nicht nötig, so nennt man diesen Halbleiter direkt. Dementsprechend ist der Absorptionskoeffizient eines direkten Halbleiters in einem breiten Spektrum deutlich größer. Abbildung 2.3 zeigt den wellenlängenabhängigen Absorptionskoeffizienten des indirekten Halbleiters Silizium (Si) und des direkten Halbleiters Galliumarsenid (GaAs). Für einen indirekten Halbleiter wie Silizium muss daher

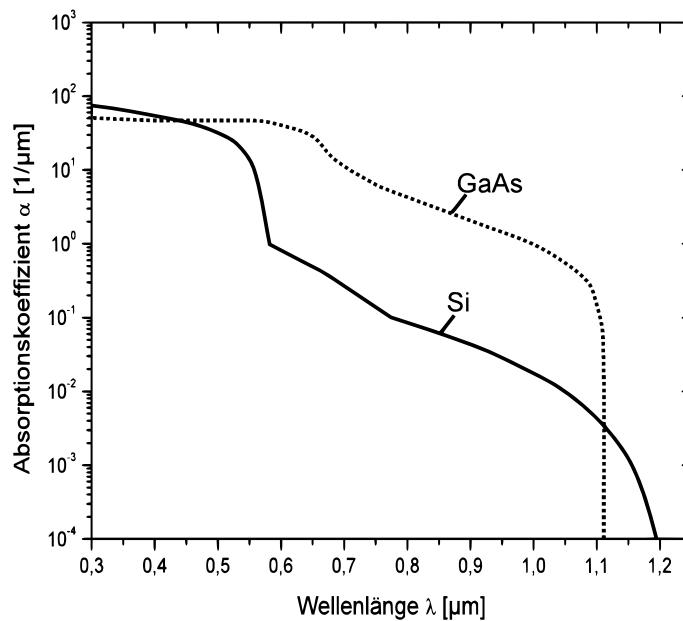


Abbildung 2.3.: Wellenlängenabhängiger Absorptionskoeffizient des indirekten Halbleiters Si und des direkten Halbleiters GaAs

im Vergleich zu einem direkten Halbleiter die Absorptionslänge  $x$  etwa 10-100fach größer gewählt werden, um eine gleiche Absorption zu erzielen.

### 2.1.3. Der beleuchtete p-n-Übergang

Neben der Generation von Ladungsträgern im Absorbermaterial ist für die Nutzung als elektrische Energiequelle eine Trennung der Ladungsträger erforderlich. Eine der am häufigsten verwendeten konstruktiven Realisierungen eines immanenten Feldes zur Trennung von Ladungsträgern besteht in dem Aufbau eines p-n-Übergangs in Silizium. Werden unterschiedlich dotierte Bereiche zusammen gebracht, kommt es durch den Konzentrationsunterschied der Ladungsträger zu Ausgleichsvorgängen durch Diffusion. Die Größe der dadurch entstehenden Raumladungszone (RLZ) wird durch das sich entgegengesetzt aufbauende elektrische Feld bis zum Ausgleich begrenzt. Im Falle der Elektronen gilt:

$$qn\mu_n E = -qD_n \frac{dn}{dx}. \quad (2.6)$$

Wird das sich einstellende Gleichgewicht durch weitere Elektronenlochpaare gestört, die durch Photonen generiert wurden, so werden die Ladungen durch das elektrische Feld nach Abbildung 2.4 in entgegengesetzte Richtung beschleunigt. Diese Ladungen können über einen geschlossenen Stromkreis

## 2. Grundlagen und Voraussetzungen

elektrische Arbeit verrichten. Wohl von der Bipolartransistortechnik motiviert hat sich für die dem Licht zugewandte Seite liegende Schicht des p-n Übergangs der Name Emitter und für die darunter liegende Schicht der Name Basis etabliert.

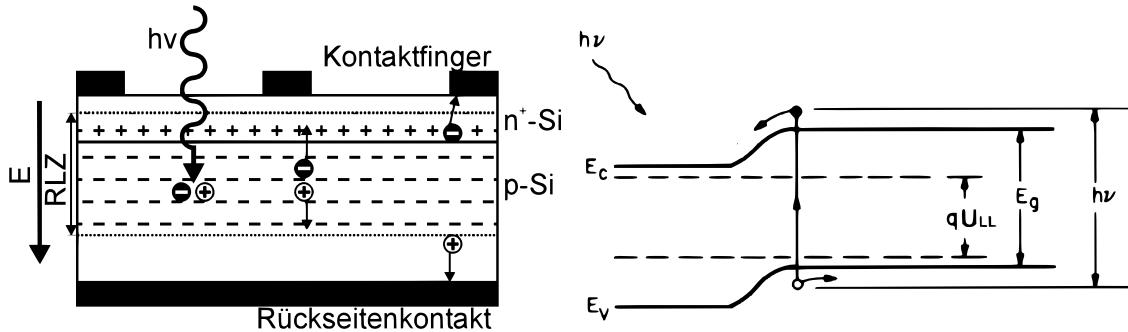


Abbildung 2.4.: Prinzip der Lichtquantenabsorption und Ladungstrennung durch ein p-n Übergang mit Raumladungszone (RLZ), sowie Darstellung des p-n Übergangs im Bändermodell

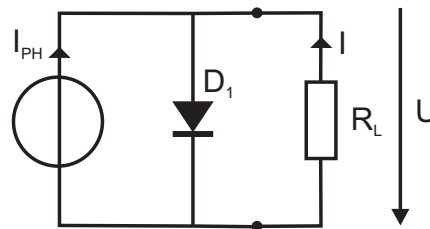


Abbildung 2.5.: Elektrisches Eindiolen-Ersatzschaltbild für die Solarzelle nach Sze.

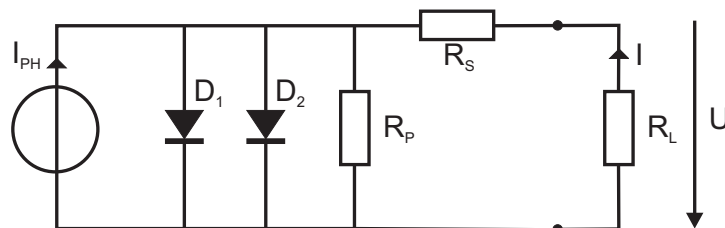


Abbildung 2.6.: Elektrisches Zweidiolen-Ersatzschaltbild für die Solarzelle nach Götzberger mit parasitären Parallel-  $R_p$  und Serienwiderständen  $R_s$ .

Die Solarzelle ist, als elektrisches Bauelement betrachtet, eine großflächige Fotodiode. Abbildung 2.5 zeigt die Modellierung der Zelle mit idealen Bauelementen nach Sze [10]. Als Erweiterung kann das Zweidiolenmodell in Abbildung 2.6 nach Götzberger gesehen werden [11]. Es berücksichtigt

sowohl unterschiedliche Diodenkennlinien, als auch parasitäre Parallel- und Serienwiderstände und eignet sich daher insbesondere für die Modellierung von polykristallinen Zelltypen, da hier mit einer hohen Zahl an unterschiedlichen Dioden und parasitären Widerständen zu rechnen ist. Nach dem Kirchhoffschen Knotenpunktsatz ergeben sich für die Ersatzschaltbilder des Ein- und Zweidiodenmodells folgende Gleichungen:

### Eindiodenmodell

$$I = I_s(e^{\frac{U}{U_T}} - 1) - I_{PH} \quad (2.7)$$

### Zweidiodenmodell

$$I = I_{s1}(e^{\frac{U-I \cdot R_s}{n_1 \cdot U_T}} - 1) + I_{s2}(e^{\frac{U-I \cdot R_s}{n_2 \cdot U_T}} - 1) + \frac{U - I \cdot R_s}{R_p} - I_{PH} \quad (2.8)$$

Theoretisch betragen die Werte  $n_1 = 1$  und  $n_2 = 2$ , sie können in der Praxis aber abweichen [11].  $I_{PH}$  bezeichnet den Fotostrom, der durch die Zelle generiert wird.  $U_T$  ist die Temperaturspannung und berechnet sich unter Normalbedingungen mit  $T = 300K$  zu

$$U_T = \frac{k \cdot T}{q} = 0,0259V. \quad (2.9)$$

Der Diodensättigungsstrom  $I_s$  ist ein konstruktiver Parameter, der im Wesentlichen durch die Wahl des Halbleitermaterials und der Dotierung bestimmt wird. Der Strom  $I_s$  nimmt linear mit der Fläche zu.

$$I_s = J_s \cdot A \quad (2.10)$$

Für die Bestimmung der Diodensättigungsstromdichte  $J_s$  wird auf die SCHOCKLEY-Gleichung zurück gegriffen [10].

$$J = \frac{q \cdot D_p \cdot p_{n0}}{L_p} + \frac{q \cdot D_n \cdot p_{p0}}{L_n} \quad (2.11)$$

Hierbei sind  $p_{n0}$  und  $n_{p0}$  die Konzentration der Minoritätsladungsträger am Rand der jeweiligen Raumladungszone,  $L$  beschreibt die Diffusionslänge und steht mit dem Diffusionskoeffizienten  $D$  und der Lebensdauer  $\tau$  in folgendem Zusammenhang:

$$L = \sqrt{D \cdot \tau}. \quad (2.12)$$

Für die Ladungsträgerdichten von  $n$  und  $p$  und die effektiven Zustandsdichten im Valenz- und Leitungsband  $N_V$  und  $N_C$  gilt ferner:

$$n \cdot p = n_i^2 = N_V \cdot N_C \cdot e^{\frac{-E_G}{k \cdot T}} \quad (2.13)$$

## 2. Grundlagen und Voraussetzungen

mit der intrinsischen Ladusträgerdichte  $n_i$  und der Bandlücke  $E_g$ . Bei vollständiger Ionisation der Donatoren gilt  $n = N_D$  und für die Akzeptoren  $p = N_A$ . Eingesetzt in Gleichung 2.13 ergibt sich im Falle der Akzeptoren:

$$p_{n0} = \frac{N_V \cdot N_C}{N_D} \cdot e^{\frac{-E_G}{k \cdot T}}. \quad (2.14)$$

Setzt man Gleichung 2.14 mit dem analogen Fall der Donatoren sowie Gleichung 2.12 in die Gleichung 2.11 ein, so ergibt sich für die Stromdichte der folgende Zusammenhang:

$$J = \frac{I}{A} = q \cdot N_C \cdot N_V \cdot \left( \frac{1}{N_D} \sqrt{\frac{D_p}{\tau_p}} + \frac{1}{N_A} \sqrt{\frac{D_n}{\tau_n}} \right) \cdot e^{\frac{-E_G}{k \cdot T}}. \quad (2.15)$$

Aus der Gleichung 2.7 für das Eindiodenmodell ergibt sich die Kennlinie nach Abbildung 2.7. Für den Diodensättigungsstrom wurde ein Wert von  $I_s = 1nA$  gewählt, der durch die Zelle generierte Fotostrom beträgt  $I_{PH} = 0,1A$ . Das eingezeichnete Produkt  $P_{max}$  aus Strom  $I_{Pmax}$  und Span-

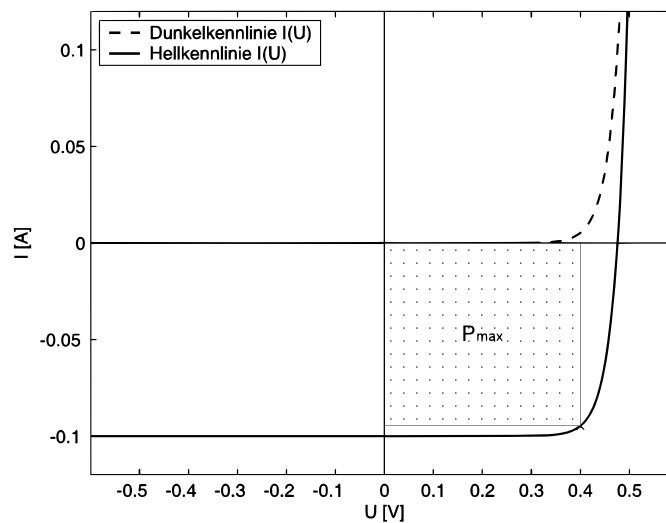


Abbildung 2.7.:  $I(U)$  Hell- und Dunkelkennlinie vom Eindiodenmodell nach Gleichung 2.7 mit eigengezeichnetem Produkt maximaler Leistung  $P_{max}$

nung  $U_{Pmax}$  gibt die maximale Leistung an, die der Zelle entnommen werden kann. Eine häufig verwendete Größe zur Charakterisierung der Leistungsfähigkeit ist der Füllfaktor  $FF$ , der durch folgenden Zusammenhang gegeben ist:

$$FF = \frac{U_{Pmax} \cdot I_{Pmax}}{U_{LL} \cdot I_{KS}} = \frac{P_{max}}{U_{LL} \cdot I_{KS}} \quad (2.16)$$

Hierbei beschreibt  $U_{LL}$  die Leerlaufspannung und  $I_{KS}$  den Kurzschlussstrom. Werden die parasitären Widerstände und Dioden nach dem Ersatzschaltbild in Abbildung 2.6 berücksichtigt, so ergeben sich für die Sättigungsströme  $I_{s1} = 1nA$  und  $I_{s2} = 10nA$  bei einem Fotostrom von  $I_{PH} = 0,05A$  mit der Variation der Parallel-  $R_p$  und Reihenwiderstände  $R_s$  die Kennlinien nach Abbildung 2.8. Sind die Diodensättigungsströme  $I_{s1}$  und

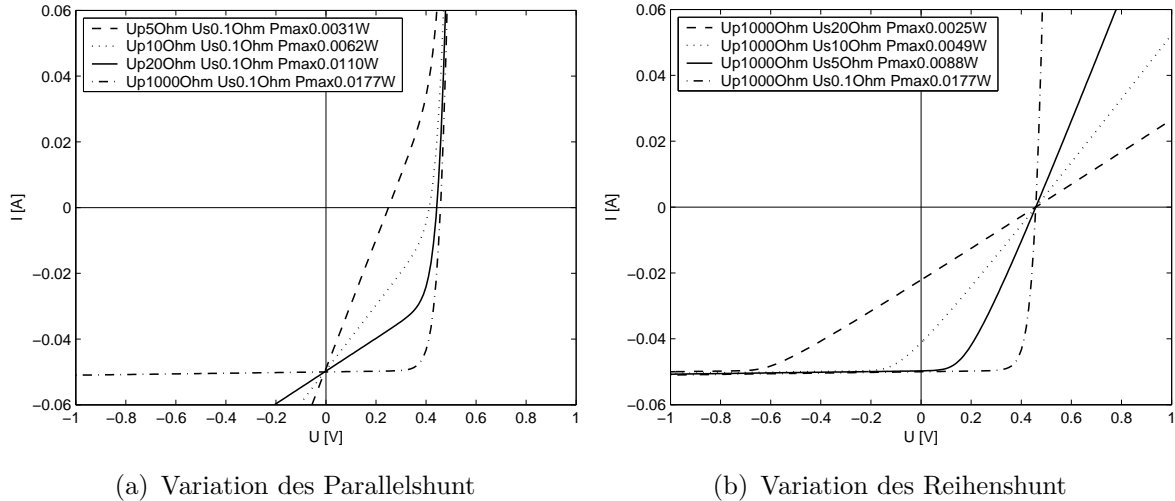


Abbildung 2.8.:  $I(U)$ -Kennlinien vom Zweidiodenmodell nach Gleichung 2.8 mit unterschiedlichen parasitären Widerständen

$I_{s2}$  gering und die parasitäre Parallelwiderstände  $R_p$  hinreichend groß, so entspricht der Kurzschlussstrom dem Photostrom  $I_{KS} \approx I_{PH}$ . Der Kurzschlussstrom ist dann ein direktes Maß für die Umsetzung von Photonen in elektrische Energie, also für die Quantenausbeute.

### 2.1.4. Heteroemitter

Anstelle von unterschiedlichen Dotierungen im Material, ist es ebenso möglich, verschiedene Materialien zu vereinen, um damit ein elektrisches Feld zur Ladungsträgertrennung zu erzeugen. Bei diesem Heteroemitter unterscheiden sich die angrenzenden Kristalle nicht nur in der Größe der Bandlücke  $E_g$  sondern auch in der Gitterkonstante, des Kristallgittertyps, der Stöchiometrie oder sogar der chemischen Elemente. Abbildung 2.9 zeigt das Bändermodell eines typischen Heteroemitters im thermischen Gleichgewicht. Der dem Licht zugewandte Emitter besitzt eine größere Bandlücke als der Absorber  $E_{g1} > E_{g2}$  und ist damit für langwelliges Licht der Energie  $E < E_{g1}$  transparent. Als Folge der unterschiedlichen Diffusionsspannungen  $U_{b1}$  und  $U_{b2}$  kommt es im Verlauf zwischen  $W_1$  und  $W_2$  zum Ausbilden einer

## 2. Grundlagen und Voraussetzungen

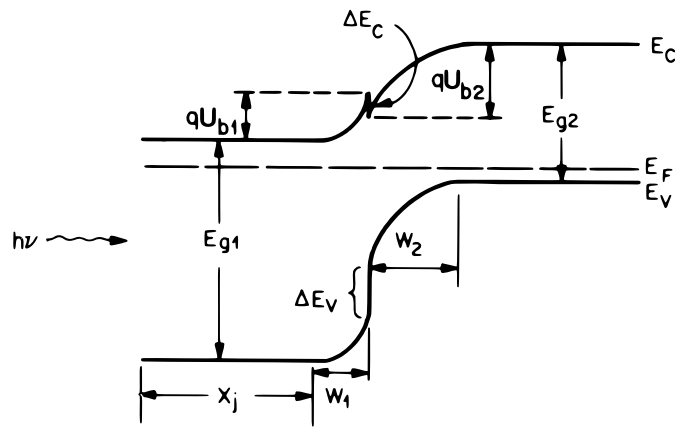


Abbildung 2.9.: Bändermodell eines p-n Heteroübergangs im therm. Gleichgewicht [10].

geringen Barriere  $\Delta E_C$ , die in den meisten Fällen durch Ladungsträger übersprungen oder durchtunnelt wird. Im Allgemeinen ist durch geeignete Wahl der Halbleiter eine bessere Anpassung an das Sonnenspektrum möglich, was zu einer größeren Quantenausbeute führt. Ein weiterer technologischer Vorteil ist die häufig deutlich geringere Temperatur die zur Herstellung eines Hetero-p-n-Übergangs nötig ist im Vergleich zu Dotiertechniken. Der wesentliche Nachteil eines Heteromitters liegt im Übergang der Materialien. Je unterschiedlicher die Kristallgitter sind, desto mehr Gitterfehler sind im Übergang vorhanden. Diese Fehlstellen führen zu einer hohen Rekombinationsrate im Übergang, was zusätzlich durch stark unterschiedliche Diffusionsspannungen begünstigt wird, und damit zu einer starken Reduktion des Wirkungsgrades der Zelle. Aus diesem Grund müssen Fehlstellen im Übergang durch den Einsatz von ähnlichen Kristallgittern vermieden oder durch geeignete Passivierungsmaßnahmen reduziert werden. In dieser Arbeit wird als Heteroemitter die Kombination von kristallinem Silizium ( $E_g = 1,12eV$ ) und amorphem Silizium ( $E_g = 1,75eV$ ) angestrebt. Durch die Ähnlichkeit der Materialien und die Absättigung durch Wasserstoff werden Rekombinationsverluste durch die Heterostruktur weitestgehend vermieden.

### 2.1.5. Schottky-Kontakt

Wenn ein Halbleiter und ein Metall miteinander elektrisch verbunden werden, entsteht eine Energiebarriere (SCHOTTKY-Barriere) an der Halbleiteroberfläche. Diese Bandverbiegung im Bändermodell kommt aufgrund der unterschiedlichen Ladungsträgeraffinitäten von Halbleiter und Metall zustande. Die Höhe der SCHOTTKY-Barriere  $q\phi_B$  hängt von der Energielücke  $E_g$

und Elektronenaffinität  $q\chi$  des Halbleiters, sowie der Austrittsarbeitdifferenz  $q\phi_m$  des Metalls ab. Im Falle eines Metall-p-Halbleiterübergang gilt nach [10]:

$$q\phi_{Bp} = E_g - q(\phi_m - \chi) \quad (2.17)$$

Diese Barriere hat ähnliche Eigenschaften wie ein p-n-Übergang, was zu vergleichbaren  $I(U)$ -Kennlinien nach Gleichung 2.7 führt. Abbildung 2.10 zeigt einen beleuchteten SCHOTTKY-Kontakt mit p-leitendem Absorber. In

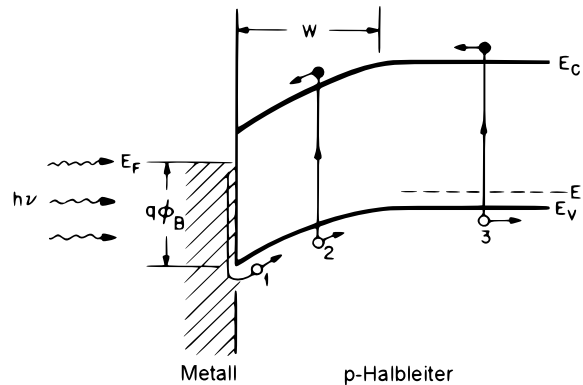


Abbildung 2.10.: Bändermodell einer beleuchteten SCHOTTKY-Solarzelle [10].

den meisten Fällen ist ein solcher SCHOTTKY-Kontakt in der Fotovoltaik unerwünscht, da er eine Barriere für die im eigentlichen p-n-Übergang generierten Ladungsträger darstellt. Da bei der Kontaktierung von Solarzellen fast ausschließlich Metalle zum Einsatz kommen, ist eine Metall-Halbleiter-Kombination praktisch nicht zu verhindern. Um die Barrierenhöhe zu verringern, kann ein Metall mit niedriger Austrittsarbeitdifferenz  $q\phi_m$  gewählt werden. Die jedoch häufigste Methode um einen SCHOTTKY Kontakt zu verhindern, ist die hohe Dotierung des Halbleiters. Dadurch wird die Ausdehnung der Barriere sehr klein, die Ladungsträger können durch die Barriere hindurch „tunneln“. Im Falle von Silizium beträgt die für die meisten Metalle nötige Dotierkonzentration  $N \geq 10^{20} \text{cm}^{-3}$ .

### 2.1.6. Rückseitendriftfeld BSF

Ein Rückseitendriftfeld (**B**ack **S**urface **F**ield) beschreibt eine erhöhte Dotierung des Absorbers am Rückseitenkontakt der Solarzelle. Das Bändermodell einer Solarzelle mit BSF ist durch Abbildung 2.11 gegeben. Durch die erhöh-

## 2. Grundlagen und Voraussetzungen

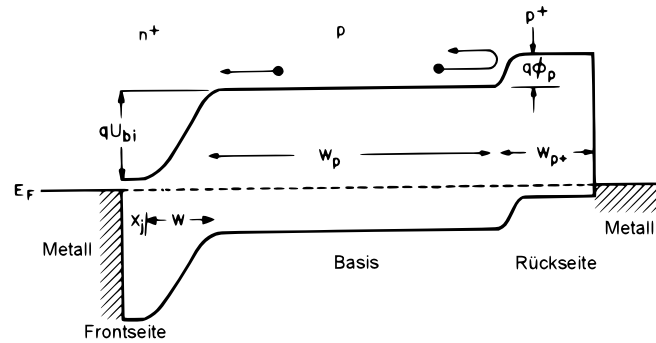


Abbildung 2.11.: Bändermodell einer  $n^+pp^+$  Solarzelle mit Rückseitendriftfeld (BSF) [10].

te Dotierung entsteht eine Energiebarriere der Höhe  $q\phi_p$ , welche die Minoritätsträger in dem gering dotierten Bereich hält. Dies führt zu einer deutlich geringeren Rekombinationsrate am Rückseitenkontakt und damit zu einer höheren Leerlaufspannung und einem höheren Kurzschlussstrom [12].

## 2.2. Verlustmechanismen

Der maximal erzielbare Wirkungsgrad für eine Solarzelle mit einem p-n-Übergang liegt bei  $\eta = 40,7\%$ . Das praktisch erzielbare Maximum für Siliziumsolarzellen mit einem p-n-Übergang wird mit  $\eta = 26\%$  angegeben [13]. Die zur Zeit effizienteste Silizium PERL-Zelle [14] mit  $\eta = 24,5\%$  liegt schon sehr dicht an diesem theoretisch errechneten Wert. Die Verlustmechanismen, die für eine Reduktion des theoretischen Maximums verantwortlich sind, werden im Folgenden diskutiert.

### 2.2.1. Optische Verluste

Die optischen Verluste setzen sich aus den wellenlängenabhängigen Verlusten durch Reflexion und Transmission zusammen. Die Transmissionsverluste resultieren im Wesentlichen aus einer unzureichenden Absorption des Lichts. Aus dem in Kapitel 2.1.2 beschriebenen Absorptionsgesetz nach Gleichung 2.5 ergibt sich für den indirekten Halbleiter Silizium eine Mindestdicke von etwa  $200\mu\text{m}$  für eine nahezu vollständige Absorption des Sonnenspektrums. Für direkte Halbleiter wie Galliumarsenid (GaAs) oder amorphes Silizium (a-Si:H) sind die erforderlichen Schichtdicken deutlich geringer und liegen

bei  $1\text{-}2\mu\text{m}$  [11]. Unter bestimmten konstruktiven Voraussetzungen können auch bei indirekten Halbleitern mit Schichtdicken deutlich unter  $200\mu\text{m}$  die Absorptionslängen vergrößert werden. Ein Rückseitenreflektor in Form eines optischen Spiegels verdoppelt die Weglänge. Wird zusätzlich eine texturierte Oberfläche verwendet, so wird das Licht mehrfach im Absorber reflektiert und damit die Absorptionslänge vergrößert (Light Trapping)[15]. Der in dieser Arbeit verwendeten Polysiliziumabsorber besitzt eine Schichtdicke von  $7\text{-}10\mu\text{m}$ , was eine Texturierung und einen Rückseitenreflektor zur Absorptionslängenvergrößerung erforderlich macht. Eine Texturierung des Absorbers ist, je nach Prozessparametern, durch die gerichtete Ziehbewegung mittels Elektronenstrahl gegeben. Die Verluste durch Reflexion des Lichts können ebenfalls durch Oberflächentexturierung oder durch eine so genannte Antireflexschicht verringert werden. Das Prinzip beruht auf destruktiver Interferenz von reflektierten Wellen zweier Grenzflächen, die durch das Aufbringen einer Antireflexschicht mit dem Brechungsindex  $n_2$  zwischen Silizium  $n_3$  und Luft  $n_1$  entstehen. Für die vollständige Auslöschung zweier Wellen mit gleicher Wellenlänge  $\lambda$  muss die Amplitude gleich sowie die Phase um einen halben Wellenzug verschoben sein. Bei senkrechtem Lichteinfall sind die Bedingungen erfüllt bei:

### Amplitudenbedingung

$$n_2 = \sqrt{n_1 \cdot n_3} \Rightarrow n_2 = \sqrt{n_3} \quad \text{für Luft } n_1=1 \quad (2.18)$$

### Phasenbedingung

$$(2m + 1) \cdot \frac{\pi}{2} = \frac{d}{\lambda} \cdot 2\pi \Rightarrow d = (2m + 1) \cdot \frac{\lambda}{4} \quad (2.19)$$

Die Dicke  $d$  der Antireflex- oder  $\lambda/4$ -Schicht ist so gewählt, dass der optische Weg für die am Silizium reflektierte Welle  $\pi/2$  beträgt. Damit ergibt sich eine Phasenverschiebung von  $\pi$  gegenüber der reflektierten Welle am Phasenübergang  $n_1$  zu  $n_2$  [11]. Die vollständige Auslöschung ist nur für Licht der definierten Wellenlänge  $\lambda$  gegeben. Um breitbandiger Reflektionen zu vermeiden, können weitere  $\lambda/4$ -Schichten mit anderen Brechungsindizes und Dicken verwendet werden.

## 2.2.2. Rekombination

Neben den Ohmschen Verlusten sind die Rekombinationsmechanismen im Wesentlichen für eine Reduktion des Wirkungsgrades durch elektrische Ver-

## 2. Grundlagen und Voraussetzungen

luste verantwortlich. Als Rekombination wird hier die Verbindung von Elektron-Lochpaaren unter Energieemission gesehen, bevor diese den eigentlichen Verbraucher erreichen. Hauptsächlich sind dafür drei Rekombinationsvorgänge verantwortlich:

**Strahlend** Als strahlende Rekombination wird das direkte Zurückfallen von Elektronen vom Leitungsband in das Valenzband bezeichnet. Die dabei frei werdende Energie entspricht genau dem Bandabstand des Halbleiters und wird gemäß  $E = hc/\lambda$  als Licht der Wellenlänge  $\lambda$  emittiert. Es handelt sich also um den inversen Prozess der Ladungsträgergeneration. Diese Form der Rekombination findet hauptsächlich bei direkten Halbleitern statt, während bei indirekten Halbleitern wie Silizium, analog zur Generation, dieser Prozess sehr unwahrscheinlich ist.

**Auger** Bei dem Augereffekt gibt ein Ladungsträger seine Energie an einen anderen Ladungsträger ab und fällt, im Falle eines Elektrons, in das Valenzband zurück. Der zusätzlich angeregte Ladungsträger verliert nach zahlreichen Stößen mit dem Gitter seine hinzu gewonnene Energie und fällt in den Ausgangszustand zurück. Es liegt auf der Hand, dass dieser Effekt erst bei hohen Ladungsträgerkonzentrationen, und damit Dotierungen, eine Rolle spielt. Für die meisten Silizium Halbleiterbauelemente ist der Augereffekt erst ab einer Ladungsträgerkonzentration von  $N = 10^{18} \text{cm}^{-3}$  ein wesentlicher Rekombinationsmechanismus, kann aber je nach Gegebenheit auch schon ab einer Konzentration von  $N = 10^{16} \text{cm}^{-3}$  bemerkbar sein [11].

**Shockley-Read-Hall(SRH)** Der nach seinen Entdeckern benannte Effekt beschreibt die Rekombination über Störstellen im Halbleiter, man spricht daher auch von Störstellenrekombination. Durch Kristallfehler und Verunreinigungen des Halbleiters kommt es zu erlaubten Energiezuständen innerhalb des ansonsten verbotenen Bandes. Über diese Störstellenniveaus, die nach Tabelle B.1 von der Art der Verunreinigung abhängen, wird eine Rekombination begünstigt. Die vier wesentlichen Vorgänge sind in Abbildung 2.12(c) dargestellt [16, 17, 18].

1. Ein Elektron wird durch eine nicht besetzte Störstelle eingefangen.
2. Ein Elektron wird von einem besetzten Energieniveau emittiert.
3. Ein Loch wird durch eine besetzte Störstelle eingefangen.

4. Ein Loch wird in das Valenzband emittiert.

Die SRH-Rekombination ist, besonders bei verunreinigten Kristallen oder multikristallinen Halbleitern mit vielen Korngrenzen, der dominierende Effekt und beeinflusst den Wirkungsgrad der Solarzelle maßgeblich [11].

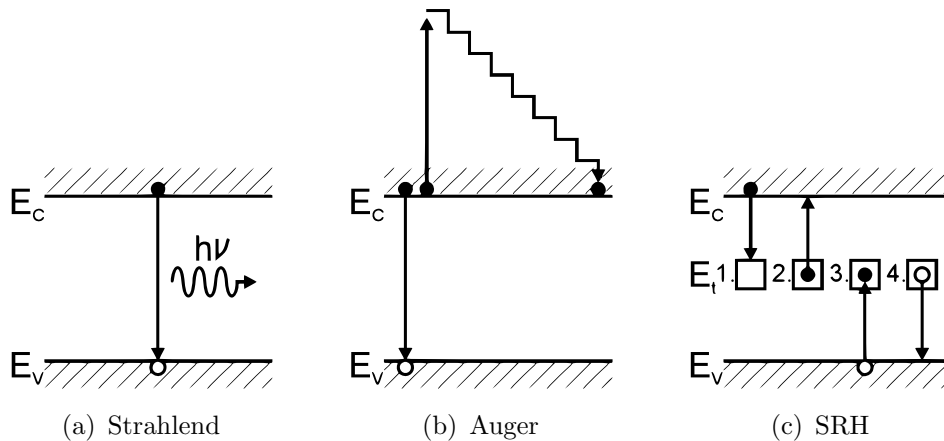


Abbildung 2.12.: Rekombinationsmechanismen

### 2.2.3. Ohmsche Verluste

Ohmsche Verluste treten in erster Linie durch den Bahnwiderstand des Halbleiters oder durch parallele Widerstände auf, die das Halbleitermaterial kurzschließen. Bei multikristallinen Zellen, wie die hier vorgestellte elektronenstrahlkristallisierte Zelle, ist die Wahrscheinlichkeit eines Parallelschunts vergleichsweise hoch, da an den Korngrenzen metallische Verunreinigungen oder erhöhte Dotierstoffkonzentrationen auftreten können. Das Ersatzschaltbild und die Auswirkungen auf die Kennlinie durch Parallel- und Serienwiderstände wurde bereits in Kapitel 2.1.3 behandelt. Neben den halbleiterimmanenten Ohmschen Verlusten, können auch an den Kontakten Ohmsche Verluste auftreten. Diese können durch unzureichende Metallisierung, z.B. zu Gunsten der geringeren Abschattung durch Kontaktfinger, entstehen. Ferner ist durch geringe Oberflächendotierungen oder ungünstige Materialpaarungen im Bereich der Kontaktierung ein SCHOTTKY-Übergang nach Kapitel 2.1.5 möglich, der ebenfalls zu Verlusten führt.

### 2.3. Dünnschichtzellen

Solarzellen auf Basis von gesägten Siliziumwafern nehmen zur Zeit mit 85% den Hauptteil der produzierten Modulfläche ein. Der Trend von einkristallinen Wafern zu polykristallinem Material (etwa 50% Anteil) ist dabei stark zunehmend. Der Materialaufwand bei der Herstellung von gesägten Wafern ist erheblich, die zurzeit  $240\mu\text{m}$  dicken Scheiben werden bei polykristallinen Zellen mit Hilfe eines Drahtes aus bis zu 400kg schweren Blöcken getrennt. Der Materialverlust vom gezogenen Block bis zur Zelle beträgt etwa 53%. Aufgrund dieses nicht unerheblichen Sägeverlustes haben sich zwei konkurrierende Verfahren für die Herstellung von Siliziumfolien entwickelt. Sowohl bei dem durch Schott Solar entwickeltem EFG (**E**dge defined **F**ilm fed **G**rowth)-Verfahren, als auch beim SR (**S**tring **R**ibbon)-Verfahren von Evergreen wird Silizium direkt als Folie aus der Schmelze gezogen. Die Dicke hängt hauptsächlich von der Ziehgeschwindigkeit ab, beträgt aber aus mechanischen Gründen häufig nicht weniger als  $300\mu\text{m}$  [19].

Zahlreiche Aspekte sprechen für die hohe Nutzung von Silizium als Ausgangsmaterial für Solarzellen. Silizium ist als zweithäufigstes Element der Erdkruste in hohem Maße verfügbar, meist in oxidiert Form als Quarzsand ( $\text{SiO}_2$ ). Durch die intensive Nutzung als Ausgangsmaterial für die Mikroelektronik ist sowohl der Wissensstand hoch, als auch die Verfügbarkeit von Technologien gegeben. Oftmals unterscheiden sich die für die Herstellung von Silizium-Solarzellen notwendigen Fertigungstechnologien nur geringfügig von denen der Mikroelektronik. Kristallines Silizium ist äußerst langzeitstabil, nicht toxisch und in hohem Maße recyclingfähig. Obwohl Silizium als Element in quasi unbegrenztem Maße verfügbar ist, kam es in den letzten Jahren, nicht zuletzt durch die Förderungen von erneuerbaren Energien in Deutschland (EEG), zu Lieferengpässen von hochreinem Material in Halbleiterqualität. Der Grund dafür liegt in den aufwändigen und kostenintensiven Prozessen für die Reduktion, Reinigung und Kristallzucht [20] (Siehe Kapitel 4.3.1). Diese führen im Wesentlichen zu der langen Dauer bis zur energetischen Amortisation, die bei aktuellen polykristallinen Solarzellen 2-3 Jahre beträgt [4].

Durch die Einsparung von wertvollem Halbleitermaterial lassen sich sowohl die Herstellungskosten, als auch die Zeit bis zur energetischen Amortisation reduzieren. Dünnschichtzellen benötigen nur einen Bruchteil des wertvollen Halbleitermaterials, da lediglich die Menge verwendet wird, die für die Absorption von Licht benötigt wird. Die mechanische Stabilisation wird durch ein kostengünstiges Fremdsupstrat, oftmals Glas, gewährleistet.

### 2.3.1. Aktueller Stand von Dünnschichtzellen

Die Dünnschichttechnik ermöglicht den Einsatz von Absorbermaterialien, die durch ihre geringe Verfügbarkeit als Substrat ungeeignet sind. Insbesondere trifft dies auf Verbindungshalbleiter zu, die ausschließlich als direkte Halbleiter zum Einsatz kommen und bei geeigneter Materialkombination eine für die Absorption von Sonnenlicht günstige Bandlücke besitzen (siehe Anhang A.4). Aufgrund des Band-Band-Übergangs ist der Absorptionskoeffizient eines direkten Halbleiters höher, wodurch die erforderliche Absorberschichtdicke reduziert werden kann (siehe Kapitel 2.1.2). Die am häufigsten verwendeten Dünnschicht-Verbindungshalbleiter sind Cadmiumtellurid (CdTe) und Kupferindiumdiselenid (CuInSe<sub>2</sub> oder CIS). Das 2-10 μm dicke CdTe wird in Verbindung mit einem Heteroemitter aus CdS auf Glassubstraten eingesetzt und über eine TCO (Transparent leitfähiges Oxid)-Schicht kontaktiert. Die Beschichtung erfolgt durch Vakuumverdampfen, Kathodenzerstäuben, Sprühbelackung oder Drucken. Der bisherige Spitzenwirkungsgrad liegt bei 16,5%. Ein auf Glassubstrat verschaltetes Modul erreicht Wirkungsgrade von etwa 10%. Der Absorptionskoeffizient des in der Regel aufgedampften Verbindungshalbleiters CuInSe<sub>2</sub> übertrifft den von CdTe [9], die Schichtdicke des Absorbers ist daher mit 2 μm ausreichend. Auch bei diesen Dünnschichtzellen wird CdS als Heteroemitter eingesetzt und von einer TCO-Schicht abgeschlossen. Durch das zusätzliche Einbringen von Gallium konnte der Wirkungsgrad noch weiter gesteigert sowie die Langzeitstabilität verbessert werden. CIGS Zellen (Cu(InGa)Se<sub>2</sub>) der Firma NREL, ehemals Boeing, erreichen Wirkungsgrade von 18,8% [4]. In Hinsicht auf eine weite Verbreitung dieser Zellen ist zu überlegen, wie weit die Akzeptanz, sichere Verarbeitung und das Recycling der Substanzen Selen und Cadmium gewährleistet werden kann.

Die mit rund 10% Anteil an Solarzellenfläche am meisten genutzte Dünnschichttechnologie für die Fotovoltaik basiert auf der Verwendung von amorphem Silizium. Das hauptsächlich durch PECVD-Verfahren hergestellte amorphe Silizium besitzt einen hohen Wasserstoffanteil, der die offenen Bindungen absättigt. Dieses a-Si:H besitzt eine hohe Absorption und zeigt Eigenschaften eines direkten Halbleiters. Die Zellen sind häufig als 1-2 μm dicke pin-Struktur ausgeführt, besitzen also zwischen dem pn-Gebiet einen undotierten intrinsischen Bereich, um eine ausgedehnte Raumladungszone zu erhalten. Die Dotierung erfolgt während der Abscheidung aus der Gasphase. Zellen mit einem pn-Übergang erreichen Wirkungsgrade von 10%. Die einfachen und kostengünstigen Herstellungsverfahren für diesen Zellentyp werden in hohem Maße industriell genutzt, insbesondere für Kleinanwen-

## 2. Grundlagen und Voraussetzungen

dungen und Inselsysteme. Der Hauptgrund, der einer intensiven Nutzung in PV-Anlagen im Wege steht, ist die mangelnde Langzeitstabilität [21, 22]. Die als STAEBLER-WRONSKI-Effekt bezeichnete Degradierung von a-Si:H Zellen wird durch Lichteinwirkung ausgelöst und führt nach einer Betriebsdauer von 100-1000 Stunden zur Reduktion des Wirkungsgrades um 20-40%. Dünnschichten auf Basis von kristallinem Silizium zeigen keine Degradationerscheinungen, erfordern jedoch wegen des geringeren Absorptionskoeffizienten technische Maßnahmen, um den Absorptionsweg zu verlängern.

### 2.3.2. Dünnschicht kristallines Silizium auf Fremdsubstraten

Um die Vorteile der Materialeinsparung und der Langzeitstabilität zu vereinen, ist es sinnvoll kristalline Siliziumdünnschichten auf kostengünstigen Fremdsubstraten einzusetzen. Aus dieser Motivation heraus wurden einige Konzepte entwickelt, die hier kurz vorgestellt werden. Generell werden zwei Ansätze verfolgt, die sich durch die Wahl der Substrate unterscheiden lassen. Zum einen werden Materialien mit höherem Schmelz- oder Sublimationspunkt als Silizium verwendet, wodurch der Umschmelzprozess auf dem Substrat ermöglicht wird. Der zweite Ansatz zielt auf die Verwendung von Niedertemperatursubstraten, die einen deutlich geringeren Schmelzpunkt aufweisen als der Siliziumabsorber, hierzu gehören beispielsweise Floatgläser, einige Metalle und Kunststoffe.

Ein häufig untersuchtes Hochtemperaturausgangsmaterial, beispielsweise durch das Fraunhofer ISE oder ASE (Schott Solar), ist Graphit [23, 15]. Die hohen Verunreinigungen und die raue Oberfläche des gesinterten Materials erfordern den Einsatz von Zwischenschichten. Ein am Fraunhofer ISE hergestelltes Schichtsystem besteht aus einem mit SiC beschichteten Graphitsubstrat mit einer  $1\mu\text{m}$  dicken Siliziumoxid/Siliziumnitrid Diffusionsbarriere und einer auf  $20\mu\text{m}$  epitaktisch verdickten  $1\mu\text{m}$  Saatschicht aus kristallisiertem Silizium. Die Kristallisation erfolgt bei einer Temperatur von  $1420^\circ\text{C}$  mit Hilfe eines Zonenschmelzverfahrens (ZMR) auf Basis einer fokussierten Halogenlampe [24]. Neben Graphit werden bei diesem und ähnlichen Kristallisationsverfahren auch Keramiken, Siliziumkarbid oder metallurgisches Silizium verwendet. Ein Problem von Hochtemperatursubstraten sind die hohen Kosten, die für das Material und die aufwändigen Nachbehandlungen wie Schleifen, Polieren oder Beschichten entstehen.

Aufgrund der geringen Substratkosten, der mechanischen Festigkeit und der hohen Verfügbarkeit sind Floatgläser als Niedertemperatursubstrat stark

verbreitet. Die Solarmodulhersteller Sanyo oder CSG verwenden für die Kristallisation von amorph abgeschiedenem PECVD-Silizium die Festphasenkristallisation, einen Temperprozess bei Temperaturen um  $600^{\circ}\text{C}$  bei einer Dauer von 10 Stunden, um mikrokristallines Silizium ( $\mu\text{c-Si}$ ) mit Korngrößen von etwa  $1,5\mu\text{m}$  herzustellen [25, 26]. Durch die geeignete Wahl der PECVD-Prozessparameter für die Abscheidung kann ebenfalls ein sogenanntes mikromorphes Kornwachstum erreicht werden. Die typische Korngröße liegt in diesem Fall bei etwa 20nm. Ein epitaktisches Verdicken von dünnen kristallinen Schichten mittels PECVD ist bisher nicht möglich, es werden jedoch kristalline Dünnschichten als Keimschicht verwendet, um die Kristallitgröße der aufwachsenden Schicht zu erhöhen [27]. Zusammenfassend können nach Bergmann [28] folgende Einteilung die möglichen Silizium-Dünnschichtzellen auf Glas folgendermaßen eingeteilt werden:

**Amorph** Amorphe bis mikromorphe Abscheidung mit Korngrößen im nm-Bereich auf Natron-Kalk-Flachgläsern mit einer maximalen Prozesstemperatur von  $450^{\circ}\text{C}$ .

**$\mu\text{c-Si}$**  Mikrokristallines Silizium mit Korngrößen im  $\mu\text{m}$ -Bereich und damit häufig im Bereich der Schichtdicke, abgeschieden oder kristallisiert auf Borosilikat-oder Aluminiumsilikatgläser mit einer maximalen Verarbeitungstemperatur von  $700^{\circ}\text{C}$ .

**Polykristallin** Siliziumkristalle mit einer lateralen Ausdehnung von einigen Millimetern bis Zentimetern und damit einer wesentlich größeren Ausdehnung als der Schichtdicke auf Quarzgläsern mit Verarbeitungstemperaturen von über  $800^{\circ}\text{C}$ .

Ein von weltweit mehreren Gruppen untersuchtes Verfahren ist das Schichttransferverfahren [29, 30]. Bei dem erstmalig durch die Firma Canon untersuchten Schichttransfer werden mittels Ablösetechniken dünne Schichten von einem monokristallinen Wafer gelöst und auf ein kostengünstiges Floatglas aufgebracht. Für den Ablöseprozess werden poröses Silizium (ELTRAN, SPS Prozess), Oxidopferschichten (VEST Prozess) oder Ionenimplantation (SMART CUT) verwendet [15]. Die Schichtdicken der aufgetragenen Folien variieren je nach Prozess zwischen 10 und  $80\mu\text{m}$ . Mit diesen einkristallinen Dünnschichtzellen konnten Wirkungsgrade von 14% erfolgreich demonstriert werden. Die aufwändige Verarbeitung, die Wiederverwendbarkeit der Recyclingwafer sowie die Ausbeute sind Fragen, die bei diesem Verfahren zu klären sind.

## 2.4. Grundlagen der Dünnschichttechnik

Dünnschichtverfahren bilden die Basis für die Herstellung funktionaler Schichten in der Halbleitertechnologie. Abgesehen von wenigen Ausnahmen wie Flüssigphasenepitaxie [20] oder Transfertechnologien, erfolgt die Abscheidung dünner Schichten aus der Gasphase. Als umfassende Klassifizierung dieser Gasphasenabscheidungen unterscheidet man zwischen den physikalischen (PVD) und chemischen (CVD) Verfahren.

### 2.4.1. Plasmagenerierung

Das durch Irving Langmuir erstmalig als Plasma bezeichnete Medium liefert heute die Grundlage für viele Verfahren, sowohl zur Herstellung dünner Schichten als auch zur Materialbearbeitung und Beleuchtung. Bei einem Plasma handelt es sich um eine gasförmige Mischung von elektrisch geladenen Ionen, Elektronen sowie neutralen und angeregten Atomen und Molekülen, die sich in einem, durch Energiezufuhr erzwungenen, Gleichgewicht zueinander befinden. Von außen betrachtet ist ein Plasma neutral, wobei das kleinste Volumen, welches dies erfüllt, durch eine Kugel mit dem Radius der so genannten DEBYE-HÜCKEL-Länge  $\lambda_D$  gegeben ist [31].

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 e k T_e}{e^2 n_e}} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 e U_e}{e^2 n_e}} \quad (2.20)$$

Hierbei sind  $\epsilon_0$  die Dielektrizitätskonstante,  $e$  die Elementarladung,  $eU_e$  die Elektronenenergie und  $n_e$  die Elektronendichte. Die Bedingung für die Existenz eines Plasmas ist erfüllt, wenn in der Kugel wenigstens ein Elektron  $N_D = 1$  enthalten ist:

$$N_D = \frac{4}{3}\pi\lambda_D^3 n_e, \quad N_D \geq 1. \quad (2.21)$$

Ein Plasma, welches diese Bedingung nicht erfüllt, wird als „nicht ideal“ bezeichnet und besitzt entweder eine geringe Elektronenenergie (kaltes Plasma) oder eine hohe Elektronendichte (dichtes Plasma). Technisch genutzte Plasmen sind zum größten Teil elektrisch erzeugt. Ein einfacher Aufbau für die Anwendung in der Dünnschichttechnologie ist der Parallelplattenreaktor. Er besteht aus einem evakuierbaren Rezipienten und zwei Elektroden mit dem Abstand  $d$ , die mit einem elektrischen Generator verbunden sind. Voraussetzung für einen Stromfluss ist das Vorhandensein von geladenen Teilchen, den Initialladungsträgern, die durch Licht oder natürliche

Strahlungsionisation praktisch immer vorhanden sind. Eine selbstständige Entladung findet statt, wenn ausreichend beschleunigte Elektronen neue Ladungsträger aus dem Gas freigesetzt werden und dies zu einem Lawinendurchbruch führt. Die Zündbedingung für ein selbstständiges Plasma ist folgendermaßen definiert:

$$\gamma(e^{\alpha d} - 1) = 1. \quad (2.22)$$

Die Ladungsträgererzeugung wird durch die TOWNSEND-Ionisierungskoeffizienten  $\alpha$  und  $\gamma$  beschrieben, wobei  $\alpha$  von der Gasart abhängig ist und  $\gamma$  die Ionisierungsmöglichkeiten faktorisiert. Die zum selbstständigen Erzeugen eines Plasmas erforderliche Zündspannung in Abhängigkeit vom Umgebungsdruck und der Gasart wurde durch F. PASCHEN untersucht und ist durch die so genannten Paschenkurven nach Abbildung 2.13 gegeben [32]. Elektrisch erzeugte Plasmen zeigen mit steigendem Stromfluss drei Entla-

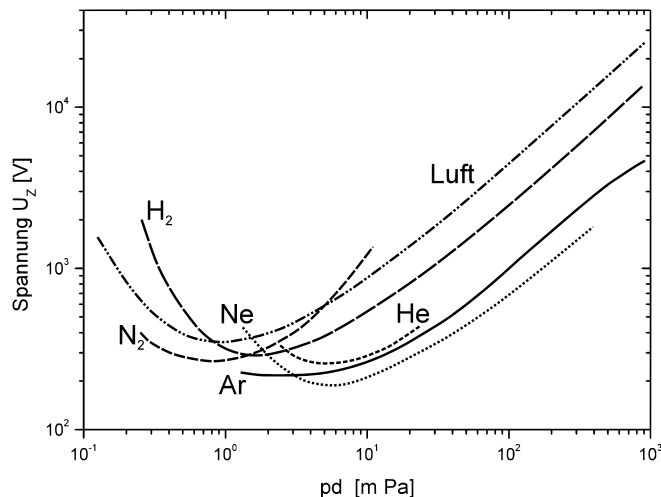


Abbildung 2.13.: Abhängigkeit der Zündspannung  $U_Z$  von  $u \cdot d$ , dem Produkt aus Gasdruck und minimalem Elektrodenabstand, für verschiedene Gase. PASCHEN-Kurven

dungsarten, beginnend mit der Dunkelentladung, dann die Glimmentladung und anschließend die Bogenentladung. Die für Dünnschichtprozesse genutzte Entladungsform ist die Glimmentladung, die in der Erhaltungsphase eine Spannung von 70 V bis 1 kV erfordert. Auffallend bei der Glimmentladung sind die unterschiedlich leuchtenden Strukturen im Plasmaraum, die ein sichtbarer Ausdruck der physikalisch unterschiedlichen Vorgänge sind (siehe Anhang B.7). Die Dunkelräume sind ein Zeichen für sehr geringe oder sehr hohe Elektronenenergien, da der Einfangquerschnitt so gering ist, dass

## 2. Grundlagen und Voraussetzungen

keine Rekombination möglich ist, die der Grund für das charakteristische Leuchten ist. Die Plasmafärbung ist eine Erscheinung, die durch die Rekombination der Ladungsträger hervorgerufen wird. Der freiwerdende Energiebetrag  $hf$  liegt hierbei häufig im für das menschliche Auge sichtbaren Bereich. Sie setzt sich aus der Differenz der Energie vom angeregten Zustand  $eU_{ion}$  zum niedrigen Energieniveau  $eU_a$  und der kinetischen Energie des Elektrons  $W_{kin} = mv^2/2$  zusammen.

$$hf = W_{kin} + e(U_{ion} - U_a) \quad (2.23)$$

Liegt der Elektrodenabstand unterhalb der geometrischen Ausdehnung des Dunkelraumes, so ist eine Glimmentladung nicht möglich. Dies entspricht einem Arbeitspunkt unterhalb der entsprechenden PASCHEN-Kurve nach Abbildung 2.13 und findet als sogenannte „Dunkelraumabschirmung“ Anwendung, um eine Glimmentladung in bestimmten Bereichen zu vermeiden. Eine häufig genutzte Form der Plasmaerzeugung ist das Hochfrequenzplasma. Die Leitfähigkeit  $\sigma$  eines Plasmas ist komplex und bestimmt sich aus der Elektronendichte  $n_e$ , der Elektronenmasse  $m_e$ , der Stoßfrequenz  $\nu$  und der Arbeitskreisfrequenz  $\omega$  über:

$$\sigma = \frac{n_e e^2}{m_e(\nu + j\omega)}. \quad (2.24)$$

Die Wirkleistungsabsorption  $P_{abs}$  je Volumeneinheit  $V$ , bezogen auf die angebotene Hochfrequenzfeldstärke  $E$  ergibt sich aus:

$$\frac{P_{abs}}{V \cdot E^2} = \frac{n_e}{n_c} \epsilon_0 \omega \frac{\frac{\nu}{\omega}}{1 + \left(\frac{\nu}{\omega}\right)}. \quad (2.25)$$

Der Ausdruck  $n_e/n_c$  beschreibt die normierte Elektronendichte, mit der kritische Elektronendichte  $n_c$ , bei der eine komplette Hochfrequenzfehlantenne herrscht [31]. Abbildung 2.14 zeigt die bezogene Leistungsabsorption  $P_{abs}/(V \cdot E^2)$  bei der typischen Industriefrequenz von 13,56 MHz als Funktion der normierten Stoßfrequenz  $\nu/\omega$  mit dem Parameter der normierten Elektronendichte  $n_e/n_c$ . Ist die Stoßfrequenz klein gegenüber der Wellenfrequenz  $\nu/\omega < 1$ , so gilt  $P_{abs} \nu/\omega^2$ . Somit sinkt der auf das Plasma übertragbare Leistungsanteil bei einem geringeren Neutralgasdruck ( $\nu p$ ) und bei einer höheren Arbeitsfrequenz  $\omega$ . Ist die Stoßfrequenz groß gegenüber der Wellenfrequenz  $\nu/\omega > 1$ , so nimmt die Leistung proportional mit der Stoßfrequenz  $P_{abs} 1/\nu$  ab. Das Maximum der übertragbaren Leistung ist bei  $\nu = \omega$  gegeben.

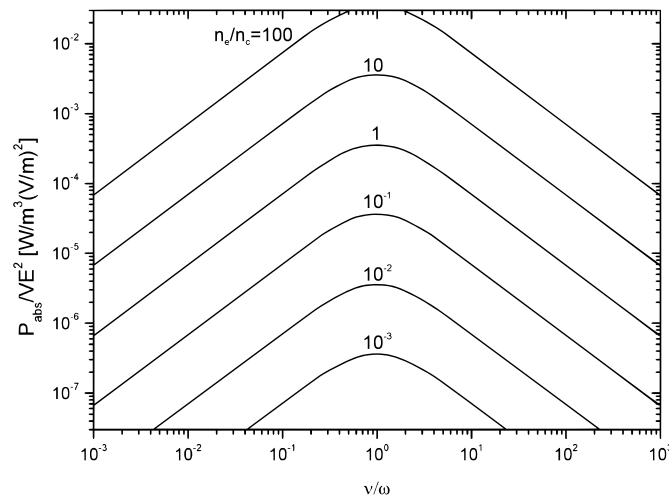


Abbildung 2.14.: Bezogene HF-Leistungsabsorption bei der Frequenz 13,56 MHz.

### 2.4.2. Physikalische Verfahren PVD

Die am häufigsten verwendeten physikalischen Abscheidungsverfahren aus der Gasphase sind das Vakuumverdampfen und das Kathodenzerstäuben (Sputtern). Beide Verfahren werden überwiegend für das Aufbringen von Metallen eingesetzt und sind auch außerhalb der Halbleitertechnologie weit in Industrie und Forschung verbreitet. Die laterale Dimension reicht hierbei von Beschichtungen für die Analytik im Quadratmeterbereich bis zu Fensterscheiben und Folien im Meterbereich. In dieser Arbeit findet das Sputtern Anwendung zum Aufbringen von Metallisierungen und Siliziumcarbid. Mittels Verdampfen wurden in einem Hochdruckverdampfprozess Siliziumabsorber abgeschieden, die als Ausgangsmaterial für die Elektronenstrahlkristallisation verwendet wurden.

#### Vakuumverdampfen

Die Anzahl der Teilchen  $n$  in der Atmosphäre bestimmt maßgeblich die mittlere freie Weglänge  $\lambda$ . Mit dem Wirkungsquerschnitt  $\sigma$  ergibt sich [33]:

$$\lambda = \frac{1}{\sigma \cdot n}. \quad (2.26)$$

Bei Umgebungsdruck beträgt die mittlere freie Weglänge für Gasmoleküle etwa 68nm. Wird der Druck auf  $< 10^{-4}$  Pa reduziert, so ist die mittlere freie Weglänge ausreichend groß, damit sich die verdampften Stoffe ungehindert

## 2. Grundlagen und Voraussetzungen

innerhalb des Rezipienten kugelförmig ausbreiten können. Eine Kondensation der Stoffe findet sowohl auf dem zu beschichtenden Substrat als auch an den Wänden des Rezipienten statt. Das Verdampfergut wird mittels Elektronenstrahl, elektrischer Heizung oder Laserpulsen erhitzt, bis die gewünschte Abdampfrate erreicht wird. Die Vorteile des Vakuumaufdampfens liegen in der Skalierbarkeit, die von Aufwachraten einiger  $nm/min$  bis zu  $\mu m/min$  reicht, sowie in der geringen Energie der kondensierenden Atome. Die thermische Belastung des Substrates ist minimal, so dass auch Niedertemperatursubstrate, wie z.B. Kunststofffolien, mit hoher Aufwachrate beschichtet werden können. Die Nachteile liegen in der kaum vorhandenen Kantenbedeckung, der teilweise nur geringen Schichthftung und der inhomogenen Schichtzusammensetzung beim Aufdampfen von Legierungen.

### Kathodenzerstäuben (Sputtern)

Auch beim Kathodenzerstäuben oder Sputtern ist man auf ein Feinvakuum angewiesen, wobei eine Reduktion des Drucks mit einer höheren Reinheit der abgeschiedenen Schichten verbunden ist. Insbesondere bei sauerstoffempfindlichen Materialien wie Metallen oder Metallnitriden ist eine möglichst sauerstoffarme Atmosphäre zwingend erforderlich. Abbildung 2.15 zeigt den üblichen Aufbau einer Sputteranlage, bestehend aus Parallelplattenreaktor, Gaszufuhr, Vakuumerzeugung und elektrischem Generator. Der prinzipielle

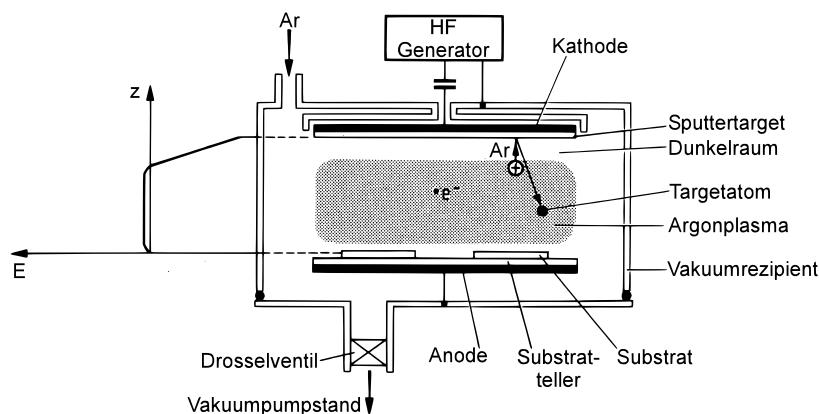


Abbildung 2.15.: Aufbau einer HF-Sputteranlage nach [34].

Ablauf ist bei allen Sputterverfahren gleich. Die aus einer Glimmentladung (siehe Kapitel 2.4.1) gewonnenen ionisierten Gasatome werden durch ein elektrisches Feld auf das gewünschte Beschichtungsmaterial beschleunigt und lösen bedingt durch die Impulserhaltung Atome aus dem sogenannten „Target“ heraus. Die herausgelösten Atome treffen mit einem Restimpuls

auf Substrat und Reaktorwände und bleiben dort haften. Die Anzahl der herausgeschlagenen Atome hängt zum einen von der Masse der ionisierten Gasatome  $m_i$ , sowie deren Energie  $E_i$  und zum anderen von der Masse der Kathodenatome  $m_t$  und deren Bindungsenergie  $U_0$  ab. Die Sputterrate  $S$  ergibt sich mit den Konstanten  $K$  und  $\alpha$  aus:

$$S = K \cdot \alpha \cdot \frac{m_i \cdot m_t}{(m_i + m_t)^2} \cdot \frac{E_i}{U_0}. \quad (2.27)$$

Für eine effektive Ausbeute sollte die Masse der Gasatome  $m_i$  in der Größenordnung der Masse des zu sputternden Materials  $m_t$  sein. Ist die Masse deutlich geringer, so kommt es zur Reflexion an der Targetoberfläche und zu einem Beschuss des Substrates. Die Plasmaanregung führt zu einer chemischen Aktivierung von normalerweise wenig reaktiven Gasen wie Sauerstoff oder Stickstoff. Aus diesen Gründen werden für rein physikalisches Sputtern Edelgase mit hoher Atommasse benötigt. Argon stellt hier den größtmöglichen Kompromiss zwischen Kosten und physikalischen Eigenschaften dar.

### DC-Diodensputtern

Beim DC-Sputtern wird das elektrische Feld zwischen den Elektrodenplatten durch das Anlegen einer Gleichspannung erzeugt. Für einen Beschuss des Targets mit positiv geladenen Argonionen wird dieses als Kathode mit dem Generator verbunden, daher auch die Bezeichnung Kathodenerstäuben. Die Ionisationsrate und die Stromdichte sind bei dieser Form der Glimmentladung nur gering, es wird daher kaum in der Praxis verwendet. Eine deutlichen Erhöhung der Ionisationsrate und damit der Sputterrate wird durch einen Dauermagneten über dem Target erreicht. Durch die Lorentzkraft werden Elektronen auf eine Kreisbahn in Targetnähe gezwungen, wodurch sich dort die Ionendichte erhöht. Dieses auch häufig als Magnetrons-

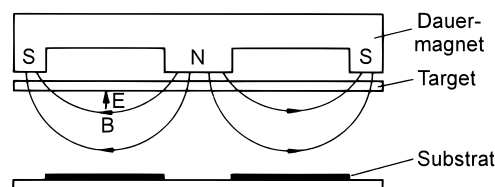


Abbildung 2.16.: Aufbau eines Magnetrontargets mit eingezeichneten Magnetfeldlinien

puttern bezeichnete Verfahren besitzt durch die hohe Plasmadichte eine

## 2. Grundlagen und Voraussetzungen

deutlich größere Sputterrate und findet häufig Anwendung in Industrie und Forschung. Die Aufwachsrate vom Magnetronspütern liegt typischerweise bei etwa 20 nm/s und ist damit um Faktor 20 höher als beim Diodensputtern ohne Magnetfeld.

### HF-Diodensputtern

Das DC-Magnetronspütern ist prinzipbedingt ausschließlich für elektrisch hoch leitfähige und nicht ferromagnetische Targetmaterialien geeignet. Für Ferromagnete, Halbleiter und Isolatoren wird das Hochfrequenzzerstäuben oder HF-Sputtern eingesetzt. Voraussetzung hierfür ist ein Hochfrequenzplasma, welches auch ohne Magnetron eine hohe Ionisationsrate besitzt (siehe Kapitel 2.4.1). Der mechanische Aufbau einer HF-Sputteranlage ist weitestgehend identisch mit einem DC-Aufbau. Die Plasmaanregung erfolgt typischerweise bei der Industriefrequenz 13,56 MHz. Bei dieser Frequenz sind von den geladenen Teilchen wegen ihrer geringen Masse nur die Elektronen in der Lage, dem hochfrequenten Wechselfeld zu folgen. Wählt man Elektrodenflächen mit unterschiedlicher Größe, so stellt sich auf der Elektrode mit geringerer Fläche eine höhere Elektronendichte ein. Daraus ergibt sich zwischen den Elektroden bei einem Flächenverhältnis von  $A_1/A_2$  eine Potenzialdifferenz  $U_1/U_2$  nach folgendem Zusammenhang [35]:

$$\frac{U_1}{U_2} = \left(\frac{A_2}{A_1}\right)^4. \quad (2.28)$$

Die komplexe Impedanz der Glimmentladung nach Kapitel 2.4.1 erfordert für eine maximale Wirkleistungsaufnahme generatorseitig ein Anpassungsnetzwerk (Matchbox). Durch die hohe Dichte des Plasmas liegt die Aufwachsrate auch ohne das optionale Magnetron typischerweise bei etwa 10nm/s.

### Aufwachsverhalten

Die beim Sputtern zur Anwendung kommende Glimmentladung deckt eine Ionisierungsenergie von 20-2000 eV ab, wobei die Sputterausbeute mit steigender Energie bis 5000 eV kontinuierlich zunimmt. Nur etwa 1% der Energie geht über die Impulserhaltung auf die herausgeschlagenen Targetatome über. Der Rest wird durch reflektierte Ionen, implantierte Ionen, Sekundärelektronen und Gittererwärmung absorbiert. Verunreinigungen in der Schicht können durch das Sputtergas Argon oder durch die Restatmosphäre verursacht werden. Argonverunreinigungen sind in der Regel unkritisch, da sie als Edelgas nicht chemisorbieren. Sie entstehen hauptsächlich

durch ungeladene Atome, die von der Kathode reflektiert werden und mit hoher kinetischer Energie auf das Substrat treffen. Weitaus kritischer sind Verunreinigungen, die durch die Anregung der Glimmentladung chemisch aktiv werden, insbesondere Wasser, Sauerstoff oder Halogene, da sie negativ ionisiert in Richtung Substrat beschleunigt werden. Eine Reduktion von Verunreinigungen, aber auch eine dichtere Packung wird durch die Verwendung einer Biasspannung am Substrat erreicht. Dabei handelt es sich um ein im Vergleich zur Kathode geringes negatives Potenzial bezüglich der Anode, was einen niedrigerenergetischen Ionenbeschuss des Substrates zur Folge hat. Lose gebundene Atome werden gelöst und es entsteht eine insgesamt dichtere Packung. Bei entsprechend hoher Biasspannung ist eine planarisierende Wirkung zu beobachten [36]. Neben dem Ionenbeschuss hängt der Atomaufbau von zahlreichen Faktoren ab, die hauptsächlich eine Veränderung der Oberflächenbeweglichkeit bewirken. Das durch MOVCHAN und DEMCHISHIN angeregte Dreizonenmodell, welches durch THORNTON anhand von gesputterten Metallfilmen verifiziert wurde [37], beschreibt den Einfluss von Partialdruck und Substrattemperatur auf das Schichtwachstum. Die beobachteten und später auch simulierten [36] Veränderungen des Schichtwachstums lassen auf drei Grundformen schließen, die bei gesputterten Schichten vorliegen können. Abbildung 2.17 gibt die in die Zonen 1 bis 3 unterteilten Schichtmorphologien in Abhängigkeit des Verhältnisses von Substrattemperatur zum Schmelzpunkt des Metalls  $T/T_m$  und des Argondrucks wieder.

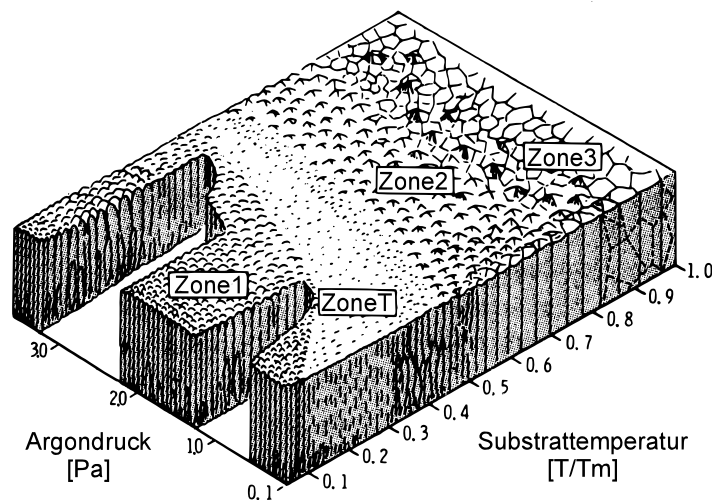


Abbildung 2.17.: Schematische Darstellung der Oberflächenstruktur in Abhängigkeit von Argondruck und Temperatur bei gesputterten Metallschichten nach THORNTON [37].

## 2. Grundlagen und Voraussetzungen

**Zone1** Bei geringen Temperaturen  $T/T_m < 0,1$  ist die Oberflächenbeweglichkeit eingeschränkt. Man erhält einen lockeren Aufbau von spitz zulaufenden Kristalliten, deren Wachstum durch die gegenseitige Abschattung von einfallenden Teilchen bestimmt wird. Die Packungsdichte ist nur gering. Ein höherer Argonpartialdruck verringert die Mobilität und verstärkt damit diesen Effekt. Die optische Erscheinung der Schichtoberfläche ist matt grau.

**Zone2** Bedingt durch die gesteigerte Mobilität der Teilchen bei höherer Temperatur  $T/T_m 0,3 - 0,75$  beobachtet ein kolumnares Wachstum der Kristallite über die ganze Schichtdicke. Die Kristallite wachsen in lateraler Ausdehnung lückenlos zusammen und es entstehen Korngrenzen. Die Oberfläche wird durch die gewölbten kolumnaren Kristallite mit zunehmender Temperatur rau. Der Einfluss des Argondrucks auf das Kornwachstum nimmt bei höherer Temperatur durch verminderte Adsorption ab.

**Zone3** Bei sehr hohen Temperaturen  $T/T_m > 0,75$  erhält man eine relativ glatte Oberfläche aus rekristallisierten Körnern mit rillenförmigen Korngrenzen.

**ZoneT** Dies beschreibt eine Stufe zwischen Zone 1 und 2 bei einer Temperatur von  $T/T_m 0,1 - 0,3$ , die aus einem dichten, faserartigen Kristallitgemisch mit Korngrenzen besteht. Diese Schichten weisen eine glatte Oberfläche mit hohem Zusammenhalt in lateraler Ausdehnung auf.

Der durch Thornton untersuchte Zusammenhang zwischen Druck, Temperatur und Aufwuchsverhalten hat häufig auch für andere Dünnschichtprozesse Gültigkeit. So lassen sich, zumindest in Teilen, ähnliche Zusammenhänge für das Aufdampfen oder PECVD-Prozesse finden.

### 2.4.3. Chemische Verfahren CVD

Das CVD-Verfahren (Chemical Vapour Deposition) umfasst eine große Zahl von Beschichtungsprozessen in der Dünnschichttechnik und gehört zu den wichtigsten Technologien für den Aufbau funktionaler Schichten in der Photovoltaik. Mit Hilfe des CVD-Verfahrens werden epitaktisches Silizium, polykristallines Silizium,  $SiO_2$ ,  $Si_3N_4$ , Bor-/Phosphorglas oder Metalle auf einem Substrat aufgebracht. Zur Bildung des gewünschten Stoffes wird eine entsprechende chemische Redoxreaktion benötigt.

## Reaktionskinetik

Das Prinzip von CVD-Verfahren besteht darin, gasförmige Ausgangsprodukte an das zu beschichtende Substrat zu führen, an der Oberfläche zur Reaktion zu bringen und die unerwünschten Nebenprodukte in der Gasphase abzuführen. Im Einzelnen wird dieser Prozess in folgende Schritte unterteilt [38]:

1. Transport der reaktiven Spezies vom Hauptgasstrom in die Abscheidungszone.
2. Mögliche Gasphasenreaktionen, bei denen schwer flüchtige Zwischenprodukte und Nebenprodukte entstehen.
3. Transport der Spezies zur Substratoberfläche oder Phasengrenze.
4. Adsorption eines oder mehrerer Reaktanden und möglicherweise nicht-reaktiver Spezies.
5. Oberflächendiffusion von Reaktanden. Ein Desorbieren von Zwischenprodukten ist möglich.
6. Chemische Oberflächenreaktion zwischen adsorbierten Spezies oder zwischen adsorbierten und gasförmigen Spezies.
7. Desorption von Reaktionsnebenprodukten.
8. Transport der Produkte zum Hauptgasstrom und Abtransport.

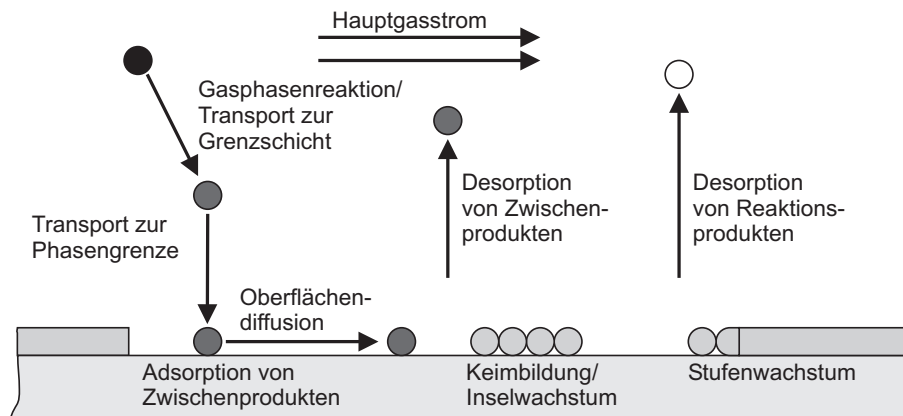


Abbildung 2.18.: Einzelschritte des prinzipiellen Ablaufs einer Gasphasenabscheidung nach [38].

Die einzelnen Schritte sind Bestandteil der sogenannten Grenzschichttheorie, bei der vereinfachend davon ausgegangen wird, dass in einer Grenzschicht der Dicke  $\delta$  die Gasflussgeschwindigkeit Null ist und ein Massentransport ausschließlich durch Diffusion erfolgt. Voraussetzung hierfür ist eine laminare Strömung des Gases über die Substratoberfläche, was bei den

## 2. Grundlagen und Voraussetzungen

CVD-Prozessen der Fall ist. Der sich aus der Diffusion ergebende Teilchenstrom  $S_d$  über die Grenzschicht der Länge  $\delta$  hängt von der Temperatur  $T$ , vom Partialdruck der Edukte an der Oberfläche  $p_s$  und im Gasvolumen  $p_b$ , sowie vom Diffusionskoeffizienten  $D$  ab.

$$S_d = \frac{D}{kT} \cdot \frac{p_b - p_s}{\delta} D = D_0 \cdot \frac{T^m}{p} \quad \text{mit } m= 1,5-2, D_0 = 0,1-1 \text{ cm}^2/\text{s} \quad (2.29)$$

Der Diffusionskoeffizient hängt von der Diffusionskonstante  $D_0$ , der Temperatur  $T$  und dem Totaldruck  $p$  ab. Auf der anderen Seite erfordert die an der Substratoberfläche ablaufende chemische Reaktion eine Teilchenstromdichte  $S_s$ , die sich aus der Reaktionsgeschwindigkeit  $k_s$  und dem Partialdruck  $p_s$  bestimmt.

$$S_s = k_s \cdot p_s \quad (2.30)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt sich aus der **ARRHENIUS**-Gleichung zu:

$$k_s = k_{s0} e^{-\frac{\delta E}{kT_s}}, \quad (2.31)$$

wobei  $T_s$  die Temperatur der Substratoberfläche,  $\delta E$  die Aktivierungsenergie der Oberflächenreaktion und  $k_{s0}$  eine stoffspezifische Konstante ist. Setzt man  $S_d$  und  $S_s$  ins Verhältnis, so ergibt sich:

$$\frac{S_s}{S_d} = \frac{p_s}{p_b - p_s} \cdot \frac{k_s}{D} \cdot k \cdot T \cdot \delta = \frac{p_s}{p_b - p_s} \cdot N_{CVD}. \quad (2.32)$$

Der zusammengesetzte Faktor  $N_{CVD}$  liefert eine von Temperatur, Materialien und Reaktorgeometrie abhängige Größe, die direkte Auswirkung auf das Schichtwachstum hat. Man unterscheidet die Fälle:

**Reaktionsbestimmt** Bei  $N_{CVD} \ll 1$  und  $p_s \approx p_b$  ist die Reaktionsgeschwindigkeit an der Oberfläche im Verhältnis zur angebotenen Spezies gering. Dies ist der Fall, wenn der Diffusionskoeffizient groß ist oder der Druck gering, wie z.B. bei dem LPCVD-Verfahren. Die Aufwachsrate ist exponentiell von der Temperatur abhängig und nimmt gemäß der **ARRHENIUS**-Gleichung (2.31) mit höherer Temperatur stark zu. Man erhält amorphe bis polykristalline Schichten mit hoher Kantenbedeckung (konforme Schichtabscheidung nach Abbildung 2.19(a)).

**Diffusionsbestimmt** Bei  $N_{CVD} \gg 1$  und  $p_s \ll p_b$  ist die Reaktionsgeschwindigkeit, meist durch die Oberflächentemperatur im Vergleich zum Transport von Edukten und Produkten so hoch, dass die Diffusion die Geschwindigkeit der Reaktion bestimmt. Durch die vergleichsweise geringe Oberflächenbeweglichkeit entsteht ein Schichtprofil nach

2.19(b) mit geringer Konformität. Durch die hohen Temperaturen eignet sich das Verfahren für kristallines Schichtwachstum, z.B. APCVD<sup>1</sup> oder Epitaxie<sup>2</sup>.

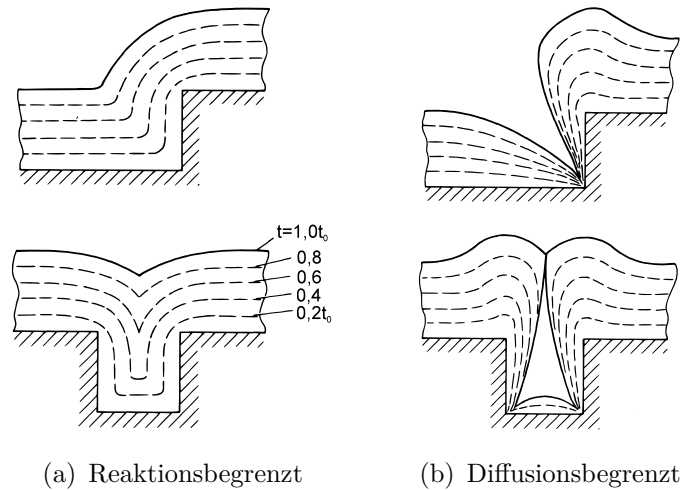


Abbildung 2.19.: Kantenbedeckung einer CVD-Beschichtung. Die gestrichelte Linie zeigt den abgestuften Verlauf der Beschichtung nach 20, 40, 60 und 80% der Beschichtungsdauer  $t_0$ .

Der Zusammenhang von Temperatur und Aufwachsrate ist in der Abbildung 2.20 an der CVD-Abscheidung von Silizium mit verschiedenen Edukten verdeutlicht. Der Bereich A kennzeichnet hierbei den reaktionsbestimmten und Bereich B den diffusionsbestimmten Bereich. Die hohe Kantenbedeckung und die weitestgehende Unabhängigkeit von der Reaktorgeometrie haben das reaktionsbegrenzte LPCVD-Verfahren zu einer weiten Verbreitung geführt. Durch die hohen Diffusionsgeschwindigkeiten werden Substrate auch im Abstand von wenigen Millimetern noch ausreichend beschichtet, dementsprechend ist der Durchsatz des Verfahrens auch bei lang andauernden Prozessen sehr hoch.

## Reaktionsenthalpie

Ob eine chemische Redoxreaktion an der Substratoberfläche überhaupt stattfindet, kann durch die Thermodynamik der Stoffsysteme beschrieben werden. Eine chemische Reaktion ist immer ein Gleichgewicht zwischen Edukten und Produkten, die in einem bestimmten Mengenverhältnis zueinander

<sup>1</sup>APCVD - Atmospheric Pressure Chemical Vapour Deposition

<sup>2</sup>Epitaxie - Gleichgerichtetes, kristallines Schichtwachstum

## 2. Grundlagen und Voraussetzungen

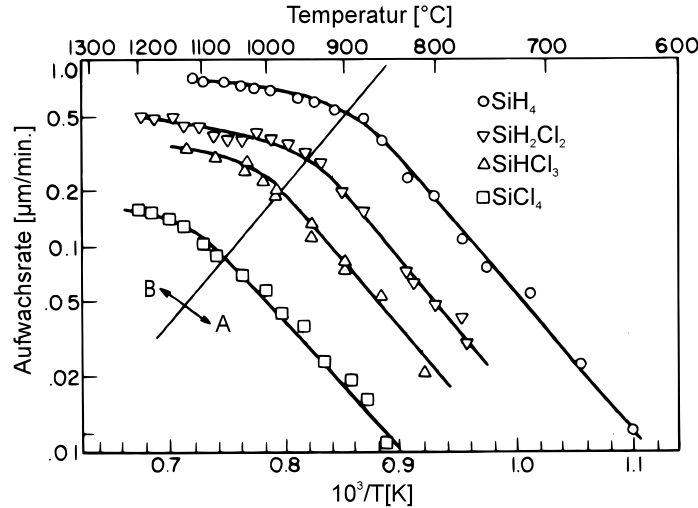


Abbildung 2.20.: Abhängigkeit der Aufwachsrate von der Temperatur anhand der CVD-Abscheidung von Silizium aus verschiedenen Edukten [39].

stehen, welches durch äußere Faktoren wie z.B. die Temperatur beeinflussbar ist. Die freie Bildungsenthalpie  $\delta_F G_m$  ist eine von der Temperatur  $T$  abhängige Größe, die für ein bestimmtes chemisches Potenzial steht. Die Bildungsenthalpie  $\delta G$  setzt sich im Allgemeinen aus der Enthalpie  $\delta H$  und der Entropie  $\delta S$  zusammen:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S. \quad (2.33)$$

Sowohl die Edukte als auch die Produkte einer chemischen Reaktion besitzen ein chemisches Potenzial. Subtrahiert man diese gemäß Gleichung 2.34 voneinander, so erhält man die freie Reaktionsenthalpie der chemischen Reaktion  $\delta_R G_m$ .

$$\Delta_R G_m = \sum \Delta_F G_m(\text{Produkte}) - \sum \Delta_F G_m(\text{Edukte}) \quad (2.34)$$

Ist der Betrag von  $\delta_R G_m$  negativ, nennt man die Reaktion exergonisch. Die Reaktion läuft in Richtung der Produkte ab. Bei positivem Betrag nennt man die Reaktion endergonisch, sie läuft in Richtung der Edukte ab. Obwohl die freie Reaktionsenthalpie für einen Ablauf in Richtung der Produkte spricht, ist es dennoch möglich, dass die Reaktion nicht selbstständig abläuft. In dem Fall ist ein zusätzlicher Energieeintrag nach Abbildung 2.21 erforderlich, um die Reaktion  $A \rightarrow B$  zu aktivieren. Bei einem CVD-Prozess wird in der Regel eine chemische Reaktion gewählt, die bei Raumtemperatur

und dem vorhandenen Druck nicht ablaufen würde. Dies hat den Vorteil, dass die Edukte an das Substrat geführt werden können, ohne auf dem Weg miteinander zu reagieren. Erst in Substratnähe ist die freie Reaktionsenthalpie negativ und eine Reaktion in Richtung der Produkte erfolgt.

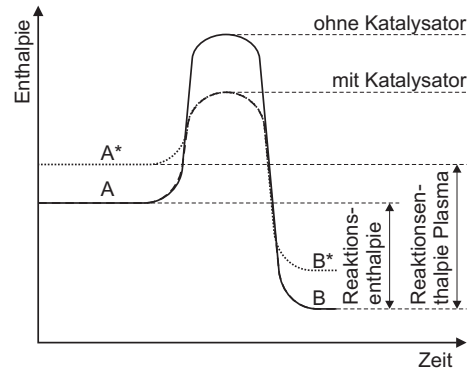


Abbildung 2.21.: Aktivierungsenergie einer chemischen Reaktion. Reduktion dieser durch Katalysatoren.

### Plasmaunterstützte Abscheidung

Viele CVD-Reaktionen benötigen verhältnismäßig hohe Temperaturen, damit sie ablaufen können oder damit die hohe Aktivierungsenergie aufgebracht werden kann. Die Anregung einer chemischen Reaktion durch ein Plasma verändert die Vorgänge der klassischen Thermodynamik erheblich. Der durch das Plasma eingebrachte Energieeintrag ist oftmals nur gering, jedoch entstehen hochenergetische Teilchen und Zwischenprodukte, die nach Abbildung 2.21 sowohl die Aktivierungsenergie  $A^* \rightarrow B^*$  verringern, als auch die freiwerdende Reaktionsenthalpie für  $A^* \rightarrow B$  vergrößern [38]. Verwendet wird typischerweise die Glimmentladung, also ein nichtthermisches Plasma, bei dem die Elektronenenergie in der Größenordnung einiger Elektronenvolt liegt und damit in der Lage ist, chemische Reaktionen in der Gasphase zu aktivieren. Hochenergetische Ionen, wie sie bei thermischen Plasmen vorkommen, würden aufgrund ihrer hohen Masse einen thermischen Zerfall der Reaktionsprodukte verursachen [31]. PECVD-Prozesse werden durch eine Vielzahl von parallel ablaufenden Oberflächen- und Gasphasenreaktionen bestimmt [40]. In niedrigen Energiebereichen von etwa 1-5 eV spielt die Dissoziation zu Radikalen, also ungeladenen aber hochreaktiven Teilchen, eine wichtige Rolle für das Schichtwachstum. So entsteht beim dissoziativen Anhängen



## 2. Grundlagen und Voraussetzungen

ein Radikal  $A\cdot$ , welches an der Oberfläche des Substrates unmittelbar zum Schichtwachstum beiträgt. Die Untersuchung von Vorgängen an der plasmaunterstützten Abscheidung von amorphem Silizium durch KUSHNER [41] führte auf einen allgemein gültigen Ausdruck für die Produktionsrate von Radikalen  $R$  in einem Plasma:

$$R = n_e \cdot k_e \cdot N, \quad (2.36)$$

wobei  $k_e$  die Elektronenauffretrate,  $n_e$  die Elektronendichte und  $N$  die Reaktandendichte ist. Die Elektronenauffretrate ist in Elektrodennähe am höchsten, die Elektronendichte erreicht jedoch ihr Maximum im Zentrum der Glimmentladung. In der Regel folgt daraus eine erhöhte Produktionsrate  $R$  zum Plasmazentrum hin. Vom Ort der Entstehung der reaktiven Spezies ist eine Diffusion in Richtung Substrat erforderlich, wobei die Entstehungsrate größer als die Reaktionsrate auf dem Substrat sein kann. Diese Diskrepanz drückt sich im Überlebensverhältnis  $\beta$  aus:

$$\beta = \frac{s \cdot D}{L^2 \sum i k_i N_i}. \quad (2.37)$$

Hierbei ist  $D$  der Diffusionskoeffizient,  $L$  die Diffusionslänge,  $s$  der Anlagerungskoeffizient und  $k_i$  die Reaktionsrate für die einzelnen Reaktionen  $i$  mit der Reaktandendichte  $N_i$ . Es ist somit ein Verhältnis aus der Teilchenrate, die an die Oberfläche diffundiert und adsorbiert wird, und der Teilchenrate, die in der Gasphase reagiert. Somit gilt für  $\beta \gg 1$ , dass die Spezies die Oberfläche erreichen und die Oberflächenreaktionsgeschwindigkeit die Aufwachsrate bestimmt. Bei  $\beta \ll 1$  bestimmt die Diffusion die Reaktionsrate, man erhält vermehrt Gasphasenreaktionen und ein höheres Partikelauftreten. Abbildung 2.22 verdeutlicht den Zusammenhang von Produktionsrate und Diffusion, insbesondere den Einfluss der Plasmazone, die durch die Reaktorgeometrie  $d$ , Druck  $p$  und Anregungsform vorgegeben wird. Dies zeigt eine starke Analogie zu den Aufwachsvorgängen des thermischen CVD-Verfahrens nach Gleichung 2.32 im Kapitel 2.4.3. Dementsprechend können die Vorgänge durch eine Kombination von Temperatur und Plasmaleistung auch stark gegenseitig beeinflusst werden.

## 2.5. Grundlagen der Kristallisation

Wie bei den meisten Zellen, die auf Siliziumtechnologie basieren, handelt es sich um ein Vertikalbauelement. Daraus ergibt sich, dass für einen direkten

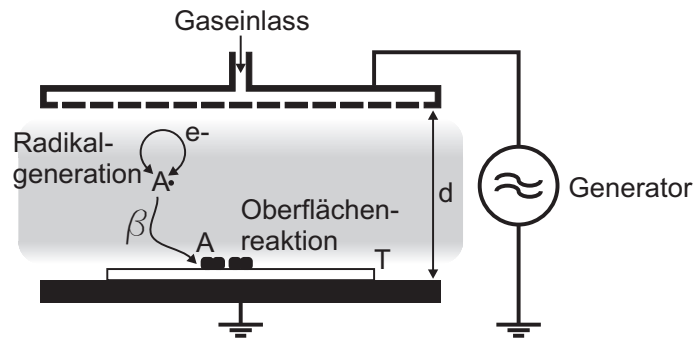


Abbildung 2.22.: Prinzipieller Aufbau einer PECVD Anlage als Parallelplattenreaktor. Anregung von Reaktanden  $A\cdot$  mit dem Überlebensverhältnis  $\beta$  und der Oberflächenreaktion zu  $A$ .

Strompfad die Korngröße der kristallisierten Schicht in etwa der Schichtdicke entsprechen sollte. Anderenfalls wäre der Reihenwiderstand der Zelle sehr hoch, und es würde eine vollflächige Grenzfläche entstehen, an der Rekombinationen der Ladungsträger stattfinden. Voraussetzung für ein großes Kornwachstum ist eine Ausrichtung der Gefügestruktur, möglichst aus der Schmelze. Beim Zonenziehen wird durch den Bewegungsablauf in Verbindung mit einem Impfkristall eine Vorzugsorientierung vorgegeben, an der sich folgende Kristallatome in gleicher Orientierung aus der Schmelze heraus anlagern. Damit es nicht zu einem Abriss des Prozesses kommt, ist ein gleichbleibender Temperaturgradient an der Rückseite der Schmelzzone von großer Wichtigkeit. Setzt man Substrate ein, die einen höheren Schmelzpunkt als das zu kristallisierende Silizium besitzen, so wie SiC oder Keramiken [23, 15], so kann eine langsame, kontinuierliche Erwärmung des Gesamtsystems mit geringer Leistungsdichte erfolgen. Dementsprechend gleichmäßig und gering sind die Temperaturgradienten, wie es z.B. bei dem Zonenschmelzen mit einer Halogenlampe der Fall ist [24]. Je geringer der Schmelzpunkt des Substratmaterials im Vergleich zum Absorbermaterial ist, desto höher muss der Temperaturgradient und damit die Leistungsdichte sein, um eine Schädigung des Substrates zu verhindern. Im Bereich der verwendeten Schichtdicke stellen Laser oder Elektronenstrahlquellen eine ausreichende Leistungsdichte zur Verfügung.

Eine Elektronenstrahlquelle eignet sich insofern, da die Absorption der Elektronenenergie sehr hoch ist. Nur etwa 1,6% der eingestrahnten Energie wird reflektiert [42]. Für die Eindringtiefe  $R$  von Elektronen in Abhängigkeit ihrer Energie  $E_0$  und der Materialdichte  $\rho$  des Targets existieren in der Literatur mehrere empirisch ermittelte Zusammenhänge, die in ähnlicher Größenord-

## 2. Grundlagen und Voraussetzungen

nung liegen. Nach dem in [43] angegebenen Zusammenhang folgt für  $R$ :

$$R[nm] = 90 \cdot \rho^{-0,8} [gcm^{-3}] E_0^{1,3} [keV] \text{ für } E_0 \leq 10keV \quad (2.38)$$

$$R[nm] = 45 \cdot \rho^{-0,9} [gcm^{-3}] E_0^{1,7} [keV] \text{ für } E_0 > 10keV \quad (2.39)$$

Demnach beträgt die Eindringtiefe in Silizium ( $\rho = 2,33g/cm^3$ ) bei einer Beschleunigungsspannung von 10 kV etwa  $1 \mu m$ . Bei einer typischen Absorberdicke von  $7 \mu m$  liegt der Hauptenergieeintrag damit knapp unterhalb der Oberfläche. Ein direkter Energieeintrag in das Substrat erfolgt nicht. Die Ausbreitung der Wärme innerhalb des Materials kann durch Diffusion beschrieben werden. Bei einer Linienquelle kann die Betrachtung der Wärmeausbreitung auf ein zweidimensionales Modell reduziert werden. Erfolgt der Wärmeeintrag an einem Ort  $x = 0$ , so beträgt der mittlere Laufweg der Wärme front

$$x_m = 2 \sqrt{\frac{\lambda}{\rho c_p} t} \quad (2.40)$$

Die Ausbreitungsgeschwindigkeit in einem Abstand  $x_m$  ergibt sich aus der Ableitung zu

$$\dot{x}_m = \frac{2}{x_m} \cdot \frac{\lambda}{\rho c_p} \quad (2.41)$$

wobei  $\frac{\lambda}{\rho c_p}$  die Temperaturleitfähigkeit des Substratmaterials beschreibt. Für konstante  $x_m$  ist die Ausbreitungsgeschwindigkeit somit nur noch von den Materialparametern abhängig. Bewegt sich die Linienquelle mit einer Geschwindigkeit  $v_x \geq \dot{x}_m$  über das Material, so findet kein Wärmetransport entgegen der Zugrichtung statt. Die zum Schmelzen des Materials erforderliche Energiemenge hängt in dem Fall nur von den Verlusten in unmittelbarer Nähe der Schmelzzone ab. Die in vertikale Richtung abgegebene Wärme ist empfindlich abhängig von dem eingesetzten Substratmaterial. Bei thermisch hoch leitfähigen Materialien wie SiC oder Graphit ist auch bei hohen Ziehgeschwindigkeiten  $v_x$  ein Wärmeverlust in vertikaler Richtung nicht zu vermeiden. Bei thermisch isolierenden Materialien wie SiO<sub>2</sub> oder Glas hängt die im Absorber deponierte Energiemenge von der Ziehgeschwindigkeit ab. Im Umkehrschluss sinkt bei höherer Ziehgeschwindigkeit die im Substrat deponierte Energiemenge und damit die Substratbelastung. Eine Abschätzung der minimalen Energiemenge, die erforderlich ist, um Silizium über den Schmelzpunkt  $T_m$  zu erhitzen, wobei der Wärmeeintrag in das Substrat vernachlässigt wird, ergibt sich mit der Breite der Schmelzzone  $b$  und der

Absorberdicke  $d$  zu

$$E_{min} = db\rho_{Si} \{c_p(T_m - T_{Sub}) + \Delta h_m\} + \frac{b}{v_x} \sigma_B \epsilon (T_m^4 - T_{amb}^4) \quad (2.42)$$

Setzt man die Emissivität von flüssigem Silizium  $\epsilon = 0,25$ , so ergibt sich ein prinzipieller Zusammenhang zwischen  $E_{min}$  und  $v_x$ . Bei einer Siliziumdicke von  $d = 7\mu m$  und einer Schmelzzonenbreite von  $b = 0,7mm$  ergibt sich in dem typischen Bereich der Ziehgeschwindigkeit von  $v_x = 5 - 50mm/s$  eine minimal erforderliche Energiedichte von  $E_{min} \approx 300mJ/mm^2$ .

Im Rahmen einer FEM (Finite-Element-Methode) Simulation wurden die optimalen Prozessbedingungen für gegebenen Materialien und Apparativen vorraussetzungen bestimmt. Demnach liegt bei einer Strahlleistungsdichte von  $P = 20W/mm^2$  die optimale Zuggeschwindigkeit bei  $v_x \approx 40mm/s$ . Einzelheiten dazu liefert eine gesonderte Arbeit, weshalb hier nicht weiter darauf eingegangen wird [44].

## 2.6. Grundlagen der Siliziumdotierung

Eine Dotierung stellt die gezielte Verunreinigung von Kristallen dar, um die physikalischen und elektrischen Eigenschaften zu verändern. Bei Halbleitern wie Silizium wirkt sich dies je nach Art der Verunreinigung auf die elektrische Leitfähigkeit und die Bandstruktur aus. Erst durch eine geeignete Dotierung ist die Realisierung eines p-n-Übergangs möglich. So erzeugt z.B. eine Verunreinigung aus fünfwertigem Phosphor in einem vierwertigen Siliziumkristall im Vergleich zu einem undotierten Kristall eine höhere Elektronendichte. Verunreinigungen können einen regulären Platz im Gitter einnehmen („substitutioneller Einbau“) oder einen Zwischengitterplatz („interstitutioneller Einbau“). Die Auswirkung der verschiedenen Verunreinigungen auf die Bandstruktur von Silizium sind durch Abbildung B.1 im Anhang wiedergegeben. Als Dotierverfahren kommen im Wesentlichen das Legieren, die Diffusion und die Ionenimplantation zum Einsatz. Die Ionenimplantation kommt aufgrund des erheblichen technologischen Aufwands für die Fotovoltaik kaum in Frage, ist aber für die Mikroelektronik von großer Bedeutung [20].

### 2.6.1. Legierungstechnik

Die Legierungstechnik ist die geschichtlich älteste Form der Dotierung und spielt in der Halbleiterfertigung mittlerweile nur noch eine untergeordnete

## 2. Grundlagen und Voraussetzungen

Rolle. Das Prinzip beruht auf der kontinuierlichen Auflösung von Halbleitermaterial in Metallen, die bis zu einer stoffspezifischen Löslichkeitsgrenze gelöst werden können. In Abbildung B.2 im Anhang sind die Löslichkeitsgrenzen einzelner Stoffe in Silizium in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt.

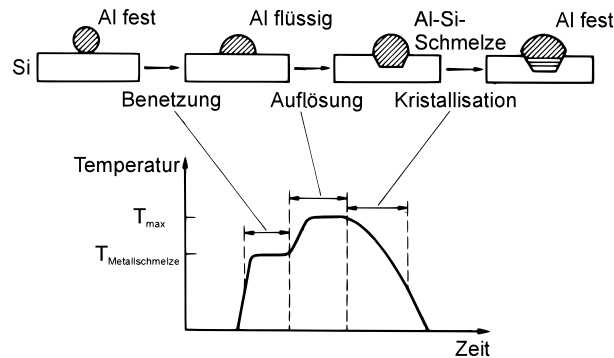


Abbildung 2.23.: Einzelne Phasen des Dotierens durch Legieren.

Das Verfahren gliedert sich in drei Einzelschritte:

1. Benetzungsvorgang: Das System Halbleiter-Metall wird geheizt, bis das Metall die Oberfläche benetzt. Eventuell störende Oxide werden in reduzierender Umgebung beseitigt.
2. Auflösung des Halbleiters: Bei Steigerung der Temperatur über die Schmelztemperatur der Legierung wird der Kristall angelöst, bis das maximale Legierungsgleichgewicht erreicht ist.
3. Kristallisation: Beim Abkühlen des Systems erstarrt die Legierung in der durch die maximale Temperatur eingestellten Zusammensetzung.

Der Übergang von legiertem und nichtlegiertem Halbleiter stellt den eigentlichen p-n-Übergang dar, wobei ein scharfes Dotierprofil, also die homogene Tiefe der Dotierung, in vielen Fällen nur schwer beherrschbar ist.

### 2.6.2. Diffusion

#### Diffusionskonstante

Grundlage für viele Dotierprozesse in der Halbleitertechnik ist der Mechanismus der Diffusion. Die Geschwindigkeit, mit der sich ein Fremdstoff in einem Kristall bewegen kann, hängt physikalisch von der Art der Diffusion ab. Man unterscheidet drei Fälle [8].

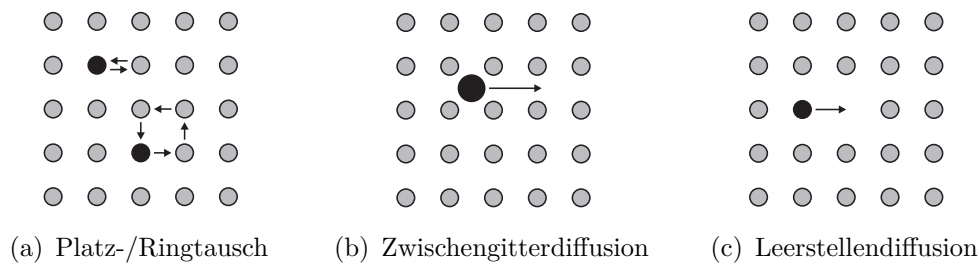


Abbildung 2.24.: Mechanismen der Bewegung von Atomen in einem Kristall.

**Platz-/Ringtausch** Ein Diffusionsmechanismus, der eine hohe Aktivierungsenergie erfordert, keine praktische Bedeutung für Silizium [20].

**Zwischengitterdiffusion** Charakteristisch für schnell diffundierende Stoffe. In Silizium sind dies vor allem Metalle, wie beispielsweise Kupfer, die sich bei Abkühlung auf die Gitterplätze einlagern.

**Leerstellendiffusion** Erfordert eine höhere Aktivierungsenergie als die Zwischengitterdiffusion. Charakteristisch für Dotierstoffe wie Bor und Phosphor, die auch während der Dotierung elektrisch aktiv sind.

Die spezifische Geschwindigkeit mit der sich ein Stoff, unabhängig vom Mechanismus, in einem Gitter fortbewegt, wird durch den Diffusionskoeffizienten  $D$  erfasst, der nach Gleichung 2.43 exponentiell von der Temperatur  $T$  abhängt:

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{\delta E}{kT}}. \quad (2.43)$$

Die Aktivierungsenergie  $\delta E$  ist wie die Diffusionskonstante  $D_0$  stoffspezifisch. Im Allgemeinen ist der Diffusionskoeffizient eine tensorielle Größe, somit ist es möglich, dass Stoffe bevorzugt entlang einer bestimmten Orientierung diffundieren. Im kubischen Siliziumgitter ist  $D$  jedoch eine ungerichtete Größe. Eine Auswahl an Diffusionskoeffizienten für Fremdatome in Silizium zeigt die Abbildung B.3 im Anhang.

### Diffusionsgesetze

Die Diffusion beschreibt das Bestreben von Stoffen, Konzentrationsunterschiede eines Systems auszugleichen. Der Teilchenfluss  $J$ , der sich daraus ergibt, wird durch das 1. Ficksche Gesetz beschrieben:

$$\vec{J} = -D\nabla N \quad , \text{ im eindimensionalen Fall } \quad J = -D \cdot \frac{dN}{dx}. \quad (2.44)$$

## 2. Grundlagen und Voraussetzungen

Hierbei ist  $D$  der Diffusionskoeffizient und  $dN/dx$  der Konzentrationsgradient. Geht man davon aus, dass keine diffundierenden Teilchen vernichtet oder generiert werden, so muss die Änderung der Konzentration  $\delta N/\delta t$  in einem Volumenelement gleich der Änderung des Volumenflusses  $\delta J/\delta x$  durch dieses Element sein. Dies führt auf das 2. Ficksche Gesetz:

$$\frac{\delta N}{\delta t} = -\nabla \vec{J} \quad , \text{ im eindimensionalen Fall } \quad \frac{\delta N}{\delta t} = -\frac{\delta J}{\delta x}. \quad (2.45)$$

Ersetzt man  $J$  in Gleichung 2.45 durch Gleichung 2.44, so ergibt sich daraus die Ausgangsgleichung für Diffusionsprofile im eindimensionalen Fall zu:

$$\frac{\delta N}{\delta t} = D \cdot \frac{\delta^2 N}{\delta x^2}. \quad (2.46)$$

### Diffusionsprofile

Die Ausgangsgleichung 2.46 für Diffusionsprofile stellt ein Rand-/Anfangswertproblem dar. Je nach Randbedingung erhält man folgende Lösungen:

**Unendliche Quelle** Dotiert man einen Kristall aus einer Quelle, die zu jedem Zeitpunkt der Dotierphase eine konstante Ausgangskonzentration besitzt,  $N(x=0; t > 0) = N_0$ , so ergibt sich die Lösung:

$$N(x, t) = N_0 \cdot \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}. \quad (2.47)$$

Hierbei ist  $\operatorname{erfc}$  die komplementäre Fehlerfunktion, für die im Anhang B.4 eine Lösung für die relevanten Bereiche dargestellt ist. Das sich ergebende Profil zeigt Abbildung 2.25(a).

**Endliche Quelle** Nimmt die Teilchenzahl  $Q$  im betrachteten Zeitraum kontinuierlich ab, so spricht man von einer begrenzten oder endlichen Quelle. Die exakte Lösung der Teilchenverteilung wird durch die  $\sigma$ -Funktion beschrieben.

$$N(x, t) = \frac{Q}{\sqrt{\pi Dt}} \cdot \exp \left[ -\left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right)^2 \right]. \quad (2.48)$$

Die Gleichung enthält die sogenannte Belegung  $Q$ , die der Dotierstoffmenge der Quelle entspricht. Wird aus einem Volumen mit der Höhe  $h$  dotiert, bei dem der Dotierstoff homogen verteilt ist, so ergibt sich  $Q = N_0 \cdot h$ . Das Diffusionsprofil ist durch Abbildung 2.25(b) gegeben.

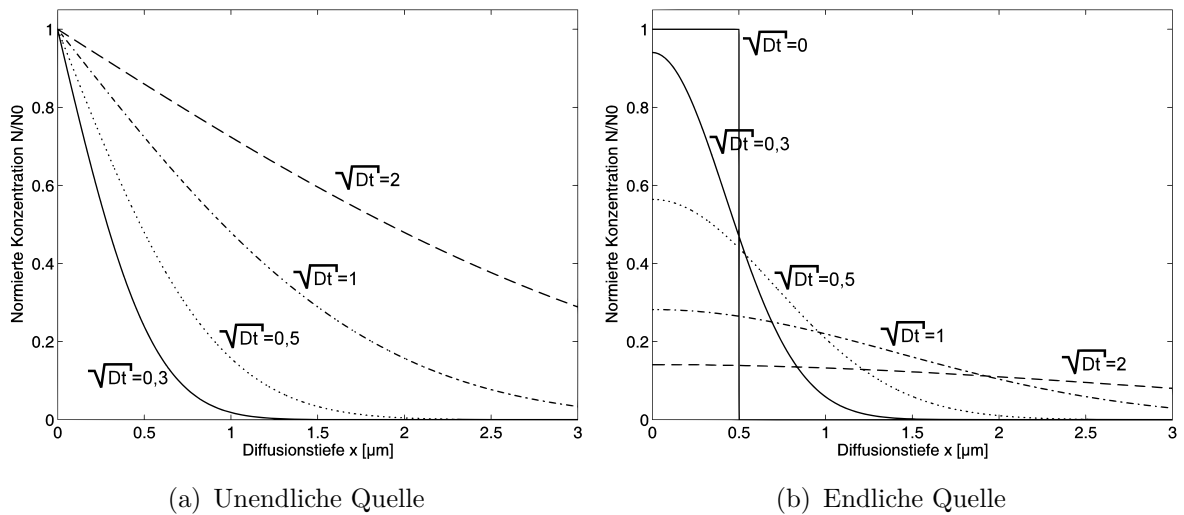


Abbildung 2.25.: Diffusionsprofile in Abhängigkeit vom Diffusionsparameter  $\sqrt{Dt}$ .

Die Dotierung durch Diffusion stellt ein Standardverfahren für die Erzeugung von p-n-Übergängen in der Fotovoltaik dar. Eine weit verbreitete Dotierung mit einer unendlichen Quelle ist die Dotierung aus der Gasphase mit Phosphin  $PH_3$  oder Diboran  $B_2H_2$ . Die für die kristallisierte Solarzelle verwendeten SOG-Dotierfilme stellen in dem betrachteten Zeitraum ebenfalls eine unendliche Quelle dar, da die Dotierstoffkonzentration nur marginal abnimmt.

## Diffusion von Verunreinigungen

Im Gegensatz zu der Dotierstoffdiffusion ist die Diffusion von Verunreinigungen in der Regel unerwünscht. Die bereits erwähnten Grafiken im Anhang B.1, B.2 und B.3 geben eine detaillierte Übersicht über die zu erwartende maximale Konzentration, die Auswirkungen und die Geschwindigkeit von Verunreinigungen im Siliziumkristall. Bei dem Einsatz von Fremdsubstraten ist es häufig erforderlich, eine Diffusionsbarriere einzusetzen, die Verunreinigungen vom aktiven Material fern hält. Hierfür macht man sich zunutze, dass der Diffusionskoeffizient der unerwünschten Verunreinigungen in der Diffusionsbarriere, im Vergleich zu dem in Silizium, gering ist. Materialien für die Diffusionsbarriere einer elektronenstrahlkristallisierten Silizium-Solarzelle auf Glas und ihre Charakterisierung finden sich in [45].

### 2.6.3. Dotierung von Einkristallen

Die Dotierung von Silizium-Einkristallen stellt eine Standarddisziplin in der Halbleitertechnologie dar und wird in der Fotovoltaik überwiegend thermisch aus der Gasphase vorgenommen. Durch das gezielte Einbringen von Fremdatomen wird die elektrische Leitfähigkeit des Kristalls stark verändert. Der spezifische elektrische Widerstand  $\rho$  wird durch die Ladungsträgerdichte von Elektronen  $n$  und Löchern  $p$  sowie deren Beweglichkeit  $\mu_n$  bzw.  $\mu_p$  bestimmt:

$$\rho = \frac{1}{q(\mu_n n + \mu_p p)}. \quad (2.49)$$

Der mit dem Vierspitzenmessverfahren ermittelte spezifische elektrische Widerstand in Abhängigkeit der Verunreinigungskonzentration von Bor und Phosphor ist durch Abbildung 2.26 gegeben.

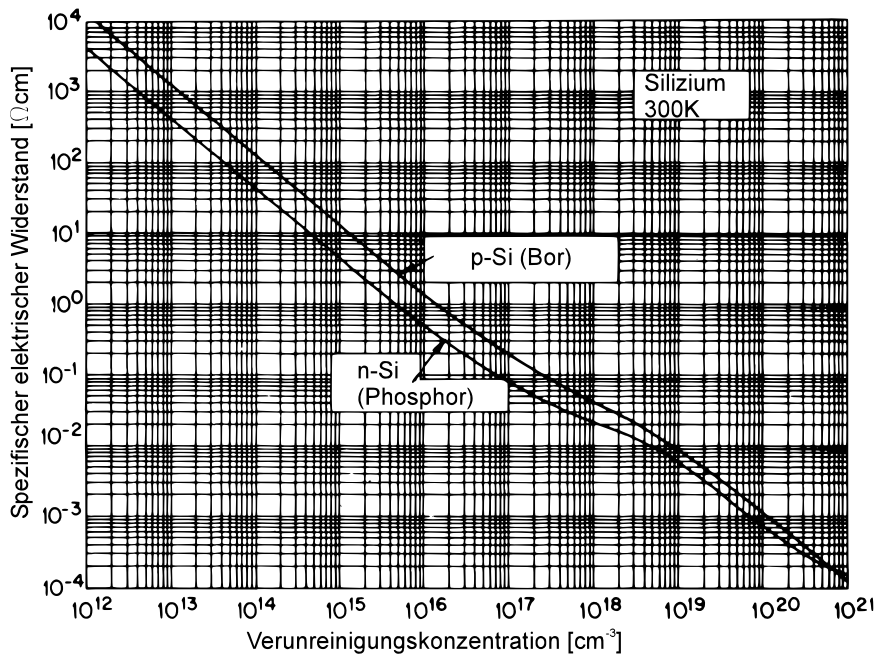


Abbildung 2.26.: Widerstand gegen Dotierstoffkonzentration von B und P im Silizium-Einkristallwafer bei 300K [10].

### 2.6.4. Dotierung von amorphen und mikrokristallinen Schichten

Die Dotiermechanismen in mikrokristallinem oder amorphem Silizium sind deutlich komplexer als bei einkristallinem Material und damit generell kaum

vorhersagbar. Die Dotierung von amorphem Silizium, das die Eigenschaften eines direkten Halbleiters besitzt (siehe Kapitel 2.3), ist generell in ähnlichem Maße möglich wie bei einkristallinem Material, jedoch weichen bei gleicher elektrischer Leitfähigkeit die Dotierstoffmengen erheblich voneinander ab [46]. Durch die vielen offenen Bindungen in amorphem Silizium besitzt dieses auch ohne Dotierung eine n-Leitfähigkeit. Wird mit Bor p dotiert, so nimmt die Leitfähigkeit zunächst ab, da die Elektronenleitfähigkeit kompensiert wird [47]. Abbildung 2.27 zeigt die resultierende Schichtleitfähigkeit und das Fermi-niveau von amorphem Silizium in Abhängigkeit der Dotierstoffzugabe von Bor und Phosphor während der PECVD-Abscheidung. Die Bindung von Dotierstoffen ist im Gegensatz zu kristallinem Materi-

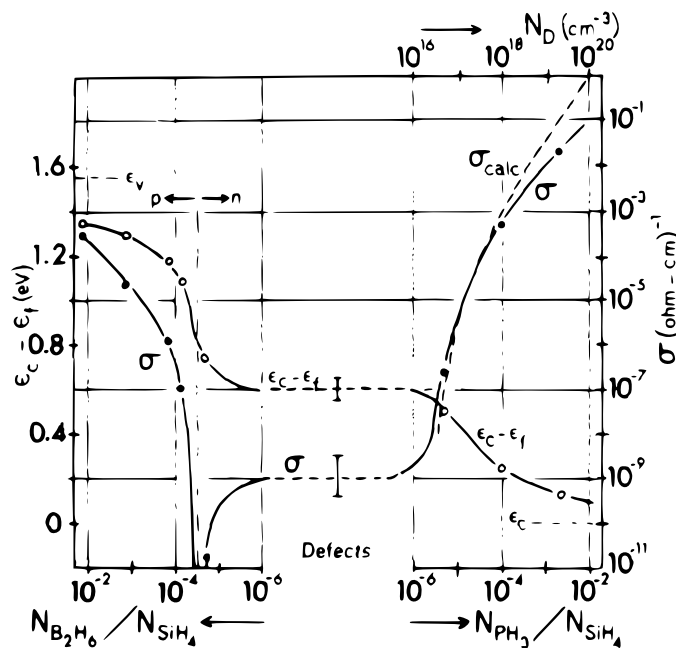


Abbildung 2.27.: Leitfähigkeit und Fermi-niveau gegen Dotierstoff zu Silan Verhältnis während der PECVD Abscheidung [46].

al nicht durch die Gitterplätze festgelegt, sondern erfolgt zufällig. Es ist möglich, dass der Dotierstoff nicht elektrisch aktiv ist oder, insbesondere bei der Phosphordotierung [4], nicht vierwertig gebunden wird. Die Dotierung von mikrokristallinem Silizium stellt eine Mischform aus Dotiermechanismen von amorphem und kristallinem Silizium dar und ist aus diesem Grund nicht verallgemeinerbar. Generell kann man feststellen, dass für mikrokristallines Silizium eine höhere Dotierstoffkonzentration erforderlich ist als bei kristallinem Material, um eine äquivalente elektrische Leitfähigkeit zu erhalten. Bei zunehmender Kristallitgröße erfolgt eine Dotierung desselben, entsprechend dem einkristallinen Material. Zu beachten ist die hohe

## *2. Grundlagen und Voraussetzungen*

Diffusionsgeschwindigkeit entlang von Korngrenzen, die für hoch dotierte Bereiche sorgt. Dies kann zu hoch leitfähigen Parallelshunts (siehe Kapitel 2.1) führen, die den Wirkungsgrad einer Solarzelle stark reduzieren.

# 3. Solarzellenkonzept

Im Rahmen diese Arbeit wurden im Wesentlichen zwei Konzepte verfolgt, die nachfolgend beschrieben werden. Die Gemeinsamkeit liegt in der Verwendung von Niedertemperaturglas als Substrat, das mit einer etwa  $1 \mu\text{m}$  dünnen temperaturbeständigen Schicht oder Schichtkombination versehen wird. Als Absorbermaterial kommt Silizium in Form einer Dünnschicht zum Einsatz, dass in einem Dickenbereich von  $5$  bis  $20 \mu\text{m}$  aufgebracht wird. Für die Kristallisation der in der Regel amorphen bis mikrokristallinen Siliziumschicht wird ein linienförmiger Elektronenstrahl verwendet, der aufgrund der gerichteten Ziehbewegung mit Leistungsdichten von etwa  $10 \text{ W}/\text{mm}^2$  eine signifikante Vergrößerung der Siliziumkörner ermöglicht. Der Emitter besteht aus einer etwa  $100 \text{ nm}$  dünnen amorphen Siliziumschicht, die in der Abteilung für solare Energiesysteme am Helmholtz Zentrum in Berlin Adlershof entwickelt wurde [48]. Die Dotierung des Emitters richtet sich nach der Absorberdotierung.

## 3.1. Frontseitenbeleuchtet

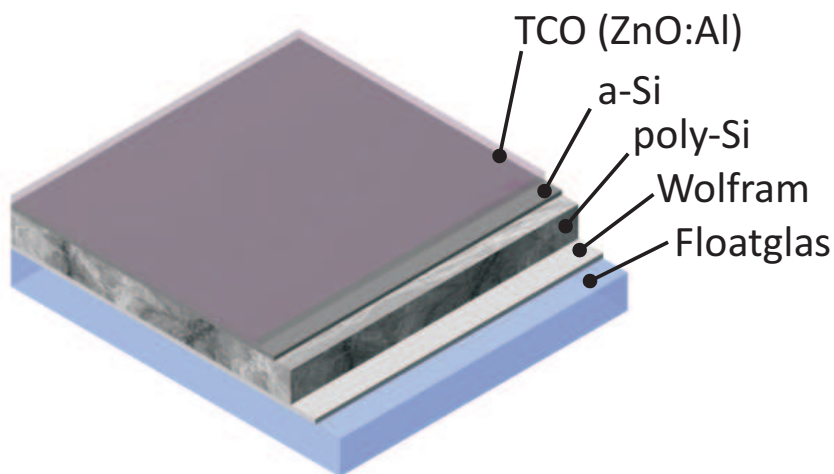


Abbildung 3.1.: Frontseitenbeleuchtetes Konzept

Wird die Zelle von der beschichteten Seite beleuchtet, so kann für die Rückseite eine optisch nicht transparente Kontaktschicht verwendet werden.

### 3. Solarzellenkonzept

Es ist von Vorteil, eine möglichst texturierte, diffus reflektierende Rückseite zu verwenden, die das Licht wie ein Lambertscher Strahler in den Absorber zurückstreut. In Kombination mit einer ebenfalls texturierten Deckschicht kann das Licht wirksam im Absorber gehalten werden (Light trapping) [15]. Als optisch reflektierende Kontaktschicht kommt eine etwa  $1\ \mu\text{m}$  dicke Wolframschicht zum Einsatz. Wolfram besitzt mit  $3422^\circ\text{C}$  einen Schmelzpunkt, der weit über dem von Silizium liegt und besitzt mit  $5,3\ \mu\Omega\text{cm}$  einen geringen elektrischen Widerstand, was die Verwendung als Kontaktschicht rechtfertigt. Darüber hinaus bietet Wolfram eine effektive Barriere vor Verunreinigungen, die durch Diffusion aus dem Glas in den Absorber gelangen. Eine Strukturierung der Oberfläche kann durch Ätzen oder mechanisches Aufrauen des Glases erreicht werden, die Struktur bleibt, durch die hohe Kantenbedeckung der Beschichtungen, bis zur Oberfläche erhalten. Die Frontkontaktierung erfolgt wahlweise durch eine Fingerstruktur aus Aluminium oder durch eine vollflächige Beschichtung aus einem transparent leitfähigem Oxid (TCO), wie z.B. aluminiumdotiertem Zinkoxid ( $\text{ZnO:Al}$ )

## 3.2. Rückseitenbeleuchtet

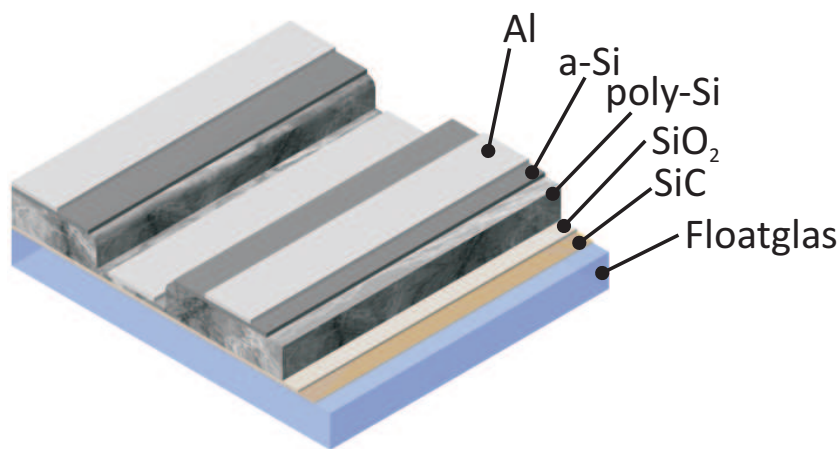


Abbildung 3.2.: Rückseitenbeleuchtetes Konzept

Im Gegensatz zum frontseitigen Konzept besteht keine Möglichkeit zum Einsatz von elektrisch leitfähigen Schichten für die Rückseite, da diese optisch transparent sein müssen. Die in Frage kommenden Materialien wie Zinkoxid oder ITO (Indium Zinn Oxid) besitzen eine nicht ausreichende thermische Stabilität bezüglich der Kristallisation. Aus diesen Gründen erfolgt bei diesem Konzept die Kontaktierung ausschließlich von der Oberseite. Diese Art der Kontaktierung wird, wie abgebildet, mit strukturierten Grä-

ben realisiert, aber auch eine mit lokalen Emittern versehene planare Anordnung ist möglich. Die bisherige Anwendung eines solchen Konzeptes findet sich überwiegend bei Konzentratorzellen [49, 11], aber auch mikrokristalline Zellen wurden schon auf ähnliche Weise kontaktiert [26]. Als Diffusionsbarriere und zum thermischen Schutz des Glases während der Kristallisation wird eine Materialkombination von Siliziumkarbid (SiC) und Siliziumdioxid (SiO<sub>2</sub>) eingesetzt. Siliziumkarbid besitzt mit einer Zersetzungstemperatur von 2830°C eine hohe Beständigkeit gegen die Siliziumschmelze (1412°C). Das Siliziumoxid wirkt benetzungsunterstützend bei der Kristallisation und verhindert damit eine Tropfenbildung. Sowohl Siliziumkarbid als auch Siliziumdioxid sind im Absorptionsspektrum von Silizium optisch transparent und werden mit einer Dicke von etwa 100nm verwendet. Die Kontaktierung des Absorbers und des Hetero-Emitters erfolgt durch eine strukturierte Metallage aus vorzugsweise Aluminium.



# 4. Materialwahl und Herstellungsverfahren

## 4.1. Substrate

Für ein Substrat, das in großen Stückzahlen und Flächen benötigt wird, gibt es zahlreiche Voraussetzungen, die dieses erfüllen muss. Es muss neben den physikalischen und technischen Eigenschaften in erster Linie ein hohes Kosteneinsparpotenzial besitzen und in hohen Stückzahlen verfügbar sein. Generell erfüllen Flachgläser schon heute diese Voraussetzungen, wobei die physikalischen Eigenschaften sehr unterschiedlich sein können.

Im Gegensatz zu den meisten anderen Feststoffen besitzt Glas keinen definierten Schmelzpunkt, vielmehr verändert sich die Viskosität mit der Temperatur kontinuierlich. Aus diesem Grund wurden für Gläser sogenannte Viskositätsfixpunkte eingeführt, anhand derer die Gläser verglichen werden können [50]. Tabelle 4.1 zeigt die wichtigsten Viskositätsfixpunkte.

Für den direkten Kontakt der etwa 1400°C heißen Siliziumschmelze ist nur Quarzglas geeignet, das sehr aufwändig und kostenintensiv bei Temperaturen um 1700°C verarbeitet werden muss. Silikatgläser nach Tabelle 4.2 besitzen eine deutlich geringere Erweichungstemperatur und sind daher einfacher zu verarbeiten. Die weite Verbreitung von Flachglas aus Silikatglas ist auf das Float- und das Fusion Draw-Verfahren zurückzuführen. Bei dem durch PILKINGTON eingeführtem Floatglasverfahren lässt man die Glasschmelze langsam auf einem flüssigen Zinnbad abkühlen und erhält durch die Oberflächenspannung eine sehr glatte, homogene Glasoberfläche, die nicht poliert werden muss, was die Kosten erheblich reduziert. Im Gegensatz zu Substraten aus Keramik oder Graphit bieten Floatglassubstrate direkt nach der Herstellung eine ausreichende Oberflächengüte für die Siliziumabscheidung und Kristallisation mittels Elektronenstrahl.

Das schnelle Aufheizen der Siliziumschicht im Kristallisationsprozess kann bei Floatgläsern zu dem Aufbau von Druckspannungen [51] führen, auf die das Glas je nach Viskosität mit Verformung oder Rissbildung reagiert. Bei zu schnellem Abkühlen bilden sich Zugspannungen aus, die zu einer Ablö-

#### 4. Materialwahl und Herstellungsverfahren

Tabelle 4.1.: Viskositätsfixpunkte von Gläsern

<b>Viskosität [Pa s]</b>	<b>Bezeichnung</b>
$10^{13,5}$	Untere Kühltemperatur 15-h-Entspannungspunkt Strain-Point
$10^{12}$	Obere Kühltemperatur 15-min-Entspannungspunkt Annealing-Point
$10^{6,6}$	LITTLETON-Temperatur Softening-Point
$10^4$	Fließtemperatur Flow-Point
$10^3$	Einsink-Temperatur Working-Point

sung der Schicht führen können. Der Ausdehnungskoeffizient sollte in weiten Temperaturbereichen dem von Silizium ähnlich sein, damit die Spannungen minimiert werden können. Die Diskrepanz zwischen Erweichungspunkt und Siliziumschmelztemperatur erlauben keine Kristallisationsprozesse mit Ziehgeschwindigkeiten unter 5 mm/s, wie sie auf Graphit oder Keramiken möglich sind. Zusammenfassend können folgende Punkte genannt werden, die ein Glassubstrat erfüllen muss:

- Kostengünstige Herstellung als Flachglas
- Hohe Oberflächengüte
- Temperaturfestigkeit
- Schockfestigkeit
- Angepasster Ausdehnungskoeffizient

In dieser Arbeit wurden Silikatgläser vom Typ AF45 und Borofloat33 der Fa. Schott, sowie 1737F und Eagle XG der Fa. Corning, auch aufgrund ihrer geringen Ausdehnungskoeffizienten, auf die Eignung als Substrat untersucht. Sämtliche Gläser werden als Flachglas produziert und benötigen

Tabelle 4.2.: Viskositätsfixpunkte von Silikatgläsern

<b>Glastyp</b>	$10^{13,5} Pa\cdot s$ bei T[°C]	$10^{12} Pa\cdot s$ bei T[°C]	$10^{6,6} Pa\cdot s$ bei T[°C]	$10^3 Pa\cdot s$ bei T[°C]
Alkali-Erdalkali-Silikatglas	520	550	730	1010
Borsilikatglas	540	585	800	925
Bleisilikatglas	460	495	670	925
Alumosilikatglas	665	715	940	1200

keine Nachbehandlung. Das derzeit kostengünstigste Substrat ist das Borfloat33, da es als Floatglas produziert werden kann. Die Corning-Gläser besitzen die höchste Temperaturbeständigkeit und bieten bei gleicher Dicke die höchste Formstabilität. Tabelle A.5 im Anhang gibt eine Übersicht der Materialeigenschaften der verwendeten Gläser.

## 4.2. Prozesse für die Zwischenschicht

Zum thermischen Schutz und aufgrund der Verunreinigungen im Glas ist der Einsatz mindestens einer Zwischenschicht unerlässlich. Die Anforderungen, die ein Zwischenschichtpaket erfüllen muss, hängen von dem jeweiligen Zellenkonzept ab und können dadurch unterschiedlich ausfallen.

**Diffusionsbarriere** Geringe Diffusionskonstante der Zwischenschicht für Stoffe, die eine tiefe Störstelle im Silizium darstellen oder eine hohe Löslichkeit besitzen.

**Temperaturfestigkeit** Hoher Schmelz- oder Erweichungspunkt, der über dem von flüssigem Silizium liegt (etwa 1400°C).

**Spannungsfreiheit** Möglichst angepasster thermischer Ausdehnungskoeffizient, um Spannungen und Rissbildung zu vermeiden.

**Optische Eigenschaften** Für das Rückseitenkonzept ist eine optische Transparenz im sichtbaren Spektralbereich erforderlich. Antireflexeigenschaften durch Strukturierung und Schichtdickenvariation sind wünschens-

## 4. Materialwahl und Herstellungsverfahren

wert. Das Frontseitenkonzept benötigt für ein „Light trapping“ eine reflektierende Schicht.

**Elektrische Eigenschaften** Für das Frontseitenkonzept ist ein geringer spezifischer elektrischer Widerstand erforderlich, da die Schicht als Rückseitenkontakt fungieren muss.

**Kosten und Verfügbarkeit** Der Aufwand und der Materialpreis muss auch für große Flächen so gering sein, dass eine Realisierung wirtschaftlich ist.

Zusammenfassend kann man feststellen, dass für das Frontseitenkonzept nur Metalle in Frage kommen, da anderenfalls die elektrische Leitfähigkeit nicht ausreichend ist. Für das Rückseitenkonzept kommen hingegen Metalle nicht in Frage, da sie nicht optisch transparent sind.

### 4.2.1. Wolfram

Das Metall Wolfram wird als Zwischenschicht für die frontseitenbeleuchtete Zelle eingesetzt. Es besitzt einen sehr hohen Schmelzpunkt von  $3410^{\circ}\text{C}$  und ist daher bei der Silizium Schmelztemperatur von  $1415^{\circ}\text{C}$  thermisch beständig. Bei niedrigen Temperaturen von  $20\text{-}300^{\circ}\text{C}$  ist der thermische Ausdehnungskoeffizient von Wolfram an das AF45-Glas angepasst, wobei bei höheren Temperaturen eine deutlich größere Ausdehnung des Glases anzunehmen ist. Ein Glassubstrat mit geringerem Ausdehnungskoeffizienten ist daher kein Ausschlusskriterium. Bezüglich der Diffusionsbarriereigenschaften konnte bereits in früheren Arbeiten gezeigt werden [45], dass bei Schichtdicken von  $1,2\mu\text{m}$  keine nennenswerten Verunreinigungen aus dem Glas in den Siliziumabsorber gelangen. Der elektrische Reihenwiderstand ist bei dieser Schichtdicke durch den niedrigen spezifischen Widerstand von Wolfram sehr gering, was den Einsatz als Rückseitenmetallisierung rechtfertigt. Die Herstellung von Wolframdünnschichten erfolgte mit dem PVD-Verfahren Sputtern und dem PECVD-Verfahren mit Wolframhexafluorid als Ausgangssubstanz, sie werden im Folgenden beschrieben.

#### PVD Wolfram und Wolframnitrid

Das Kathodenzerstäuben von Wolfram und Wolframnitrid erfolgte in einer Sputteranlage vom Typ Z550 des Herstellers Leybold Heraeus. Eine schematische Darstellung ist in Abbildung 4.1 wiedergegeben. Ein Pumpstand aus

Drehschiebervorpumpe und Turbomolekular-Hauptpumpe ist in der Lage, den aus Edelstahl gefertigten Rezipienten auf einen Druck  $<10^{-4}$  Pa zu evakuieren. Die Druckanzeige erfolgt über ein Pirani Vakuummeter für das Grob-/Feinvakuum und ein Penning Kaltkathoden-Ionisationsvakuummeter für das Hochvakuum.

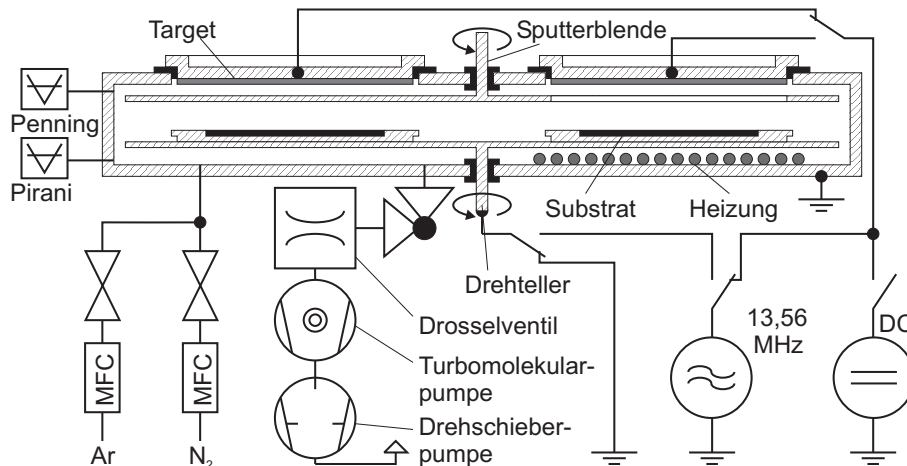


Abbildung 4.1.: Schematische Darstellung der Sputteranlage Z550.

Der gewünschte Arbeitsdruck wird über das Verhältnis von Saugleistung und Fluss der Sputtergase Argon und Stickstoff eingestellt. Beide Gase werden über Massendurchflussregler im ml-Bereich dosiert zugegeben und verfügen über eine Reinheit von mindestens 5.0 (99,9990%). Zur Plasmaerzeugung stehen ein 2 kW-Gleichspannungsgenerator und ein 3kW-Hochfrequenzsender mit der Industriefrequenz 13,56 MHz zur Verfügung, die zur Abscheidung kathodenseitig bzw. Ausgangsseitig mit dem Target verbunden sind. Bei dem HF-Generator besteht die Möglichkeit, den Wechselspannungsausgang auf den Substratteller zu legen, was entweder zum Rückätzen, also zur physikalischen Substratreinigung, oder als Substrat-Biaspotenzial beim DC-Sputtern verwendet werden kann. Der Substrathalter ist als Karussell ausgeführt und trägt bis zu vier Substratteller, die über eine Vakuumschleuse einzeln bestückt werden können. Bis zu vier Targets in Größe der Substratteller (PK150,  $\varnothing$ 150mm) können verwendet werden, was die verschiedenen Beschichtungen nacheinander erlaubt. Eine drehbare Sputterblende deckt die nicht verwendeten Targets ab und ermöglicht ein Vorsputtern des Targets, um etwaige Verunreinigungen vom reaktiven Sputtern oder Belüften zu entfernen. Eine der vier Substratpositionen ist mit einer elektrischen Heizung ausgestattet, die eine Abscheidetemperatur von maximal 500°C zulässt. Woframnitrid wird durch die zum Argon zusätzliche Zugabe von Stickstoff im reaktiven Kathodenzerstäuben hergestellt. Typische Prozess-

#### 4. Materialwahl und Herstellungsverfahren

bedingungen sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst.

Tabelle 4.3.: Prozessbedingungen für die PVD Wolfram-/Wolframnitridabscheidung. (T) - mit aktiviertem Drosselventil.

Parameter	Einheit	DC-W	HF-W	DC-WN	HF-WN
Druck	<i>Pa</i>	2,2	6	2,4	10
Argonfluss	<i>sccm</i>	-	(T)16	175	(T)16
Stickstofffluss	<i>sccm</i>	-	-	53	(T)16
HF-Leistung	<i>W</i>	-	500	-	500
DC-Leistung	<i>W</i>	500	-	500	-
Magnetron		ja	nein	ja	nein
Temperatur	$^{\circ}C$	410	R.T.	410	R.T.
Elektrodenpotenzial	<i>V</i>	270	1750	?	?
Aufwuchsrate	<i>nm/min.</i>	130	50	87	33

#### PECVD-Wolfram

Die Abscheidung von Wolfram aus der Gasphase bietet eine amorphe Morphologie, die eine sehr gute Kantenbedeckung erlaubt [52, 53, 54]. Als Ausgangssubstanz wurde die anorganische Verbindung Wolframhexafluorid  $WF_6$  verwendet, deren Eigenschaften in Tabelle 4.4 zusammengefasst sind. Da die Verbindung bei Raumtemperatur einen ausreichend hohen Dampfdruck besitzt, um ein frühzeitiges Kondensieren an ungeheizten Reaktorinnenwänden zu verhindern, vereinfacht sich die Anwendung im Vergleich zu anderen Wolframhalogeniden wie  $WCl_6$  oder  $WBr_5$ . Der Präkursor wird bei der Metallisierung von komplexen Strukturen in der IC-Fertigung im CVD Verfahren verwendet [52, 55, 56]. Um die beim CVD Verfahren verwendeten Substrattemperaturen von  $800^{\circ}C$  zu reduzieren, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Wolfram-PECVD-Prozess entwickelt, der die Prozesstemperaturen auf  $400^{\circ}C$  begrenzt und damit die Beschichtung von Floatgläsern ermöglicht. Zu diesem Zweck wurde eine bestehende Vakuumanlage Z401 des Herstellers Leybold Heraeus für den Einsatz mit Wolframhexafluorid modifiziert. Dies umfasst insbesondere einige umfassende Sicherheitsmaßnahmen wie doppelwandige Zuleitungen, Gassensor, Interlocks und Spüleinrichtungen, die eine Handhabung des unter Feuchtigkeit Flusssäure bildenden, toxischen Gases erlaubt. Abbildung 4.2 zeigt die schematische Darstellung des

modifizierten Beschichters. Zusätzlich zu dem Präkursor  $WF_6$  stehen als Gase Argon und Wasserstoff zur Verfügung. Die Zugabe von Argon bietet durch die hohe Masse eine an der eigentlichen chemischen Reaktion uneteiligte physikalische Ätzkomponente.

Tabelle 4.4.: Eigenschaften der Ausgangssubstanz Wolframhexafluorid

Summenformel	$WF_6$
Aggregatzustand bei 25°C	gasförmig
Aussehen	farblos
Geruch	stechend
Dampfdruck bei 25°C	$1,1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$
molare Masse	297,1g/mol
Siedepunkt	15,5°C
Schmelzpunkt	2,5°C
Eigenschaften	raucht stark an feuchter Luft unter Bildung von Fluss- und Wolframsäure.
Preis pro Gramm	€2,40

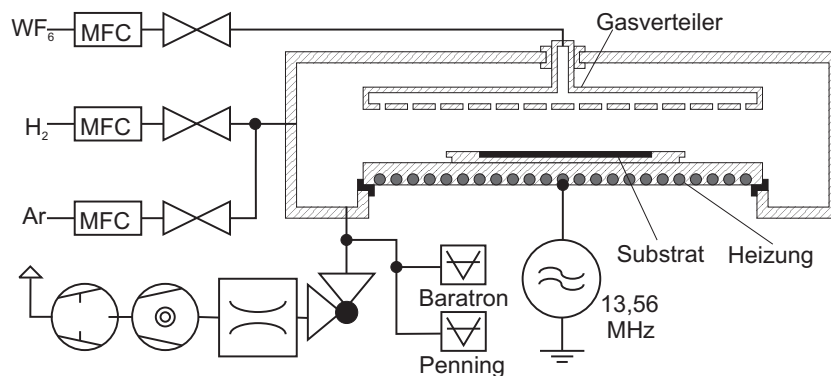


Abbildung 4.2.: Schematische Darstellung der W-PECVD, einer für die Wolframbeschichtung modifizierten Leybold Heraeus Z401.

Zur Plasmaanregung wird ein Hochfrequenzgenerator eingesetzt, da die Plasmadichte höher ist und ein Beschuss der Kathode mit reaktiven Teilchen bei niedrigem DC-Potenzial weitestgehend ausgeschlossen werden kann. Typische Abscheideparаметer für eine Wolframbeschichtung sind in Tabelle 4.5 angegeben. Prinzipiell ist es möglich, durch Zugabe von im Plasma reaktiven Komponenten auch Wolframcarbide  $W_xC_y$  oder Wolframnitride  $W_xN_y$

#### 4. Materialwahl und Herstellungsverfahren

herzustellen. Ersteres wäre in Verbindung mit  $C_2H_2$  möglich und letzteres durch Zugabe von Stickstoff  $N_2$  oder Ammoniak  $NH_3$ . Ein kritischer Faktor bei der Abscheidung aus Wolframhexafluorid ist die zur Reaktion mit Wasserstoff konkurrierende Reaktion mit Siliziumdioxid. Dies kann eine Ätzwirkung hervorrufen oder zu Haftungsproblemen in der Grenzfläche zwischen Glas und Wolfram führen. Aus thermodynamischen Untersuchungen ergibt sich für die rein thermische Abscheidung eine Mindesttemperatur von  $300^\circ C$ , um eine Reaktion mit Siliziumdioxid zu verhindern.

Tabelle 4.5.: Typische Prozessbedingungen für die Wolframabscheidung aus der W-PECVD

Parameter	Einheit	W-PECVD
Druck	$Pa$	100
$WF_6$ -Fluss	$sccm$	5
Wasserstofffluss	$sccm$	100
HF-Leistung	$W$	50
Temperatur	$^\circ C$	360
Elektrodenpotenzial	$V$	<5
Aufwuchsrate	$nm/min.$	15

#### 4.2.2. Siliziumcarbid

Siliziumcarbid bietet mit einer Zersetzungstemperatur von  $2300^\circ C$  kombiniert mit einem geringen Ausdehnungskoeffizienten eine hohe Beständigkeit gegenüber der Siliziumschmelze. Das System Siliziumcarbid besitzt keine weiteren intermediären Phasen, die zu einer Legierung des Absorbers führen und damit das Halbleitermaterial unbrauchbar machen könnten [57]. Gemessene Kontaktwinkel von  $8^\circ$  bis  $38^\circ$  zwischen festem Siliziumcarbid und Siliziumschmelze versprechen eine hohe Benetzbarkeit beim Zonenschmelzen mittels Elektronenstrahl [58, 59]. Der minimale elektrische Widerstand von intrinsischem Siliziumcarbid ist mit etwa  $100\Omega cm$  für ein frontseitenbeleuchtetes Solarzellenkonzept zu hoch, jedoch ist je nach Zusammensetzung die optische Transparenz ausreichend für das rückseitenbeleuchtete Konzept. Der Brechungsindex von SiC-Schichten liegt im erforderlichen Spektralbereich zwischen Glas und Silizium und ist damit prinzipiell als Antireflexschicht geeignet [60]. Die Herstellung von Siliziumcarbid erfolgt in dieser Arbeit

durch das Kathodenzerstäuben eines stöchiometrisch zusammengesetzten SiC-Targets in der ebenfalls für die PVD-Wolfram-Schichtherstellung verwendeten Z550 Sputteranlage nach Kapitel 4.2.1. Siliziumkarbid wird durch seine elektrisch isolierenden Eigenschaften ausschließlich im Hochfrequenzbetrieb gesputtert, wobei zur Erhöhung der Abscheiderate ein Magnetron eingesetzt wird. Typische Prozessbedingungen sind in Tabelle 4.6 zusammengefasst.

Tabelle 4.6.: Prozessbedingungen für die PVD Siliziumkarbid Abscheidung.

Parameter	Einheit	SiC
Druck	<i>Pa</i>	4,0
Argonfluss	<i>sccm</i>	225
Stickstofffluss	<i>sccm</i>	-
HF-Leistung	<i>W</i>	1000
Magnetron		ja
Temperatur	<i>°C</i>	R.T.
Elektrodenpotenzial	<i>V</i>	280
Aufwachsrate	<i>nm/min.</i>	65

### 4.2.3. Siliziumoxid und Siliziumoxinitrid $SiO_xN_y$ aus der Gasphase

Siliziumoxid ist ein häufig eingesetztes Material für die Diffusionsmaskierung. Der Diffusionskoeffizient von Bor in Silizium beispielsweise liegt mit  $4 \cdot 10^{-16} \text{m}^2/\text{s}$  bei  $1150^\circ\text{C}$  um Faktor 10000 über dem von Bor in Siliziumoxid [61]. Die thermische Stabilität von Siliziumoxid ist ausreichend hoch, um der Siliziumschmelze zu widerstehen, und die optische Transparenz für das rückseitenbeleuchtete Konzept ist gegeben. Die Abscheidung von Siliziumoxid erfolgt mit Hilfe des PECVD Verfahrens zur Siliziumabscheidung, das in Kapitel 4.3.2 beschrieben ist, unter zusätzlicher Zugabe von Distickstoffoxid  $N_2O$ . Das in der Glimmentladung oxidierende Gas hat einen geringen Stickstoffanteil in der resultierenden Schicht zur Folge, was die Temperaturfestigkeit leicht erhöht und zu einem Siliziumoxinitrid  $SiO_xN_y$  führt. Die Beschichtungstemperatur wurde mit  $600^\circ\text{C}$  relativ hoch gewählt, um einen hohen Wasserstoffgehalt zu verhindern, da dieser bei der Elek-

## 4. Materialwahl und Herstellungsverfahren

tronenstrahlkristallisation zum Abplatzen der Schicht führt. Die typischen Prozessparameter sind in Tabelle 4.8 wiedergegeben.

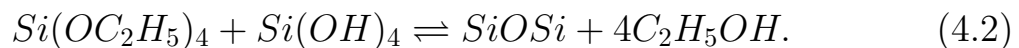
### 4.2.4. Spin-On-Glas

Bei dem Spin-On-Glas oder auch Sol-Gel-Prozess<sup>1</sup> gehen fein verteilte oder gelöste Teilchen in einen langkettigen, hochviskosen Gel-Zustand über. Ausgangssubstanz für Sol-Gele ist häufig der Präkursor TEOS (Tetraethylorthosilikat), der in Ethanol oder Methanol gelöst mit Wasser folgendermaßen reagiert [62]:

#### Hydrolyse



#### Polymerisation



Je nach Konzentration von TEOS, Wasser und Ethanol oder Methanol erhält man Sole mit unterschiedlichen Produktkonzentrationen und Viskositäten, die sich durch Sprühen, Tauchen oder Aufschleudern auf das Substrat aufbringen lassen, wobei die minimale Schichtdicke durch die Gelreaktion auf etwa 100nm begrenzt ist. Nach dem Aufbringen entsteht schließlich unter Wasserabgabe eine Gelschicht aus  $SiO_2$  Partikeln, deren restliche Lösungsmittel sich durch Ausheizen bei etwa 100°C entfernen lassen. Eine deutliche Verdichtung der porösen Schicht lässt sich durch Heizen bei 1/3 bis 1/2 der Schmelztemperatur erreichen [38]. Aus Sol-Gele lassen sich ebenfalls Metalloxide herstellen, oder sie können durch Zugabe von Bor oder Phosphor als Dotierquelle genutzt werden. Die auf diese Weise hergestellten Schichten weisen eine hohe Reinheit auf, die im Wesentlichen durch die Reinheit der Ausgangsstoffe bestimmt wird, und man benötigt nur wenig Ressourcen für die Herstellung. Durch die einstellbare Viskosität eignen sich Sol-Gele, ähnlich wie Fotolacke, für die Einebnung von Strukturen. Kritische Aspekte liegen in Haftungsproblemen des Gels und in der Schrumpfung mit der damit verbundenen möglichen Rissbildung beim Tempern der Schicht. Die in dieser Arbeit verwendeten Sol-Gele auf Silikatbasis von der Firma EMULSITONE wurden einerseits als Diffusionsbarriere [63, 64, 65, 66] und andererseits hauptsächlich als Diffusionsquelle für die p-oder n-Dotierung des Absorbers genutzt.

---

<sup>1</sup>Ein Sol ist eine Dispersion von Kolloiden, in diesem Falle fein verteilte Teilchen in einem flüssigen Medium.

## 4.3. Absorberherstellung

Der Absorberabscheidung kommt eine besondere Bedeutung zu, da sie das Ausgangsmaterial für die funktionale Schicht der Solarzelle bereitstellt. Dementsprechend sind die Anforderungen an den Prozess, insbesondere an die Reinheit, sehr hoch. Durch die Kristallisation mittels Elektronenstrahl reduziert sich die Verunreinigungskonzentration [51], jedoch können je nach Art der Verunreinigung auch schon Atomkonzentrationen im ppb-Bereich die Lebensdauer von Ladungsträgern und damit den Wirkungsgrad der Zelle reduzieren. Im Rahmen dieses Projektes wurden drei Beschichtungsverfahren für die Deposition des Siliziumabsorbers verwendet, die im Folgenden beschrieben werden. Für die Auswahl spielte neben der zu erwartenden Reinheit der für großtechnische Prozesse erforderliche hohe Durchsatz eine wichtige Rolle. Mit einer angestrebten Absorberdicke von 7 bis 10  $\mu\text{m}$  ergibt sich damit ein im Verhältnis zu gängigen a:Si-H Beschichtungen hohe erforderliche Abscheiderate.

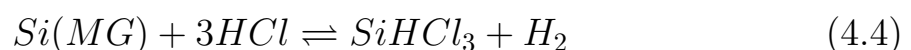
### 4.3.1. Ausgangsmaterialien für die Siliziumherstellung

Die Anforderungen an die Reinheit von Silizium für die Verwendung in der Halbleitertechnik ist sehr hoch, so besitzt das sogenannte „electronic grade“ Silizium eine Restverunreinigung von  $10^{-10}\%$  [11]. Die Herstellung dieses hochqualitativen Siliziums erfolgt in mehreren Schritten. Das in der Natur vorkommende Siliziumoxid wird gemäß Gleichung 4.3 durch Schmelzflusselektrolyse bei Temperaturen bis zu  $2100^\circ\text{C}$  in metallurgisches Silizium (MG-Si) überführt.



Die Reduktion ist mit etwa 11kWh elektrischer Energie pro Kilogramm Silizium sehr energieaufwändig und wird aus diesem Grund bevorzugt in Ländern wie Norwegen oder Kanada betrieben, die durch Wasserkraft einen hohen Überschuss an Energie produzieren. Das metallurgische Silizium besitzt eine Reinheit von etwa 98%, wobei sich die Hauptverunreinigungen aus Fe, Al, O, Ca, C und Ti zusammensetzen. Die Jahresproduktion lag im Jahr 2002 bei 4,1 Mio. Tonnen.

Der Standard für die weitere Reinigung ist das aus den 50er Jahren stammende Siemensverfahren. Hierbei wird zunächst aus metallurgischem Silizium und Salzsäure in einem Wirbelsinterofen bei  $350^\circ\text{C}$  in einer exothermen Reaktion ohne Katalysator Trichlorsilan (TCS) hergestellt.



#### 4. Materialwahl und Herstellungsverfahren

Das unter 30°C flüssige TCS kann leicht vom Wasserstoff getrennt werden und lässt sich durch Destillation auf die für die Halbleiterherstellung erforderliche UHP-Reinheit<sup>2</sup> bringen. Aus dem gereinigten TCS wird Polysilizium in einem CVD-Prozess auf etwa 1100°C heiße Siliziumstäbe abgeschieden. Bei diesem Prozess entstehen neben Silizium weitere Chlorsilane in unterschiedlichen Konfigurationen, wobei die Hauptreaktion folgendermaßen beschrieben wird:



Die in großen Mengen anfallenden Nebenprodukte werden der Silikon- oder Glasindustrie zugeführt oder durch weitere Zwischenschritte in einem Kreislaufprozess wiederverwendet. Durch die gekühlten Außenwände der CVD-Kammer ist der Energieverlust mit etwa 90% sehr hoch.

Bei dem im Jahr 1976 initiierten UNION CARBIDE-Prozess wird Silizium aus Monosilan hergestellt. Ausgehend von TCS wird in mehreren Katalyseschritten nach den Gleichungen 4.6 und 4.7 mit anschließender Destillation Monosilan gewonnen. In Hinblick auf die Siliziumabscheidung bietet Monosilan den Vorteil, dass es bei deutlich geringeren Temperaturen vollständig reagiert und die Bildung von stark korrosiven Chlorverbindungen ausgeschlossen ist.



Die hier vorgestellten Prozesse für die Herstellung von Rohsilizium in Halbleiterqualität zeigen die in Frage kommenden Ausgangsmaterialien für die Dünnschichttechnik. Hieraus ergibt sich auch ein prinzipieller Zusammenhang zwischen dem für die Herstellung erforderlichen Energiebedarf und der zugehörigen Präkursorverbindung nach Abbildung 4.3.

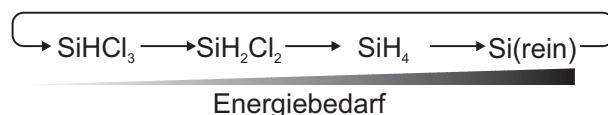


Abbildung 4.3.: Ausgangsverbindungen für die Herstellung von Silizium in Halbleiterqualität und der Energiebedarf für die Gewinnung.

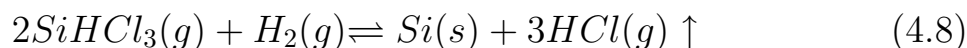
---

<sup>2</sup>Ultra High Purity

Im Gegensatz zu anderen siliziumhaltigen Verbindungen bieten die dargestellten Silane den großen Vorteil, dass sie durch die Verwendung in der Waferindustrie praktisch sofort in hohem Maße verfügbar und produzierbar sind.

#### 4.3.2. PECVD Siliziumabscheidung aus $SiHCl_3$

Als Ausgangssubstanz für die PECVD-Abscheidung wurde Trichlorsilan (TCS) gewählt. Der Präkursor bietet einen hohen strategischen Vorteil, da der Herstellungsaufwand im Vergleich zu anderen Ausgangssubstanzen gering ist (siehe Kapitel 4.3.1). Verwendet wurde TCS der Firma WACKER in UHP-Qualität, das sowohl in der Si-PECVD I als auch in der im Cluster integrierten Si-PECVD II eingesetzt wurde. Die Umsetzung zu Silizium erfolgt unter Plasmaanregung und Wärmezufuhr nach folgender Reaktionsgleichung:



Die schematische Darstellung der Si-PECVD II ist in Abbildung 4.4 wiedergegeben und unterscheidet sich von der Si-PECVD I grundsätzlich nur durch die Tatsache, dass zusätzlich zu der Vorvakuumpumpe eine Turbomolekularpumpe einen Basisdruck unter  $10^{-4}$  Pa ermöglicht.

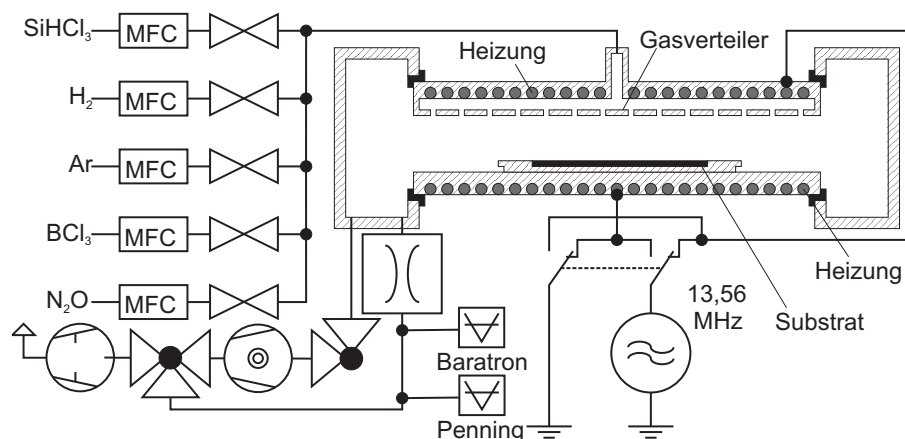


Abbildung 4.4.: Schematische Darstellung der Si-PECVD II.

Detaillierte Beschreibungen zu der Si-PECVD I finden sich in [23] und [67]. Die komplett in rostfreiem Stahl gefertigte Si-PECVD II ist als Parallelplattenreaktor konstruiert, deren Platten gleiche Geometrien besitzen. Beide Platteneinsätze lassen sich über die auf der Atmosphärenseite eingearbeiteten Heizleiter auf eine Temperatur von maximal  $700^{\circ}\text{C}$  heizen, wobei

#### 4. Materialwahl und Herstellungsverfahren

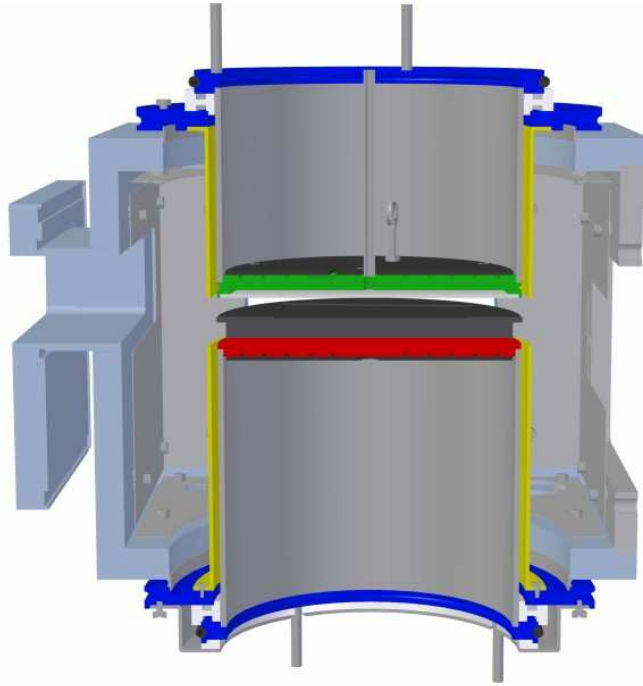


Abbildung 4.5.: Schnittzeichnung der im Rahmen des Projektes aufgebauten und verwendeten Si-PECVD II.

die Temperatur von einem eingesetzten Thermoelement erfasst wird. Die obere Elektrode ist als Fritte ausgeführt und ermöglicht die gleichmäßige Gasverteilung der mit Hilfe einer Mischbatterie zusammengesetzten Prozessgase. Neben den für die Abscheidung von Silizium verwendeten Gasen TCS, Argon und Wasserstoff, stehen für die Schichtdotierung Bortrichlorid ( $\text{BCl}_3$ ) und für die Siliziumoxidherstellung Lachgas ( $\text{N}_2\text{O}$ ) zur Verfügung. Über eine zusätzliche Leitung lässt sich Wasserstoff in die Dunkelraumabschirmung geben, um Ablagerungen in dieser zu verhindern. Die durch einen Hochfrequenzgenerator mit einer maximalen Leistungsabgabe von 2 kW erzeugte Industrie-Hochfrequenz von 13,56 MHz lässt sich wahlweise auf die obere oder untere Elektrode anlegen. Ein kombiniertes Pumpsystem aus einer mehrstufigen trockenlaufenden Roots-pumpe für korrosive Prozesse und einer magnetgelagerten Turbomolekularpumpe ermöglicht in kürzester Zeit eine hochreine Ausgangsbedingung für die Beschichtung. Beschichtungsprozesse erfolgen ausschließlich mit durch Vakuumschieber abgetrennter Turbomolekularpumpe, um einen vorzeitigen Verschleiß durch Partikel und Ablagerungen zu vermeiden. Das Saugvermögen im Prozess wird durch eine druckgeregelte Drosselklappe begrenzt, daher ist der Prozessdruck unabhängig vom Fluss der Prozessgase. Die Druckmessung im Prozess erfolgt durch einen korrosionsunempfindlichen kapazitiven Druckaufnehmer. Ein

Bestücken der Anlage erfolgt durch den im Cluster integrierten Roboterarm, der das Substrat auf einem Teller aus rostfreiem Stahl bewegt. Neben der Abscheidung des Siliziumabsorbers wurde die Si-PECVD für die Herstellung von Siliziumoxidzwischen- als auch Siliziumoxiddeckschichten verwendet. Durch die vergleichsweise hohen Abscheidetemperaturen wird ein potenzieller hoher Wasserstoffanteil der Schichten vermieden, der ansonsten bei der Kristallisation ausgasen würde. Der grundsätzliche Ablauf des Beschichtungsprozesses unterscheidet sich zwischen *Si-PECVD I* und *Si-PECVD II* nicht und wird durch Tabelle 4.7 wiedergegeben. Das zu

Tabelle 4.7.: Zeitverlauf der Siliziumbeschichtung in der Si-PECVD.

Parameter	Einheit	Heizen	Gettern	Depos.	Spülen
Druck	<i>Pa</i>	10	400	400	400
H <sub>2</sub> -Fluss	<i>sccm</i>	-	100	20	100
TCS-Fluss	<i>sccm</i>	-	-	20	-
BCl <sub>3</sub> -Fluss	<i>sccm</i>	-	-	0,5	-
HF-Leistung	<i>W</i>	-	300	300	-
Temperatur	<i>°C</i>	600	600	600	-
Elektrodenpotenzial	<i>V</i>	-	260	3	-
Aufwachsrate	<i>nm/min.</i>	-	-	65	-
Dauer	<i>min.</i>	30	15	120	15

beschichtende Substrat wird dem Rezipienten über eine Vakuumschleuse zugeführt und auf der Substratheizplatte abgelegt. In der *Si-PECVD II* wird für den Transport des Substrates ein Halter eingesetzt, der sowohl für dessen Transport als auch der Elektronenstrahlkristallisation dient. Nach einer Aufheizdauer von 30 Minuten wird für die Dauer von 15 Minuten ein Wasserstoffplasma gezündet. Das entstehende Gemisch aus Wasserstoffradikalen, Ionen und angeregten Molekülen hat eine stark reduzierende Wirkung auf potentielle Kohlenstoff- und Sauerstoffverunreinigungen. Für die eigentliche Beschichtung werden zunächst die Gase dosiert und der Druck gestellt. Sobald die Regelgrößen ihren Sollwert erreicht haben, wird der HF-Generator aktiviert und die Beschichtung beginnt. Im Anschluss wird der Rezipient auf den minimalen Basisdruck evakuiert, mit Wasserstoff gespült und ausgeschleust. Die Tabelle 4.8 gibt einen Überblick über die typischen Prozessparameter.

#### 4. Materialwahl und Herstellungsverfahren

Tabelle 4.8.: Prozessparameter für die Herstellung von Silizium und Siliziumoxid in der Si-PECVD I.

Parameter	Einheit	p-Si	SiO <sub>2</sub>
Druck	Pa	400	150
Ar-Fluss	sccm	-	-
H <sub>2</sub> -Fluss	sccm	20	-
TCS-Fluss	sccm	20	5
N <sub>2</sub> O-Fluss	sccm	-	200
BCl <sub>3</sub> -Fluss	sccm	0,5	
HF-Leistung	W	300	500
Temperatur	°C	600	600
Elektrodenpotenzial	V	3	150
Aufwuchsrate	nm/min.	65	100

#### 4.3.3. CVD-Siliziumabscheidung aus SiH<sub>4</sub>

Die Abscheidung von Silizium aus Monosilan erfolgt als rein thermisch aktiviertes CVD-Verfahren in einem horizontalen Rohrreaktor nach Abbildung 4.6, der im Wesentlichen dem durch RUGE und MADER beschriebenen Aufbau entspricht [20].

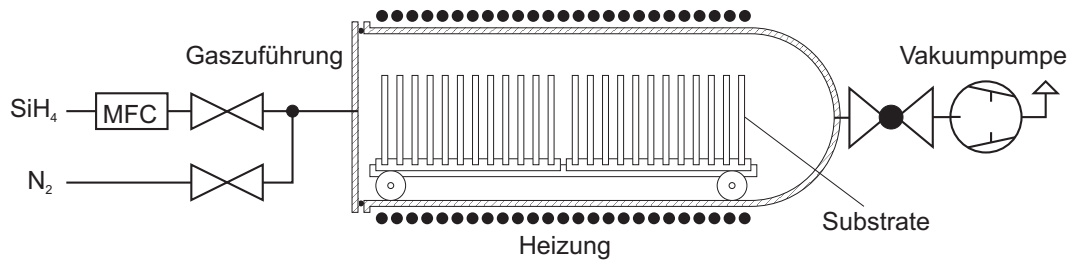


Abbildung 4.6.: Aufbau des verwendeten CVD-Reaktors für die Siliziumdeposition.

Das durch eine Drehschieberpumpe evakuierbare Quarzrohr wird durch drei elektrische Heizwendel in Kombination mit Thermoelementen und Reglern auf konstanter Temperatur gehalten. Das Rohr wird mit einem ebenfalls aus Quarzglas gefertigten Einfahrträger beladen, der zwei Quarzboote mit jeweils 12 Glassubstraten der Größe 5x10 cm<sup>2</sup> trägt. Die Be- und Entladung erfolgt aufgrund der Selbstentzündlichkeit des Silans nach Stickstoffspülung des Rohres. Um einen thermischen Schock der Gläser zu vermeiden,

muss das Ein- oder Ausfahren des Einfahrträgers sehr langsam erfolgen ( $\approx 2$  mm/s). Polysilizium mit Korngrößen im nm-Bereich wird durch den Zerfall von Silangas  $SiH_4$  gemäß folgendem Reaktionssymbol erzeugt:



Durch einen sehr geringen Atmosphärendruck ist eine gleichmäßige Beschichtung auch dann gewährleistet, wenn die Substrate in geringem Abstand vertikal zueinander aufgestellt werden. Es handelt sich also um ein sogenanntes LPCVD-Verfahren<sup>3</sup>. Die Temperatur hat in Zusammenhang mit dem Umgebungsdruck einen maßgeblichen Einfluss auf die Aufwachsrate, die für den vorliegenden Prozess in Abbildung 2.20 wiedergegeben ist. Neben der Diffusionsbegrenzung ist es, vor allem wegen der Substratdeformation des Glases nicht sinnvoll, eine höhere Prozesstemperatur als den Erweichungspunkt des Glases zu wählen. Das durch diese Methode abgechiedene Silizium verspricht durch die Verwendung von Monosilan eine hohe Reinheit mit einem, durch die hohen Temperaturen bedingten, geringem Wasserstoffgehalt. Eine In-Situ-Dotierung des Absorbers aus der Gasphase ist durch das Fehlen eines passenden Dotiergases in der vorhandenen Anlage nicht möglich. Tabelle 4.9 gibt die verwendeten Prozessparameter wieder.

Tabelle 4.9.: Prozessbedingungen für die LPCVD Polysiliziumherstellung aus Monosilan.

<b>Parameter</b>	<b>Einheit</b>	<b>poly-Si</b>
Druck	<i>Pa</i>	600
SiH <sub>4</sub> -Fluss	<i>sccm</i>	80
Temperatur	<i>°C</i>	650-700
Substratabstand	<i>mm</i>	10
Aufwachsrate	<i>nm/min.</i>	50-60

#### 4.3.4. Hochraten PVD Silizium

Die Abscheidung von Silizium mittels PVD erfolgte im Fraunhofer-Institut für Elektronenstrahl- und Plasmatechnik FEP Dresden. Bei dem verwendeten VERSA-Hochratenaufdampfer handelt es sich um eine Versuchsanlage,

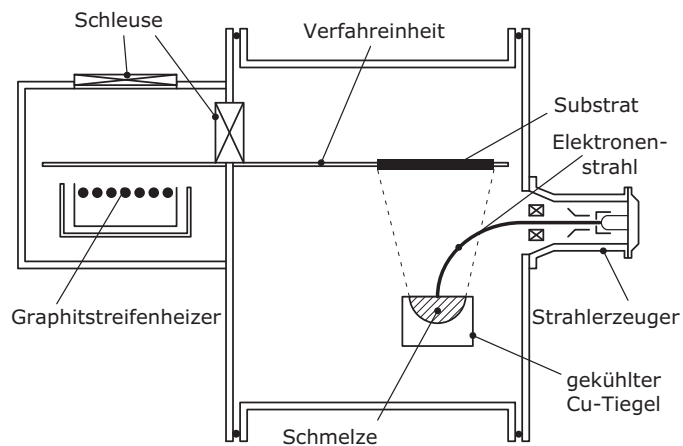
<sup>3</sup>LPCVD - Low Pressure Chemical Vapour Deposition

#### 4. Materialwahl und Herstellungsverfahren

die auch für andere hochschmelzende Aufdampfgüter außer Silizium verwendet wird. Abbildung 4.7 zeigt den Aufbau.



(a) Versuchsaufbau



(b) Schematische Darstellung

Abbildung 4.7.: VERSA-Hochratenaufdampfer des FEP Dresden.

Das System verfügt über eine Schleuse, die mit einer Graphitstreifenheizung ausgestattet ist. Für die Glasbeschichtung mit Silizium wurde das Substrat auf eine Temperatur von  $200^{\circ}\text{C}$  vorgeheizt und anschließend mittels einer Verfahrenseinheit der Beschichtungskammer zugeführt. Die Verdampfungseinheit besteht aus einem Kupfertiegel für das Verdampfungsgut und einer Elektronenstrahlquelle. Bei der Quelle handelt es sich um einen linearen Strahlerzeuger mit einer Leistung von maximal 100 kW deren emittierte Elektronen mit Hilfe eines Magnetfeldes auf das zu verdampfende Material gelenkt wird. Während der Beschichtung wird eine Temperaturerhöhung des Substrates beobachtet, die bei einer  $10\ \mu\text{m}$  dicken Beschichtung von  $200^{\circ}\text{C}$  auf etwa  $400^{\circ}\text{C}$  ansteigt. Die Abscheidung wird beendet, indem das beschichtete Substrat durch die Verfahrenseinheit in die Schleuse transportiert wird. Die typischen Abscheideparameter sind in Tabelle 4.10 zusammengefasst. Herausragendes Merkmal dieser Anlage ist die, im Vergleich zu den anderen hier vorgestellten Apparaturen für die Siliziumdeposition, sehr hohe Abscheiderate. Sie beträgt etwa das 40fache der Abscheiderate, die durch das PECVD-oder LPCVD-Verfahren erreicht wurde. Es wird jedoch als Ausgangsmaterial hochreines Silizium in Granulatform, also Polysilizium, benötigt und der Verlust an Material, welches sich an den Reaktorwänden

niederschlägt, ist auch hier relativ hoch.

Tabelle 4.10.: Prozessbedingung für die Hochratenabscheidung.

<b>Parameter</b>	<b>Einheit</b>	
Druck	$Pa$	$<10^{-4}$
Temperatur	$^{\circ}C$	200-400 $^{\circ}C$
Strahlleistung	$kW$	20
Aufwachsrate	$nm/min.$	2500

### 4.3.5. Absorberdotierung

Die Absorberdotierung stellt einen kritischen Faktor in dem Prozessablauf dar, da nur bei ausreichender Dotierung die elektrische Leitfähigkeit hinreichend groß ist. Die Dotierung des Siliziums erfolgt in der Si-PECVD I und II durch In-Situ-Zugabe von Bortrichlorid. Die durch Tabelle 4.8 wiedergegebene große Menge an Dotierstoff von etwa 1% ist durch den geringen Einbau in dem Kristall zu erklären (siehe Kapitel 2.6.4). Bei der Absorberherstellung durch das LPCVD-Verfahren oder durch das Hochraten-Siliziumaufdampfen war anlagenbedingt eine In-Situ-Dotierung nicht möglich. Aus diesem Grund wurden Silikatfilme eingesetzt, die den gewünschten Dotierstoff enthalten. Die neben ihrer Funktion als Dotierquelle auch als Zwischenschicht fungierenden Sol-Gel-Filme wurden in Kapitel 4.2.4 vorgestellt. In früheren Arbeiten konnte gezeigt werden, dass auch bei lokalen Dotierungen durch die Elektronenstrahlkristallisation ein weitestgehend homogenes Dotierprofil über den gesamten Absorber erreicht werden kann [51]. Tabelle 4.11 zeigt die verwendeten Sol-Gele und deren Verarbeitungsparameter. Die Anwendung der Dotierquelle erfolgt in mehreren Schritten. Ein Volumen von etwa 1 ml des niederviskosen Sol-Gels wird mit einer Pipette auf das Glassubstrat ausdosiert. Anschließend wird das sich auf einem Chuck einer Lackschleuder befindliche Glassubstrat in Rotation versetzt. Durch das Gleichgewicht aus Fliehkraft, Viskosität und molekularem Zusammenhalt erhält man nach etwa 30 s einen Film von 100-200 nm Dicke. Die so beschichteten Substrate werden auf einer Heizplatte bei 100 $^{\circ}C$  von den leicht flüchtigen Lösungsmitteln befreit und anschließend in einem Horizontalofen bei 500 $^{\circ}C$  für 30 min. getempert. Das Tempern entfernt einerseits

#### 4. Materialwahl und Herstellungsverfahren

Lösungsmittelreste und führt andererseits zu einer deutlichen Verdichtung des Silikatfilms.

Tabelle 4.11.: Verarbeitungsparameter und Eigenschaften der Spin-On-Dotierfilme [68].

Parameter	Einheit	Borosilica	Phosphorosilica
Hersteller		Emulsitone	Emulsitone
Dotierstoff		B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P
Dotierstoffkonzentration	10 <sup>20</sup> cm <sup>-3</sup>	3	5
Rotationsgeschwindigkeit	U/min.	4000	4000
Softbake	°C/min.	100/1	100/1
Hardbake	°C/min.	500/30	500/30
Schichtdicke nach Hardbake	nm	ca.150	ca.150

Die sich einstellenden Dotierprofile hängen im Wesentlichen von dem Kristallisationsprozess ab. Dem Vorgang der Diffusion kann man in drei wesentliche Schritte einteilen, die das Profil maßgeblich beeinflussen.

Schritt	Absorbtemp.	Aggregatzust.	Vorgang
Aufheizen	T < T <sub>m</sub>	fest	Festkörperdiffusion
Schmelze	T ≥ T <sub>m</sub>	flüssig	Durchmischung
Abkühlen	T < T <sub>m</sub>	fest	Festkörperdiffusion

Während des Aufheizens wird das Silizium durch den Elektronenstrahl von der Vorheiztemperatur auf die Schmelztemperatur von 1400°C erwärmt. Die Dauer dieses Vorgangs hängt von der Vorschubgeschwindigkeit der Kristallisation ab, die typischerweise bei  $v = 25\text{mm/s}$  liegt. Daraus resultiert eine maximale Dauer von 40ms, für eine 1mm breite Schmelzzone. Während dieses Vorgangs findet Festkörperdiffusion statt, die aufgrund der sehr kurzen Dauer und des verhältnismäßig kleinen Diffusionskoeffizienten als Diffusion aus einer unendlichen Quelle betrachtet werden kann. Aus der in Kapitel 2.6.2 beschriebenen Lösung der Fick'schen Diffusionsgleichung:

$$N(x, t) = N_0 \cdot \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}. \quad (4.10)$$

kann das sich einstellende Profil berechnet werden. Unter Annahme eines Diffusionskoeffizienten von  $D_B = 2 \cdot 10^{-11}\text{cm}^2/\text{s}$  für Bor und  $D_P =$

$3 \cdot 10^{-11} \text{cm}^2/\text{s}$  für Phosphor in Silizium und den in Tabelle 4.11 angegebenen Dotierstoffkonzentrationen  $N_0$  der jeweiligen Spin-On Gläser, ergeben sich die in Abbildung 4.8 skizzierten Konzentrationsverläufe im Siliziumabsorber. Wird die Schmelztemperatur  $T_m$  des Siliziums erreicht, so findet eine schlagartige Durchmischung des bis dahin eingebrachten Dotierstoffs statt. Das Resultat ist eine homogene Dotierung des Absorbers, deren Konzentration sich aus der Integration der Gleichung 4.10 berechnen lässt. Da der Diffusionskoeffizient von Bor oder Phosphor in  $\text{SiO}_2$  mit  $D = 4 \cdot 10^{-13} \text{cm}^2/\text{s}$  [61] verhältnismäßig gering ist, kann auch nach der Kristallisation von einer unendlichen Quelle ausgegangen werden.

Während des Abkühlens setzt dementsprechend erneut Festkörperdiffusion ein, die zu einer erhöhten Dotierstoffkonzentration an der Absorberrückseite führt. Dies ist durchaus erwünscht, da sich dadurch ein Back-Surface-Field aufbaut, welches Rekombinationen an der Rückseite verhindert.

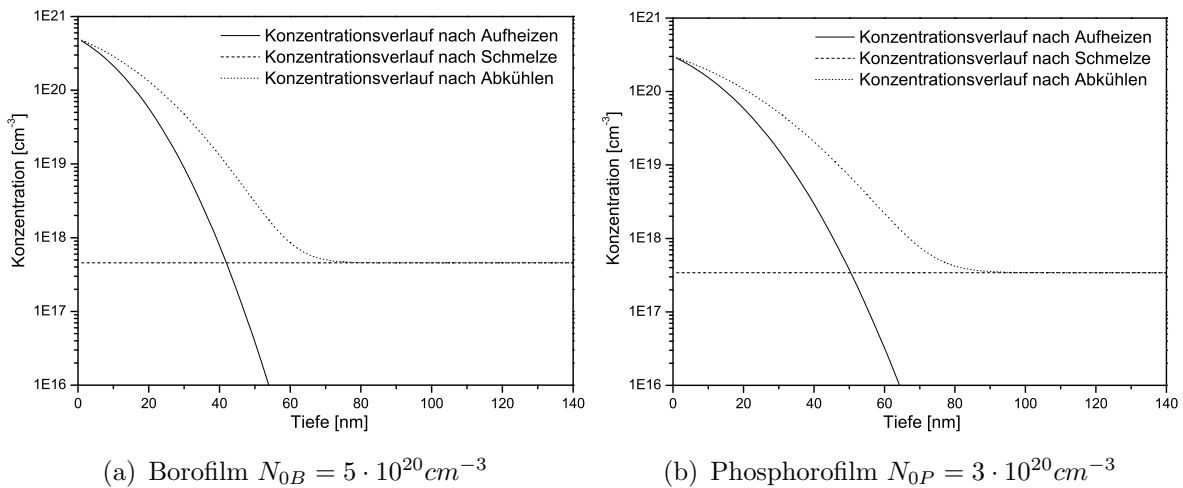


Abbildung 4.8.: Einzelphasen der sich im Absorber einstellenden Konzentrationsprofile

## 4.4. Deckschichten

Deckschichten oder auch Capping Layer werden eingesetzt, um Tröpfchenbildung des flüssigen Siliziums während der Kristallisation zu verhindern. In Frage kommen nur Materialien, die einen höheren Schmelzpunkt als Silizium besitzen und nicht mit der Schmelze reagieren. In früheren Arbeiten wurde Siliziumoxid eingesetzt, welches in der Si-PECVD I und II durch das in Kapitel 4.3.2 beschriebene Verfahren aufgebracht wurde. In dieser Arbeit wurde auf die weitere Verwendung des Capping Layers weitestgehend

verzichtet, da eine Benetzungsstabilisierung in der Regel nicht erforderlich war.

### 4.5. Elektronenstrahlrekristallisationsanlage ERA

Die zur Kristallisation verwendete Elektronenstrahlrekristallisationsanlage baut direkt auf die in früheren Arbeiten verwendete Apparaturen auf [42, 23, 51] und kann für detailliertere Beschreibungen hinzugezogen werden. Bei der ERA handelt es sich um eine Elektronenstrahlquellenquelle in Kombination mit einem linear geführten Probenhalter, der unter der Quelle mit konstanter Vorschubgeschwindigkeit bewegt werden kann. Die Leistungsdichte der Linienquelle und die einstellbare Geschwindigkeit des Halters sind so aufeinander abgestimmt, dass der Schmelzpunkt von Silizium lokal erreicht wird (siehe Kapitel 2.5). Abbildung 4.9 zeigt den prinzipiellen Aufbau der im multiplexen Clustersystem integrierten ERA. Die Elektronen-

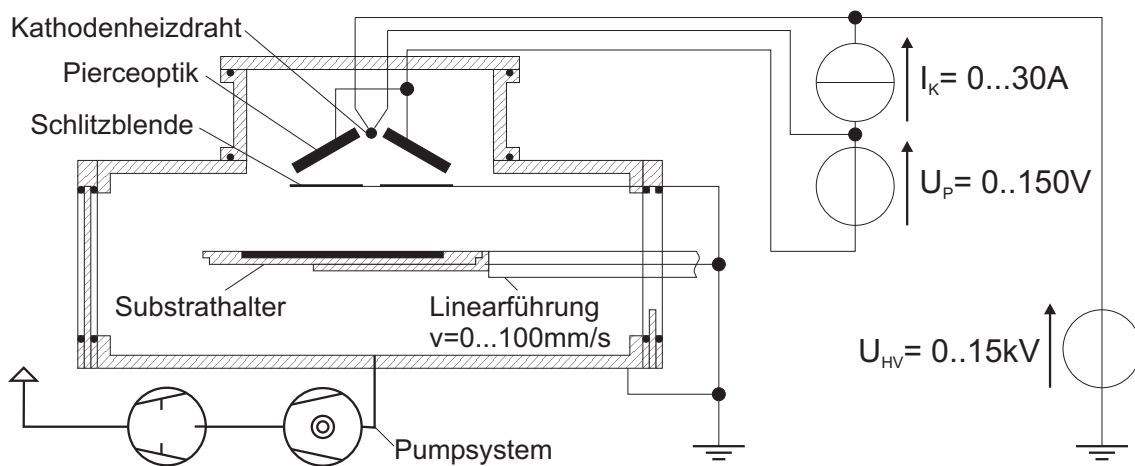


Abbildung 4.9.: ERA: Prinzipieller Aufbau

quelle besteht aus einem Wolframdraht mit einem elektrischen Widerstand von etwa  $0,4\Omega$ , der aus einer Konstantstromquelle von 30A zur Glühemission angeregt wird. Ein Hochspannungsnetzteil beschleunigt die Elektronen auf das als Anode gepolte Substrat mit einer regelbaren Feldspannung bis maximal 15kV. Die Fokussierung des Elektronenstrahls erfolgt durch eine Pierceoptik. Es handelt sich dabei um zwei Feldplatten, die unter einem definiertem Winkel um den Kathodendraht angeordnet sind und mit einem einstellbarem Potenzial belegt werden können. Durch das Anlegen einer Piercespannung erfolgt, begründet durch das elektrostatischen Prinzip, eine

Fokussierung des Elektronenstrahls. Eine im Vergleich zur Kathode negative Piercespannung führt zu einer Einschnürung des Strahls und begrenzt damit die entnehmbare Leistung. Es hat sich daher als vorteilhaft erwiesen, eine positive Piercespannung zu verwenden. Diese bewirkt einerseits eine Extraktion der Elektronen und führt in Folge der elektrostatischen Anziehung zu einem Überkreuzen der Elektronenflugbahn. Der als *cross-over* bezeichnete Schnittpunkt markiert den Ort der maximalen Leistungsdichte, der idealerweise durch geeignete Wahl von Beschleunigungsspannung und Piercespannung auf der Substratoberfläche liegen sollte.

Tabelle 4.12.: Typisch verwendete und maximale Prozessbedingungen für die ERA.

Parameter	Einheit	typisch	maximal
Vorheiztemperatur	$^{\circ}C$	400..600	600
Vorschub $v$	$mm/s$	25..40	100
Beschleunigungsspannung $U_{HV}$	$kV$	8..10	15
Strahlstrom $I_{HV}$	$mA$	100..130	400
Piercespannung $U_P$	$V$	+60..+100	$\pm 150$
Kathodenheizstrom $I_k$	$A$	30	30
Basisdruck	$mbar$	$<10^{-6}$	-

Bei Verwendung von elektrisch isolierenden Substraten ist eine Aufladung von losen Schichten oder Partikeln durch den Elektronenstrahl nicht zu vermeiden. Durch die COULOMB-Kraft stoßen sich diese voneinander ab und führen innerhalb des elektrischen Feldes der Pierceanordnung zu einer Partikelverwirbelung. Die Folge sind Ionisationsvorgänge, die zu einem erhöhten Stromfluss und schließlich zur Überlastung der Hochspannungsquelle führen, einem sogenannten Überschlag. Gleiches gilt für die lokale Überhitzung des Siliziums, was zu einem Abdampfen der Schicht und in Folgedessen zur Ionisation der Siliziumatome führt. Die im Allgemeinen positiv geladenen Siliziumatome werden zur Wolframkathode beschleunigt und führen dort zu einem vorzeitigen Verschleiß der Kathode durch die Bildung von Wolframsilizid. Aus diesen Gründen wurde eine auf Anodenpotenzial liegende Schlitzblende unterhalb der Pierceoptik eingefügt, die einen feldfreien Raum an der Substratoberfläche gewährleistet. Die Überschlagswahrscheinlichkeit konnte auf diese Weise deutlich reduziert werden. Die in der Vorschubgeschwindigkeit einstellbare lineare Führung trägt einen Edelstahlhalter, auf

#### 4. Materialwahl und Herstellungsverfahren

dem sich das eigentliche Substrat befindet. Um einen thermischen Schock des Glases durch die Schmelzzone zu verhindern, wird das Substrat vorgewärmt. Da die ERA nicht über eine eigenständige Substratheizung verfügt, wird zu diesem Zweck wahlweise die angrenzenden Si-PECVD oder die H<sub>2</sub>-Temperung verwendet und die Wärmekapazität des Substrathalters bis zu der direkt im Anschluss erfolgenden Kristallisation genutzt.

### 4.6. Heteroemitterabscheidung

Der amorphe Heteroemitter wurde im Rahmen des Projektes an dem kooperierenden HAHN-MEITNER Institut für Solare Energiesysteme in Berlin Adlershof hergestellt. Der transparente Emitter besitzt eine sehr geringe Dicke von nur 10 bis 100 nm, und wird in einem PECVD-Prozess aus SiH<sub>4</sub> und H<sub>2</sub> bei einer Substrattemperatur von 210°C abgeschieden. Je nach Absorberdotierung wird für den p-n-Übergang im Prozess in Wasserstoff gelöstes Phosphin (PH<sub>3</sub>) oder Diboran (B<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) In-Situ zugegeben. Der Dotierstoffanteil beträgt, bezogen auf den Gesamtfluss, etwa 0,2%. Die Funktionalität des Heteroemitters konnte schon mehrfach auf mono- und polykristallinem Siliziumabsorbermaterial gezeigt werden, wobei auf Ersterem Wirkungsgrade von 20% auf 1cm<sup>2</sup> Fläche erzielt werden konnten. Für ausführliche Darstellungen sei auf die Literatur verwiesen [69, 70].

### 4.7. Wasserstoffabsättigung

Die Absättigung von offenen Bindungen (Dangling Bonds) an der Oberfläche und an den Korngrenzen erfolgt in der Wasserstofftemperkammer. Sie ist Bestandteil des multiplexen Clustersystems (Kapitel 4.8) und ist wie das gesamte System aus korrosionsbeständigem Stahl gefertigt. Abbildung 4.10 zeigt den prinzipiellen Aufbau der Temperkammer mit Gasversorgung und Pumpsystem. Das Aufheizen der Substrate erfolgt durch eine Halogenlampenheizung, die einen Edelstahlreflektor besitzt, der mit fünf Stabhalogenlampen mit einer maximalen Gesamtleistung von 1500 W bestückt ist. Ein durch die Mitte geführtes, an der Oberfläche des Substrates befindliches Typ-K Thermoelement erfasst die Temperatur und liefert die Messgröße an einen PID-Regler, der über einen Thyristorsteller die Lampenleistung auf die gewünschte Temperatur regelt. Die Dimensionierung erlaubt das Erreichen einer Oberflächentemperatur von 600°C in wenigen Minuten. Der Rezipient kann durch ein Pumpsystem, bestehend aus Turbomolekularpumpe und Drehschieberpumpe, auf einen Basisdruck von 10<sup>-5</sup>

Pa evakuiert werden. Eine Druckmesskombination aus Pirani- und Kaltkathodenvakuummeter erfasst den Kammerdruck, der für die Regelung des Drosselventils benötigt wird.

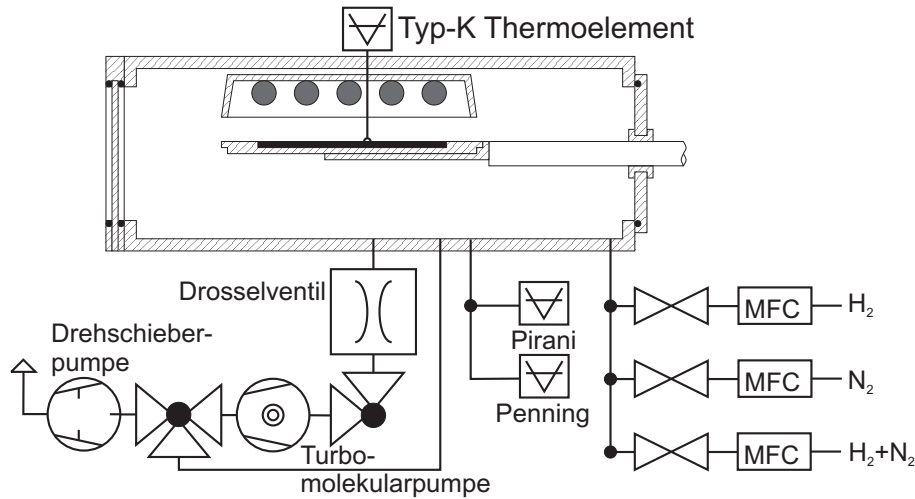


Abbildung 4.10.: Prinzipieller Aufbau der H<sub>2</sub>-Temperkammer.

Die Kombination aus Massenflussregler, Druckmesser und Drosselventil erlaubt die genaue Regelung des Kammerdrucks bei definierter Gaszusammensetzung aus Wasserstoff und Stickstoff über einen Druckbereich von wenigen Pa bis 800 hPa. Die Prozessierung bei hohem Druck erfolgt aus Sicherheitsgründen ausschließlich mit Formiergas, einem Gasgemisch mit 10% Wasserstoffanteil in Stickstoff, was bei der Vermischung mit Luft ein nicht zündfähiges Gemisch ergibt [71]. Tabelle 4.13 zeigt die typischen Prozessbedingungen der Wasserstofftemperung.

Tabelle 4.13.: Typische Parameter für die Wasserstofftemperung.

Parameter	Einheit	H <sub>2</sub> -Temperung
Druck	<i>hPa</i>	800
Formiergas-Fluss	<i>sccm</i>	500
Temperatur	<i>°C</i>	400
Dauer	<i>Min.</i>	15

## 4.8. Multiplexes Clustersystem

In dem eigens für das Projekt konstruierten und aufgebauten Cluster wurden mehrere, aus prozesstechnischer Sicht sinnvoll zu kombinierende Prozesse zu einem Gesamtsystem vereint. Hierbei wurden Si-PECVD, Elektronenstrahlkristallisationsanlage (ERA) und Wasserstofftemperung als Kernkomponenten aneinander gereiht und über Schleusen verbunden (Abbildung 4.11). Ein von der Wasserstoffkammer kommender linear geführter Roboterarm ist in der Lage, die einzelnen Kammern mit dem aus Edelstahl gefertigten Probenhalter zu bestücken, ohne das Vakuum zu brechen. Das Glassubstrat befindet sich auf dem Probenhalter, dessen thermische Masse ausreichend hoch ist, um eine gleichbleibende Temperatur zwischen den Prozessen zu gewährleisten.

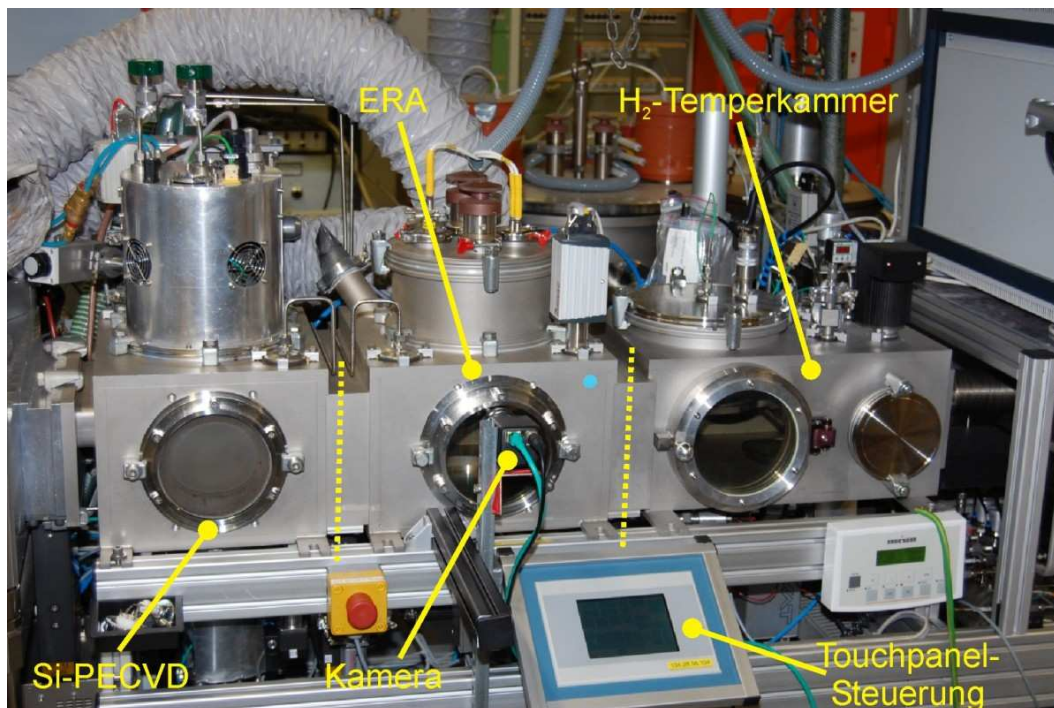
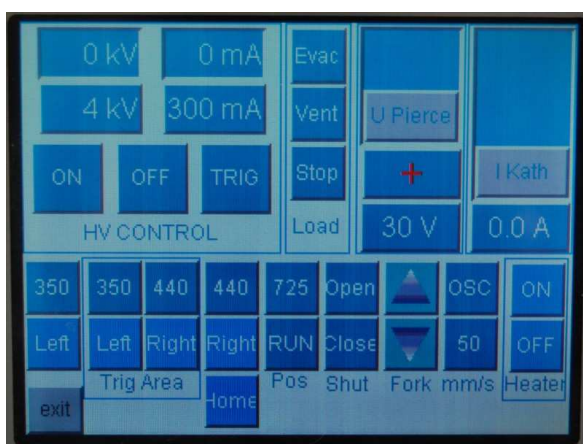


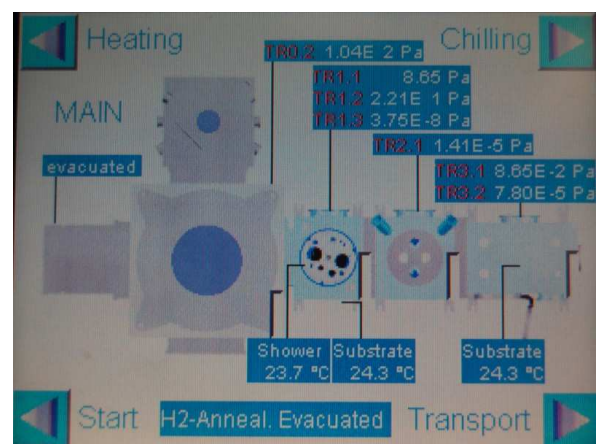
Abbildung 4.11.: Foto des multiplexen Clustersystems.

Damit werden die bei Einzelanlagen erforderlichen Heiz-/Abkühlzyklen minimiert und damit Verspannungen des Substrates reduziert. Da die Kristallisation im direkten Anschluss an das Aufheizen vorgenommen wird, kann in diesem Aufbau, im Gegensatz zu früheren ERA Konstruktionen, die zusätzliche Substratheizung entfallen. Mit der Gesamtanlage ist es somit möglich, eine Fließfertigung von Absorbern vorzunehmen, bei der Beschichtung, Kristallisation und Wasserstoffabsättigung sequenziell nacheinander ablaufen, ohne dass das Substrat zwischendurch belüftet wird oder signi-

fikant abkühlt. Der modulare Aufbau des Systems erlaubt das Hinzufügen von weiteren Komponenten, die für Zwischenschichten oder Metallisierungen erforderlich sind. Die Gasversorgung des multiplexen Clustersystems wird über einen zentralen Gasmischer vorgenommen, der die feinfiltrierten Medien über Massenflussregler den einzelnen Kammern zuführt. Zentrales Element der Anlage ist die speicherprogrammierbare Steuerung (SPS). Mit Hilfe der SPS werden sämtliche elektrisch arbeitenden Geräte bedient und ausgewertet. Das betrifft sowohl die Vakuum steuernden Elemente wie Pumpstände, Drosselklappen und Drucksensoren als auch Temperaturregler sowie sämtliche Medien wie Prozessgase, Kühlwasser und Druckluft. Die Bedienung erfolgt über eine druckempfindliche TFT-Anzeige, die über einen CAN-Bus mit der eigentlichen Steuerung verbunden ist. Die Software wurde eigens auf das Clustersystem abgestimmt und bietet eine komfortable, grafisch aufbereitete Bedienung. Abbildung 4.12 (b) zeigt das zentrale Menü der Clustersystemsteuerung. Da der Anspruch an die Bedienbarkeit der Kristallisationsanlage besonders hoch ist, wurde eine weitere druckempfindliche Anzeige zu diesem Zweck nachgerüstet. Über die in 4.12 (a) dargestellte Oberfläche lassen sich alle charakteristischen elektrischen Parameter des Strahlerzeugers wie Piercespannung, Heizstrom und Beschleunigungsspannung steuern. Zusätzlich dazu kann die Verfahrenseinheit bedient werden, wobei neben der Positions- und Schleusensteuerung eine Sollwertvorgabe für die Verfahrgeschwindigkeit angegeben werden kann, die dann der Ziehgeschwindigkeit beim Kristallisieren entspricht. Während der Kristallisation kann eine Hochgeschwindigkeits-CMOS Kamera aktiviert werden, deren Aufnahmen zu Analyse- und Beobachtungszwecken verwendet werden können.



(a) ERA



(b) System

Abbildung 4.12.: Touchpanelbedienung der SPS



# 5. Untersuchungsmethoden

Die hier vorgestellten Methoden wurden sowohl für die Einzelschichten als auch für die Untersuchung des gesamten Aufbaus verwendet. Sie gliedern sich in strukturelle Untersuchungsverfahren, deren Hauptaugenmerk auf dem mechanischen Aufbau und der Materialzusammensetzung liegen, sowie elektrischen Untersuchungsverfahren, die die Funktionalität der Schichten und die Zellen als Gesamtsysteme charakterisieren. Einige der Verfahren wurden bei Partnern durchgeführt, deren Anschriften dem Anhang zu entnehmen sind.

## 5.1. Strukturelle Untersuchungsverfahren

### 5.1.1. Rasterelektronenmikroskopie

Die Entdeckung der Elektronenmikroskopie ermöglichte die Bildgebung von Strukturen, die bis dahin nicht erfassbar waren. Bedingt durch den direkten Zusammenhang zwischen optischer Auflösung und Wellenlänge des Lichtes liegt die minimale differenzierbare Strukturgröße eines Lichtmikroskops bei etwa 200 nm. Durch den Wellencharakter von Elektronen lässt sich der Elektronenenergie mit dem von DE BROGLIE beschriebenen Zusammenhang eine Wellenlänge zuordnen:

$$\lambda_D = \frac{h}{m\nu} = \frac{hc}{\sqrt{2E_0m_0c^2 + E_0^2}} \approx \frac{1,226}{\sqrt{E_0}} \text{ nm} \quad (5.1)$$

Dabei ist  $c$  die Lichtgeschwindigkeit,  $E_0$  die Elektronenenergie in eV,  $m_0$  die Elektronenmasse und  $h$  das PLANCK'sche Wirkungsquantum. Obwohl sich aus diesem Zusammenhang bei einer Beschleunigungsspannung von 100 kV eine Wellenlänge von 0,0039 nm ergeben würde, liegt die minimale Auflösung, bedingt durch den elektronenoptischen Aufbau, mit etwa 0,1nm um mehrere Größenordnungen darüber.

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) stellt die am häufigsten zur Anwendung kommende Gattung dar. Die an der Kathode erzeugten Elektronen

## 5. Untersuchungsmethoden

werden von einer ringförmigen Anode beschleunigt und durch eine Anordnung aus elektromagnetischen Linsen und Ablenkeinheiten rasternd über das zu betrachtende Objekt geführt. Die auf das Objekt treffenden Elektronen treten in Wechselwirkungen mit der Objektoberfläche und werden durch elastische und inelastische Stöße zurückgestreut oder erzeugen Sekundärelektronen und Röntgenstrahlung. In den meisten Rasterelektronenmikroskopen werden für die Bildgebung Halbleiterdetektoren für Rückstreuungselektronen (BSE - Back Scattered Electrons) und Sekundärelektronen (SE) eingesetzt. Oftmals ist eine Mischung der Signale für eine Kontrastverbesserung von Vorteil. Voraussetzung für die Elektronenmikroskopie ist eine evakuierte Atmosphäre ( $< 10^{-4}$  Pa), damit beschleunigte Elektronen nicht mit den Atomen der Umgebung kollidieren. Proben, die ausgasen oder Feuchtigkeit enthalten, eignen sich daher nicht für eine Bildgebung. Ebenfalls problematisch ist die Betrachtung von elektrisch isolierenden Oberflächen, da Elektronen nicht abfließen können und eine Aufladung der Oberfläche zu Kontrastverlusten führt. In diesen Fällen wird die Beschleunigungsspannung reduziert oder die Probe mit einer elektrisch leitfähigen Schicht aus Gold oder Graphit überzogen. Dennoch ist der Präparationsaufwand im Vergleich zu anderen elektronenmikroskopischen Verfahren gering. Zu detaillierten Beschreibungen sei auf die Literatur verwiesen [72, 73]. Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen von den in dieser Arbeit untersuchten Proben wurden sowohl an der TUHH als auch am HMI in Berlin durchgeführt. An der TUHH kam ein Rasterelektronenmikroskop vom Typ Leo 1530 (Zeiss) mit einer Feldemissionskathode bei einer Beschleunigungsspannung von 0,1-30 kV und einer minimalen Auflösung von 1nm zum Einsatz. Am HMI wurde ein Hitachi S-4100 mit mit ähnlichen Spezifikationen verwendet. Die Probenpräparation beschränkte sich weitestgehend auf ein Abätzen von etwaigen Oxiden bei Siliziumschichten und einer Reinigung in Isopropanol und anschließender Trocknung. Querschnittaufnahmen wurde an Kanten von gebrochenen Substraten erzeugt.

### 5.1.2. Energiedispersive Röntgenspektroskopie EDX

Eine in Verbindung mit der Rasterelektronenmikroskopie häufig verwendete Analytik ist das EDX-Verfahren. Parallel zu den bildgebenden Verfahren wird dieser Detektor für die Aufnahme der durch den Elektronenstrahl erzeugte Röntgenbremsstrahlung verwendet. Im Fokus des Elektronenstrahls entsteht sowohl Streustrahlung als auch charakteristische Röntgenstrahlung, wobei letztere zur Elementidentifikation genutzt werden kann. Beim Übergang von angeregten Elektronen in den Grundzustand wird in

ein Spektrum elementcharakteristischer Energiequanten emittiert, das eine Identifikation des Elementes erlaubt. Daher besitzen Elemente mit hoher Ordnungszahl im Vergleich auch deutlich mehr Spitzen im Spektrum. Grundsätzlich handelt es sich beim EDX um ein orts aufgelöstes Verfahren, die Eindringtiefe und Form des Elektronenstrahls hängt jedoch von der Elektronenenergie  $E_0$  und der Dichte  $\rho$  des Targetmaterials ab. Die Eindringtiefe  $R$  des birnenförmigen Profils wird annähernd durch den folgenden Zusammenhang beschrieben [43]:

$$R[nm] = 90 \cdot \rho^{-0,8}[gcm^{-3}]E_0^{1,3}[keV] \text{ für } E_0 \leq 10keV \quad (5.2)$$

$$R[nm] = 45 \cdot \rho^{-0,9}[gcm^{-3}]E_0^{1,7}[keV] \text{ für } E_0 > 10keV. \quad (5.3)$$

Für Silizium ergibt sich bei einer Energie von 10 keV eine Eindringtiefe von etwa  $1\mu m$ . Durch Sekundär- oder Tertiäranregungen kann jedoch das anhand der emittierten charakteristischen Röntgenstrahlung identifizierte Element auch in einem mehrere  $\mu m$  ausgedehnten Kugelradius um den Strahleintritt herum liegen.

Sowohl das am HMI als auch an der TUHH verwendete REM verfügen über einen EDX-Zusatz mit einem SiLi-Halbleiterdetektor. Die auflösbare Nachweisgrenze liegt je nach Element bei etwa 1 At.%

### 5.1.3. Röntgendiffraktometrie XRD

Im Jahre 1912 entdeckte M.V.LAUE bei der Bestrahlung von Kristallen mit Röntgenlicht, dass dieses mit dem Gitter in Wechselwirkung tritt, sofern die Wellenlänge der Strahlung eine ähnliche Größenordnung wie die Gitterabstände besitzt. Eine Erklärung dafür liefert die Bragg-Bedingung nach

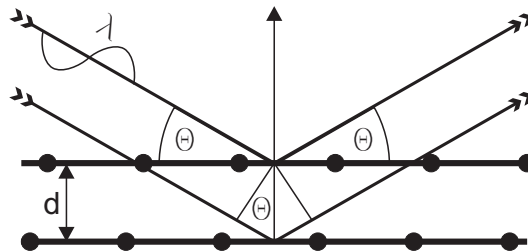


Abbildung 5.1.: Wellenreflexionen an Kristallebenenscharen.

Abbildung 5.1: Tritt Röntgenstrahlung der Wellenlänge  $\lambda$  unter einem definierten Einfallswinkel  $\theta$  auf die Oberfläche eines kristallinen Körpers, so

## 5. Untersuchungsmethoden

werden die einfallenden Wellen an unterschiedlichen Netzebenenscharen reflektiert und überlagern sich genau dann konstruktiv, wenn die Braggsche Beugungsbedingung erfüllt ist[8].

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta \quad (5.4)$$

Es bezeichnet  $n$  ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge und  $d_{hkl}$  den Netzebenenabstand des Kristalls. Für die röntgendiffraktometrische Untersuchung wird monochromatische Strahlung von bekannter Wellenlänge verwendet. Der Detektor befindet sich unter dem Winkel  $2\theta$  der Quelle gegenüber. Durch Änderung des Winkels  $2\theta$  ergibt sich ein Röntgenbeugungsdiagramm, in dem die Intensität in Abhängigkeit von  $2\theta$  aufgetragen ist. Die Gleichung 5.4 liefert zu den ermittelten Winkeln  $2\theta$  die zugehörigen Netzebenenabstände, die mit Literaturwerten der mutmaßlichen Kristallite verglichen werden können. Es ist auch möglich, das Diagramm mit Referenzspektren zu vergleichen, die aus Messungen an Pulverproben entstanden sind. Eine der am häufigsten verwendete Datenbank ist das vom INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA herausgegebene PDF (Powder Diffraction File), das auch in dieser Arbeit zur Bestimmung der Kristalle verwendet wurde [74].

Die Form der Beugungsreflexe gibt Auskunft über die durchschnittliche Größe der Kristallite. Handelt es sich um schwach kristalline Schichten, so sind nur wenige Netzebenen in der Probe enthalten. Das Beugungsdiagramm zeigt dann geringe Intensitäten mit verbreiterten Reflexen. Bei amorphen Proben zeigt sich ein kontinuierliches Streuspektrum ohne Reflexe. Zur quantitativen Bestimmung des durchschnittlichen Kristallitdurchmessers  $D$  bei Korngrößen unter 100 nm kann auf die Scherrer-Gleichung 5.5 zurück gegriffen werden [75, 76].

$$D = \frac{K \cdot \lambda \cdot 57,3}{H_B \cdot \cos \theta} \quad (5.5)$$

$K$  ist ein Korrekturfaktor der in Abhängigkeit der Kristallform zwischen 0,89 und 1,39 liegt. Für unbekannte Formen wird vielfach  $K=1$  gesetzt.  $\theta$  beschreibt den Beugungswinkel und  $H_B$  die mittlere Halbwertsbreite des Reflexes in Winkelgraden.

Die Untersuchungen wurden an einem Großwinkelgoniometer vom Typ Philips PW 1820 durchgeführt. Der Röntgengenerator PW 1830 der gleichen Fa. erzeugt eine Cu- $K_\alpha$ -Strahlung der Wellenlänge  $\lambda=0,1541838$  nm. Ebenfalls auftretende Cu- $K_\beta$ -Strahlung wird durch Filter und einen Kristallmonochromator weggedämpft. Der analysierte Bereich hat einen Durchmesser von etwa 1 cm. Die Messungen wurden in einem Winkelbereich von  $20^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$

durchgeführt. Die Eindringtiefe ist je nach Material mit  $1\ \mu\text{m}$  -  $10\ \mu\text{m}$  groß genug, um das unter der Schicht befindliche Substrat ebenfalls zu detektieren.

### 5.1.4. Röntgeninduzierte Photoelektronenspektroskopie XPS

Bei der Photoelektronenspektroskopie wird eine Probe mit elektromagnetischer Strahlung bekannter Energie  $E_P$  bestrahlt, so dass aufgrund des äußeren Fotoeffektes Elektronen der kinetischen Energie  $E_k$  frei werden [77]. Über die lichtelektrische Gleichung ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$E_k = E_P - E_B - \phi. \quad (5.6)$$

Unter Berücksichtigung der Austrittsarbeit  $\phi$  ist es möglich, anhand der Bindungsenergie  $E_B$  ein Element eindeutig zu identifizieren. Der Einsatz von Röntgenstrahlung als Quelle ermöglicht Energiebereiche von Bindungen zur Identifikation der meisten Elemente außer Wasserstoff und Helium. Die unter Hochvakuum durchgeführte Messung der Elektronen wird meist mit einem Halbkugelanalysator durchgeführt, bei dem über elektrostatische Linsen und Potenzialplatten nur Elektronen bestimmter Energie detektiert werden. Durch kontinuierliche Änderung des Filters entsteht ein Spektrum, welches zur Analyse der Bindungstypen genutzt wird. Anhand der Intensität der Spitzen ist eine quantitative Analyse in Abhängigkeit vom Element mit einer minimalen Auflösung von etwa 0,1 At% möglich. Die Anregung erfolgt innerhalb der ersten 10 Atomlagen. XPS ist ein zerstörungsfreies Oberflächenverfahren. Durch Abblenden der Röntgenstrahlung oder elektronenoptische Begrenzung des Erfassungsbereichs ist es möglich, eine vergleichsweise grobe Ortsauflösung zwischen 10-100  $\mu\text{m}$  zu erreichen. Die XPS-Untersuchungen wurden bei der Firma OFG-Analytik durchgeführt, die das Verfahren in Kombination mit einem Argonionenstrahl einsetzt, der einen physikalischen Abtrag der Oberfläche ermöglicht. In dieser Kombination konnten ortsaufgelöste Tiefenprofile erstellt werden, die insbesondere für die Analyse der Zwischenschichten in dieser Arbeit verwendet wurden.

### 5.1.5. Sekundärionenmassenspektroskopie SIMS

Die Sekundärionenmassenspektroskopie ist ein zerstörendes Analyseverfahren zur quantitativen Bestimmung einer Probenzusammensetzung. Das Prinzip besteht darin, die Probenoberfläche mit hochenergetischen Ionen (Pri-

## 5. Untersuchungsmethoden

märionen) von bis zu 20 keV zu beschließen und die abgetragenen ionisierten Teilchen (Sekundärionen) massenspektrometrisch zu erfassen. Für die Primärionen werden in Abhängigkeit des zu untersuchenden Materials hauptsächlich  $O_2^+$  und  $O_2^-$ , sowie  $Ar^+$  und  $Cs^+$  verwendet. Da es sich bei dem Primärstrahl um einen geladenen Teilchenstrahl handelt, kann dieser elektromagnetisch oder elektrostatisch abgelenkt und fokussiert werden. Es können dadurch gezielte Bereiche der Probe orts aufgelöst in Form eines Flächen- oder Linienrasters untersucht werden. Die durch ein Massenspektrometer erfassten Sekundärionen ermöglichen die Identifikation der abgetragenen Teilchen anhand ihrer Masse und Ladung. Die Intensitätsmessung liegt durch die Massenspektrometrie in einem hohen dynamischen Bereich und besitzt in Abhängigkeit der Ionisierbarkeit der Teilchen eine theoretische Nachweisgrenze von 0,01 ng/g für die empfindlichsten und  $0,01\mu\text{g/g}$  für die unempfindlichsten Elemente [77]. In der Praxis liegt die Nachweisgrenze aufgrund der Komplexität des Spektrums und der Interferenz der Teilchen deutlich darüber. Dennoch ist SIMS eines der wenigen Verfahren, mit denen Dotierungen in Silizium sinnvoll nachweisbar sind. So liegt beispielsweise die Nachweisgrenze von Bor in Silizium für hochauflösenden SIMS-Messungen bei  $2 \cdot 10^{13} \text{ At./cm}^3$ . Ein weiteres Merkmal ist die Möglichkeit, anhand der Sputterrate, also der Abtragsgeschwindigkeit, ein orts aufgelöstes Tiefenprofil der Probe zu erstellen. In Verbindung mit der Primärstrahlableitung ist es somit möglich, eine dreidimensionale Verteilungsanalyse durchzuführen. Nachteile des Verfahrens sind die relativ komplexe Identifikation der ionisierten Teilchen, da nicht immer einzelne Elemente ionisiert werden, sowie der hohe apparative Aufwand in Form einer Ultrahochvakuumkammer und die Zerstörung der Probe.

Die SIMS-Analysen wurden bei der Firma RTG Mikroanalyse in einem Cameca IMS 4f-E6 System durchgeführt, bei dem  $Cs^+$  als Primärionen verwendet wurden.

### 5.1.6. Elastic Recoil Detection Analysis ERDA

Bei der elastischen Rückstreuanalyse (ERDA) werden hochenergetische Schwerionen in einem flachen Winkel auf die Probe geschossen. Die Schwerionen lösen Atome aus der Probe, deren Energie und Flugzeit durch einen Halbleitersensor detektiert werden. Anhand des Zusammenhangs  $E = M/2 \cdot v^2$  kann die Masse der vorwärts gestreuten Atome bestimmt werden. Die Konzentration eines Elementes wird an der gemessenen Anzahl an Atomen bestimmt. Das Verfahren wird hier für die Bestimmung der elementaren Zusammensetzung der abgeschiedenen und kristallisierten Schichten verwendet. Alle

ERDA-Messungen wurden am ISL des Helmholtz-Zentrums für Materialien und Energie in Berlin durchgeführt. Die Bestrahlung des Substrates erfolgte bei Energien von 230 MeV mit einem  $^{129}\text{Xe}^{17+}$  Ionenstrahl. Die praktische Nachweisgrenze des Verfahrens liegt bei etwa 0,01 At. %.

### 5.1.7. Ramanspektroskopie

Bei der Ramanspektroskopie werden die Proben monochromatischem Licht ausgesetzt. Aufgrund der inelastischen Streuung von Licht an der Materie, die beispielsweise durch Elektronenspinänderung oder Gitterschwingungen verursacht wird, emittiert die Probenoberfläche neben der eingestrahlten Wellenlänge (Rayleigh-Streuung) ein Spektrum aus höheren oder niedrigeren Frequenzen (Stokes-Raman-Streuung bzw. anti-Stokes-Raman-Streuung). Der Anteil an inelastisch gestreutem Licht ist aber um Faktor 1000-10000 geringer als das gestreute Licht, das der Anregungswellenlänge entspricht. Das Auflösungsvermögen des Verfahrens ist dementsprechend gering. Das von einem Detektor erfasste Spektrum wird in der Regel als Verschiebung der detektierten Wellenlängen zu der Anregungswellenlänge aufgetragen (Raman Shift). Aufgrund der Auflösungsschwäche eignet sich das Verfahren weniger um eine quantitative Elementkonzentration zu bestimmen, sondern vielmehr erhält man eine statistische Aussage über den Zustand bezüglich vorherrschendem Bindungstyp, Kristallinitätsgrad und Materialverspannung. In Abbildung 5.2 sind Raman Shift-Spektren von Silizium aufgetragen. Einkristallines Silizium (c-Si) zeichnet sich durch eine

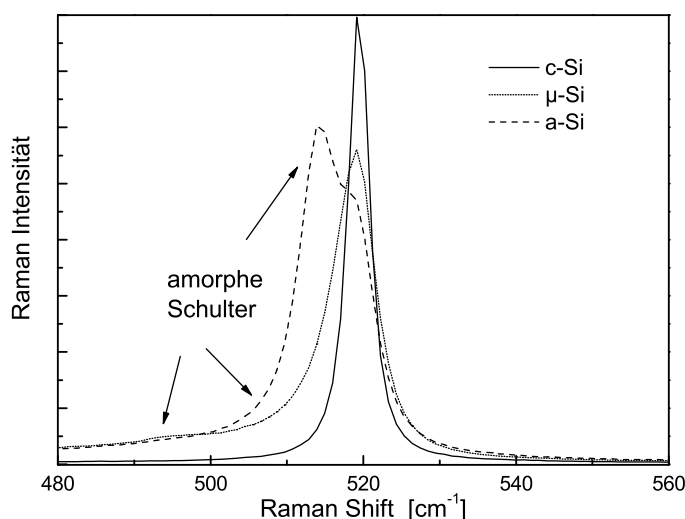


Abbildung 5.2.: Raman-Spektren von Silizium mit unterschiedlichem Kristallinitätsgrad.

hohe Regelmäßigkeit des Gitters aus, dementsprechend schmal und intensiv ist das resultierende Raman-Spektrum. Je geringer der Kristallisationsgrad, desto breiter und flacher wird das Spektrum ( $\mu$ -C). Bei amorphem Material ist aufgrund der veränderten Struktur ein im Vergleich zu c-Si verschobenes Spektrum zu beobachten (a-Si). Das Verfahren wurde in dieser Arbeit als qualitätsbewertendes Verfahren für den Kristallisationsgrad der mit dem Elektronenstrahl überfahrenen Proben verwendet. Die Spektren wurden beim Kooperationspartner Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie SE1 an einem Mikro-Raman-System DILOR/ISA LabRAM 010 erstellt. Die Anregung erfolgte mit einem HeNe-Laser bei einer Wellenlänge von 630nm, was bei Silizium eine ungefähre Eindringtiefe von 5  $\mu$ m bedeutet.

### 5.1.8. Oberflächentopografie und Schichtspannungen

Die Bestimmung der Schichtdicke von abgeschiedenen Schichten wurde entweder durch Wiegen der Proben oder mit einem Profilometer vorgenommen. Die durch das Wiegen ermittelte Schichtdicke ist, bedingt durch die Annahme der stoffspezifischen Dichte und der homogenen Beschichtung, mit einem Fehler behaftet. Aus diesem Grund wurde die Schichtdickenerfassung entweder durch eine Profilometermessung vorgenommen oder zumindest überprüft. Das verwendete Profilometer  $\alpha$ -Step 200 der Fa. Tencor Instruments ist eine Apparatur zur Bestimmung von Profilen und Kantenhöhen. Das Gerät verfügt über eine Nadel (Stylus), die mit einer Gewichtskraft von 40  $\mu$ N mit konstanter Vorschubgeschwindigkeit über die Probe geführt wird. Um die vertikal angeordnete Nadel befindet sich eine Spule, die eine Änderung der Lage in Form eines induzierten Stromes registriert. Mit diesem Messgerät lassen sich Rauigkeiten und Stufenhöhen mit einer Genauigkeit von bis zu 0,5 nm erfassen. Das Verfahren ist bei nicht zu weichen Schichten zerstörungsfrei. Für die eigentliche Bestimmung der Schichtdicke wird ein Teil des Substrates vor der Beschichtung abgedeckt und die resultierende Stufe vermessen.

Oberflächenstrukturen wurden in dieser Arbeit mit dem Messsystem Microfocus der Fa. UBM Messtechnik erfasst. Das System erfüllt ähnliche Aufgaben wie das Profilometer, arbeitet jedoch mit einem berührungslosen, optischen Messprinzip. Es verfügt als Lichtquelle über eine Laserdiode mit der Wellenlänge  $\lambda=780$  nm. Der Messlichtstrahl wird auf einen Brennpunkt-durchmesser von unter 1  $\mu$ m fokussiert und trifft so auf die Probe. Das von der Probenoberfläche reflektierte Licht trifft auf eine Differentialfotodiode. Bei einer Abstandsänderung der Oberfläche zum Sensor verändert sich der

Fokus und wird entsprechend nachgeführt. Die differentiale Änderung wird als Höhe erfasst.

Des Weiteren wurde das Laserprofilometer für die Bestimmung der Schichtspannung zwischen Glas und Zwischenschicht verwendet. Hierfür wurde von der Probe vor und nach der Beschichtung jeweils ein Flächenprofil aufgenommen und dieses mit einer mathematischen Software geometrisch voneinander subtrahiert und der Radius  $R$  der resultierenden Kugeloberfläche bestimmt. Geht man von einer geringen Schichtdicke im Vergleich zur Substratdicke aus, so kann die mittlere Schichtspannung  $\sigma$  mit Hilfe des folgenden Zusammenhangs bestimmt werden [78]:

$$\sigma = \frac{E}{1 - \nu} \cdot \frac{t_w^2}{6 \cdot R \cdot d} \quad (5.7)$$

Hierbei ist  $E$  das Elastizitätsmodul,  $\nu$  die Poissonzahl,  $t_w$  die Dicke des Substrates und  $d$  die Dicke der Schicht.

## 5.2. Elektrische Untersuchungsverfahren

### 5.2.1. Elektrische Leitfähigkeitsmessung

Die Bestimmung des spezifischen elektrischen Widerstandes der Schichten erfolgte mit dem Prinzip der Vierspitzenmessung. Bei diesem Messprinzip wird mit einer Konstantstromquelle ein Strom über zwei Spitzen in die Probe eingepreßt und über zwei weitere Spitzen die an der Probe abfallende Spannung mit einem Voltmeter gemessen. Auf diese Weise verfälschen der Kontakt- und der Zuleitungswiderstand nicht die Messung, da die Spannungsmessung in der Regel mit einem hochohmigen Voltmeter durchgeführt wird, welches nahezu stromlos arbeitet. Die gebräuchlichsten Anordnungen, die nach diesem Prinzip arbeiten sind die nach J.L VAN DER PAUW und die nach H. SALOW. Das eingesetzte Vierspitzenmessgerät „Four Point Probe 100“ der Fa. Veeco verwendet das Prinzip von H. SALOW. Der spezifische elektrische Schichtwiderstand ergibt sich aus folgender Gleichung:

$$\rho_{Salow} = 2\pi \cdot s \cdot \frac{U_{bc}}{I_{ad}} \cdot K \quad (5.8)$$

Hierbei ist  $s$  der äquidistante Spitzenabstand der vier in der Reihe angeordneten Spitzen a,b,c und d, mit den Strom führenden Nadeln außen, und  $K$  der Korrekturfaktor, der bei großem Verhältnis von Spitzenabstand  $s$  zur Schichtdicke  $d$  ( $s/d > 3$ ) mit 1 vernachlässigbar ist. Bei dem vom Messgerät vorgegebenen  $s = 500 \mu m$  ist dies bei den untersuchten Schichten der Fall.

### 5.2.2. Fotolumineszenz PL

Die Fotolumineszenzmessung ist ein berührungsloses integrales Verfahren zur Bestimmung von Überschussladungsträgerkonzentrationen. Wird ein Halbleiter durch Photonen der Energie  $E_P = h \cdot \nu$  angeregt, die größer ist als die Bandlücke, so werden Ladungsträger vom Valenz- ins Leitungsband befördert und damit Elektronen-Lochpaare erzeugt. Nach einer statistisch gemittelten Lebensdauer  $\tau$  rekombinieren die Ladungsträger über die in Kapitel 2.2.2 dargestellten Mechanismen. Bei dem Fotolumineszenzverfahren wird die Energie bzw. Wellenlänge der emittierten Photonen aus der strahlenden Band-Band Rekombination detektiert. Das emittierte Spektrum liefert zeitlich aufintegriert ein direktes Abbild der Minoritätsträgerkonzentration. Das Verfahren bietet damit prinzipiell die Möglichkeit, sowohl die Konzentration der Ladungsträger, als auch auch die Lebensdauer bezüglich der strahlenden Rekombination über den Zusammenhang  $\tau = 1/B \cdot \Delta n$  zu bestimmen (mit  $B = 10^{-14} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$  für Si bei 300K). Das Augenmerk in dieser Arbeit lag jedoch in erster Linie darauf, die photoelektrische Aktivität des Absorbers zu identifizieren und damit Proben für die aufwändige Zellpräparation zu selektieren.

Die Messungen wurden am Helmholtz-Zentrum SE1 in Berlin durchgeführt. Die Anregung erfolgte über einen Laser mit der Wellenlänge 500 nm, einer Pulslänge von 0,5 ns und einer Leistung von 100  $\mu\text{J}$ . Als Referenz wurde das PL-Signal eines einkristallinen Floatzone(100)Wafers verwendet.

### 5.2.3. Kontaktlose Fotoleitungsmessung TPCD

Eine weitere verwendete Methode zur kontaktlosen elektrischen Charakterisierung des Absorbers ist das TPCD-Verfahren (Transient PhotoConductance Decay). Die zu untersuchende Probe liegt hierbei auf der Induktivität eines Schwingkreises und wird mit Laserpulsen beleuchtet. Durch die Änderung der Leitfähigkeit des Absorbers wird der Schwingkreis verstimmt, und man erhält an diesem ein anklingendes bzw. abklingendes Bedämpfungssignal. Prinzipiell ist es auch mit diesem Verfahren möglich, die Minoritätsträgerlebensdauer zu bestimmen, da das Bedämpfungssignal  $\Delta V$  direkt proportional zur Änderung der elektrischen Leitfähigkeit  $\Delta\sigma$  und damit zur Änderung der Ladungsträgerkonzentration  $\Delta n$  ist.

$$\tau_{eff} = -\frac{\Delta n}{\frac{d\Delta n}{dt}} = -\frac{\Delta\sigma}{\frac{d\Delta\sigma}{dt}} = -\frac{\Delta V}{\frac{d\Delta V}{dt}} \quad (5.9)$$

### 5.2.4. Quanteneffizienzmessung QE

Die Quanteneffizienzmessung beschreibt das Verfahren zur Bestimmung der spektralen Empfindlichkeit einer Solarzelle. Die Quanteneffizienz  $QE$  ist definiert als das Verhältnis von generierten Ladungsträgern  $N_e$  zu den eingestrahlenen Photonen  $N_p(\lambda)$  in Abhängigkeit ihrer Wellenlänge.

$$QE(\lambda) = \frac{N_e}{N_p \lambda} \quad (5.10)$$

Es wird unterschieden zwischen externer Quanteneffizienz EQE und interner Quanteneffizienz IQE. Die EQE beschreibt die spektrale Empfindlichkeit für die Gesamtzahl der eingestrahlenen Photonen, daher wirken sich sowohl Reflexionen als auch Abschattungen auf die Größe aus. Die IQE hingegen berücksichtigt nur die Photonen, die in den Kristall eindringen. Das Blockschaltbild der Apparatur zur Messung der QE ist in Abbildung 5.3 wiedergegeben. Sie besteht aus einer Lichtquelle, der ein Chopper (ca. 100Hz) und

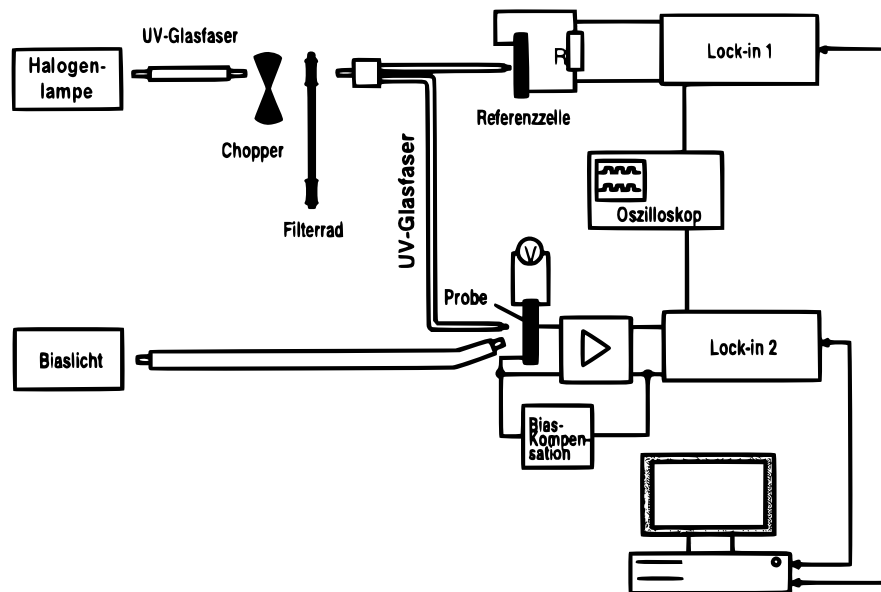


Abbildung 5.3.: Blockschaltbild des Messaufbaus für die Bestimmung der Quanteneffizienz [11].

ein Farbfilterrad folgen. Das Filterrad deckt das zu untersuchende Spektrum ab. Das monochromatische Licht wird je zur Hälfte der kontaktierten Probe und einer Referenzzelle mit bekannter spektraler Empfindlichkeit zugeführt. Die Kurzschlussströme beider Zellen werden mittels Lock-in-Verstärkern aufgezeichnet, die das aufmodulierte Choppersignal schmalbandig filtern und verstärken. Auf diese Weise erhöht sich das Signal-

## 5. Untersuchungsmethoden

Rauschverhältnis, was die Messung sehr kleiner Ströme ermöglicht ( $<10^{-9}$ ). Ferner ist es dadurch möglich, die zu untersuchende Zelle mit einem Biaslicht zu beleuchten, das eine im Vergleich zum Spektrallicht deutlich höhere Intensität besitzt. Intensitätsabhängige Parameter verfälschen somit nicht die Messung. Abbildung 5.4 zeigt die spektrale Empfindlichkeit einer hocheffizienten Silizium-Solarzelle mit transparentem Emittor. An dem Verlauf lässt sich erkennen, dass im Energiebereich oberhalb der Halbleiterbandlücke eine nahezu vollständige Absorption der Lichtquanten erfolgt. Anstelle

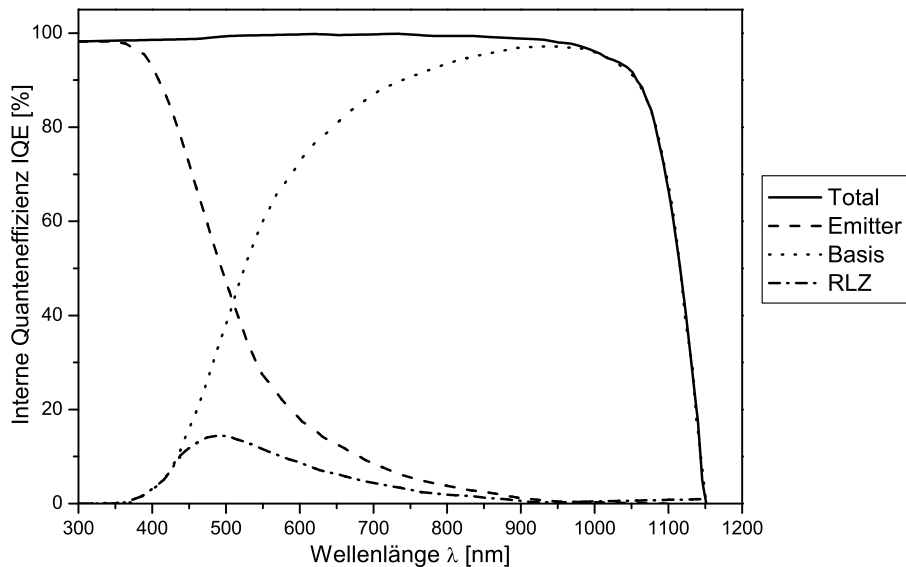


Abbildung 5.4.: Interne Quanteneffizienz IQE einer hocheffizienten Silizium-Solarzelle. Die Absorption erfolgt je nach Wellenlänge in unterschiedlichen Bereichen der Zelle. [11].

eines Farbrades kommt bei der am Helmholtz-Zentrum SE1 durchgeführten Quanteneffizienzmessung ein Monochromator zum Einsatz, der einen kontinuierlichen Farbübergang ermöglicht. Das Wellenlängenspektrum reicht dabei von 350nm bis 1300nm, was die durch die Bandlücke von Silizium gegebene maximale Wellenlänge von 1100nm in jedem Fall abdeckt.

### 5.2.5. I(U) Kennlinienmessung

Die Messung der Strom-Spannungscharakteristik einer Solarzelle stellt das zentrale Element der Charakterisierung dar. Hierbei ist der Strom-Spannungsverlauf unter Beleuchtung von besonderem Interesse, da sich aus der sogenannten Hellkennlinie die in Kapitel 2.1.3 beschriebenen charakteristischen Daten einer Solarzelle ablesen lassen. Im Einzelnen sind dies:

- Leerlaufspannung  $U_{LL}$

- Kurzschlussstrom  $I_{KS}$
- Maximale Leistung  $P_{max} = U_{Pmax} \cdot I_{Pmax}$
- Füllfaktor  $FF$
- Wirkungsgrad  $\eta$

Damit die Parameter dem realen Betrieb möglichst nahe kommen und die Vergleichbarkeit mit anderen Zellen gegeben ist, wird bei einem Anregungsspektrum von AM1,5 gemessen (siehe Abbildung 2.1). Ein solches Spektrum wird idealerweise durch eine kalibrierte Xenon-Hochdrucklampe in Verbindung mit einigen Filtern erzeugt. In Verbindung mit einer Messanordnung ergibt sich ein Sonnensimulator nach Abbildung 5.5. Die Aufnahme

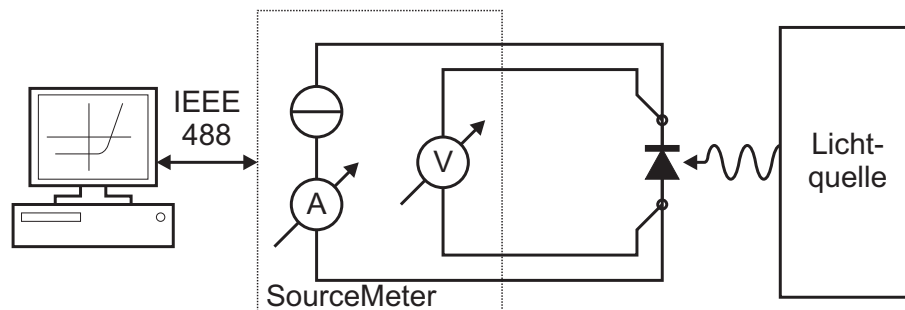


Abbildung 5.5.: Blockschaltbild eines Sonnensimulators.

der Strom-Spannungskennlinie erfolgt folgendermaßen: Eine variable Stromquelle zwingt die Zelle in den Arbeitspunkt, hierbei wird der Strom vom Wert Null bis zum Kurzschlussstrom schrittweise erhöht. Ein Voltmeter gibt die jeweiligen Spannungen an, die über eine PC-Software aufgezeichnet werden. Die Kontaktierung der Probe erfolgt über eine 4-Leiter Verschaltung, analog zur elektrischen Leitfähigkeitsmessung, damit etwaige Zuleitungs- und Kontaktwiderstände nicht die Messung verfälschen. Mit dem gleichen Aufbau ist auch eine Messung der Zelle ohne Beleuchtung möglich, wodurch man die Dunkelstromkennlinie erhält. Die Einflussgrößen auf die Kennlinien sind in Kapitel 2.1.3 bereits ausführlich behandelt worden.

Die hier ermittelten Kennlinien sind zum größten Teil an einem Sonnensimulator des Helmholtz-Zentrum SE1 entstanden. Ein simplifizierter Aufbau kam auch an der TUHH zum Einsatz, wobei die entstandenen Messungen mit einem gewissen Fehler behaftet sind, da anstelle eines kalibrierten Xenon-Leuchtmittels eine handelsübliche Halogen-Glühlampe zum Einsatz kam. Die Vermessung des Spektrums mit einem kalibrierten Bolometer hat jedoch ergeben, dass dieses im Wesentlichen einer Schwarzkörperstrahlung

## *5. Untersuchungsmethoden*

mit 3500K entspricht. Die Beschaltung der Zelle erfolgte mit einem Sourcemeter vom Typ Keithley 2601, ein kombiniertes Gerät aus Stromquelle und Voltmeter. Die 4-Leiterkontaktierung wurde mit einem Sondenhalter der Fa. Süss Microtec durchgeführt.

# 6. Schichtuntersuchungen und Ergebnisse

## 6.1. Zwischenschichten

Für die elektronenstrahlkristallisierte Siliziumsolarzelle auf Glas wurden in früheren Arbeiten Metalle und Metallnitride als potenzielle Zwischenschichten untersucht [45]. Da als Konzept ausschließlich die Frontseitenzelle betrachtet wurde, kamen folglich nur elektrisch leitfähige Metalle in Frage. Wolfram wurde insbesondere durch die Vorteile bezüglich Haftung und Benetzbarkeit als geeignetes Material identifiziert, weshalb im Folgenden dieses Metall genauer untersucht wurde [79]. Da in der Vergangenheit Tantal- und Titanitrid eine hohe Beständigkeit gegen die Siliziumschmelze gezeigt haben, wurde Wolframnitrid ebenfalls in die Betrachtungen einbezogen. Die Wolframsilizidbildung wurde zwar als Hauptgrund für die hohe Haftung ausgemacht, jedoch wurde vereinzelt beobachtet, dass ein vollständiges Durchlegieren des Absorbers geschah, was eine „Passivierung“ von Wolfram vorteilhaft erscheinen lässt. Die hier untersuchten elektrischen Isolatoren Siliziumcarbid und Siliziumoxid bieten prinzipiell eine hohe Beständigkeit und Reinheit für die Siliziumschmelze, erfordern allerdings eine zusätzliche elektrisch leitfähige Zwischenschicht oder ein Solarzellenkonzept, das keine Rückseitenmetallisierung benötigt.

### 6.1.1. PVD Wolfram und Wolframnitrid

#### Aufwachsrate

Die Aufwachsrate wird bestimmt durch das Sputtergas, die eingekoppelte Plasmaleistung, die Temperatur und den Druck während des Sputterprozesses. Von besonderem Interesse bei der verwendeten Anlage Z550 sind hierbei der Prozessdruck und die Temperatur, da nach dem THORNTON-Modell diese Parameter sowohl die Aufwachsrate als auch den Kristallaufbau maßgeblich beeinflussen. Die Abhängigkeit der Aufwachsrate von der zugeführten Leistung ist in dem anlagenbedingten Bereich von 0-1000 W (0-5,66 W/cm<sup>2</sup>)

## 6. Schichtuntersuchungen und Ergebnisse

mit hoher Genauigkeit linear. Abbildung 6.1 zeigt die Aufwachsrate in Abhängigkeit des Argondrucks. Gesputtert wurde sowohl im HF-Diodenbetrieb

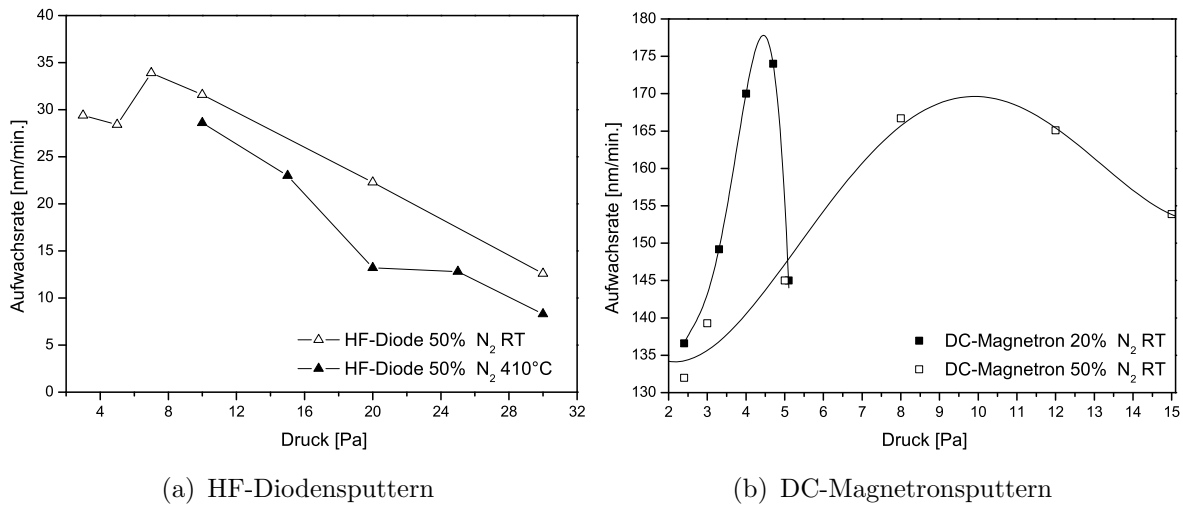


Abbildung 6.1.: Aufwachsrate von Wolframnitrid in Abhängigkeit des Gesamtdrucks bei einer eingekoppelten Plasmaleistung von 500W.

(a) als auch im DC-Magnetronbetrieb (b). Die Generatorleistung betrug in beiden Fällen 500 W, wobei das sich einstellende Potenzial im Hochfrequenzbetrieb mit etwa 1750 V, im Vergleich zum DC-Betrieb mit 270 V, deutlich höher lag. Es ist daher im HF-Betrieb mit einem höheren Ionenbeschuss und damit einer höheren Erwärmung des Substrates zu rechnen. Die Untersuchungen wurden an reaktiv gesputtertem Wolframnitrid durchgeführt, da im Prozess 50% bzw. 20% Stickstoff dem Argongasfluss zugesetzt wurden. Für das HF-Diodensputtern beobachtet man eine Abnahme der Aufwachsrate mit steigendem Druck. Eine Zunahme an Molekülen pro Volumen führt zu einer höheren Anzahl von Stößen im Gasvolumen und reduziert die Diffusionsgeschwindigkeit der Sputteratome. Ferner hat der höhere Druck eine zunehmende Nitrierung des Targets zur Folge, was dieses vor dem Argonbeschuss schützt. Die mutmaßliche Abnahme der Sputterrate bei höherer Temperatur ist wahrscheinlich auf eine dichtere Packung des Gitters zurückzuführen. Im Fall des DC-Magnetronspulterns (b) kann je nach Gaszusammensetzung ein Maximum ausgemacht werden. Offensichtlich nimmt mit steigender Molekülzahl die Sputterrate anfangs zu, da mehr Ionen für den Beschuss der Kathode zur Verfügung stehen, bis ein Maximum erreicht wird, ab dem sich die Moleküle gegenseitig behindern. Bei Variation der Gaszusammensetzung, wie in Abbildung 6.2 gezeigt, beobachtet man einen erwarteten Rückgang der Sputterausbeute mit zunehmendem N<sub>2</sub>-Gehalt.

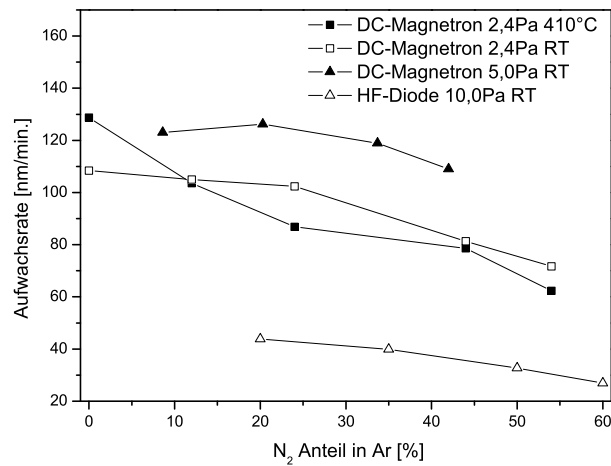


Abbildung 6.2.: Aufwuchsrate in Abhängigkeit des N<sub>2</sub>-Gehalts der Argon Sputtergasatmosphäre bei einer Plasmaleistung von 500W.

Neben der Reduktion der Argon-Sputteratome bei gleichbleibendem Druck resultiert aus einer höheren N<sub>2</sub>-Konzentration eine zunehmende „Vergiftung“ des Targets.

## Struktur

Die mit dem Raster-Elektronenmikroskop untersuchten Querschnitte von Wolframnitridproben, wie in Abbildung 6.3, zeigen ein für das Sputtern bei geringer Temperatur typisches Aufwuchsverhalten. Nach dem in Kapitel 2.4.2 genannten Thornton-Modell ergibt sich durch das niedrige Verhältnis zwischen Abscheidetemperatur zur Schmelztemperatur des Materials ( $T/T_m < 0,1$ ) das Strukturzonenmodell 1. Dieses ist gekennzeichnet durch einen lockeren Aufbau von spitz zulaufenden Kristalliten. Auch Schichten, die bei einer höheren Temperatur von 410°C abgeschieden wurden, zeigen ein säulenförmiges Aufwuchsverhalten, da der Schmelzpunkt von Wolfram bzw. Wolframnitrid immer noch um ein Vielfaches höher liegt. Die abgebildete Schicht wurde durch HF-Diodensputtern bei 13,56 MHz erzeugt, wobei eine im DC-Magnetron Verfahren hergestellte Schicht keinen veränderten Aufbau im REM-Querschnitt erkennen lässt.

## 6. Schichtuntersuchungen und Ergebnisse

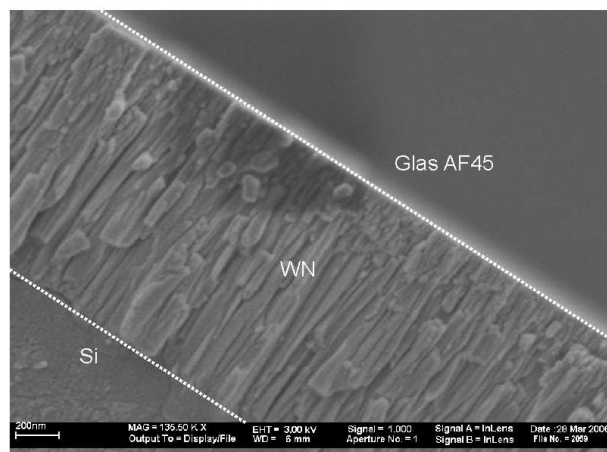


Abbildung 6.3.: REM-Aufnahme des Querschnitts einer Wolframnitrid Schicht auf Glas. Das Kornwachstum verläuft, analog zu dem Aufwachsen von Wolfram, spitz zulaufend.

Abscheidetemperatur	°C	25
Prozessdruck	Pa	10
Plasmaanregung	MHz	13,56
Plasmaleistung	W	500
Rückwärtsleistung	W	20
DC-Potenzial	V	1750
N <sub>2</sub> -Anteil	%	50

### Zusammensetzung

Die Schichtzusammensetzung einiger beispielhafter Proben wurde mit dem ERDA-Verfahren bestimmt. Die Zusammensetzung wurde un etwa 200nm Probentiefe bestimmt, da an der Probenoberfläche stets organische Verunreinigungen das Ergebnis verfälschen würden. Tabelle 6.1 gibt die Zusammensetzung in Abhängigkeit der für die Beschichtung verwendeten Prozessparameter wieder. Für die im Prozess geheizten Proben erkennt man auch bei einem vergleichsweise hohem Stickstoffanteil von 34% in der Argonatmosphäre einen nur geringen Anteil von 2,4% in der Schicht. Erst bei weiterer Erhöhung auf 44% nimmt der Anteil signifikant zu, was ein Indiz dafür ist, dass Stickstoff bis dahin relativ leicht flüchtig in Zwischengitterplätze eingelagert wird und erst bei einem ausreichend hohem Partialdruck ein eigenes Gitter mit Wolfram bildet. Im HF-Dioden-Prozess ist der Stickstoffgehalt der Schicht deutlich höher, wengleich der N<sub>2</sub>-Anteil der Atmosphäre nicht verändert wird. Die Ursache hierfür ist sowohl in der geringeren Temperatur

und dem höheren Prozessdruck als auch in der höheren Ionisationsrate zu suchen.

Tabelle 6.1.: Mit dem ERDA-Verfahren bestimmte atomare Zusammensetzung von Wolfram- und Wolframnitridproben in Abhängigkeit der Prozessparameter.

<b>Probe</b>	<b>#</b>	<b>954</b>	<b>937</b>	<b>938</b>	<b>939</b>
Abscheidetemperatur	°C	410	410	410	25
Prozessdruck	Pa	2,4	2,4	2,4	10
Plasmaanregung	MHz	DC-Mag	DC-Mag	DC-Mag	13,56
Plasmaleistung	W	500	500	500	500
Rückwärtsleistung	W	-	-	-	20
DC-Potenzial	V	268	274	286	1750
N <sub>2</sub> -Anteil	%	17	34	44	44
Ar-Anteil	%	83	66	56	56
W	At.%	99,4	94,3	75,2	45,4
N	At.%	-	2,4	21,0	48,0
H	At.%	0,1	1,1	1,1	2,0
C	At.%	0,1	0,2	0,2	1,6
O	At.%	0,2	1,8	2,1	2,0
Ar	At.%	0,2	0,2	0,4	-

Einen entscheidenden Aufschluss über den anscheinend schlagartigen Anstieg des Stickstoffgehalts geben die Röntgendiffraktometrie(XRD)-Spektren von Proben mit unterschiedlichem N<sub>2</sub>-Anteil im Prozess, dargestellt in Abbildung 6.4. Bis zu einem N<sub>2</sub>-Gehalt von 34% erkennt man fast ausschließlich  $\alpha$ -Wolfram in der kristallinen Phase vorliegen. Der bis dahin enthaltene Stickstoffanteil liegt nicht in kristalliner Phase vor, was die Vermutung nahe legt, dass es auf Zwischengitterplätze eingelagert wird. Mit höherem N<sub>2</sub> Partialdruck erkennt man die zunehmende Bildung von kristallinem W<sub>2</sub>N, bis schließlich ab 54% N<sub>2</sub>-Anteil kein  $\alpha$ -Wolfram mehr vorliegt. Das komplette Ausbleiben der kristallinen Wolframphasen hat eine schlagartige Veränderungen der Materialeigenschaften wie Stickstoffgehalt und elektrische Leitfähigkeit zur Folge.

## 6. Schichtuntersuchungen und Ergebnisse

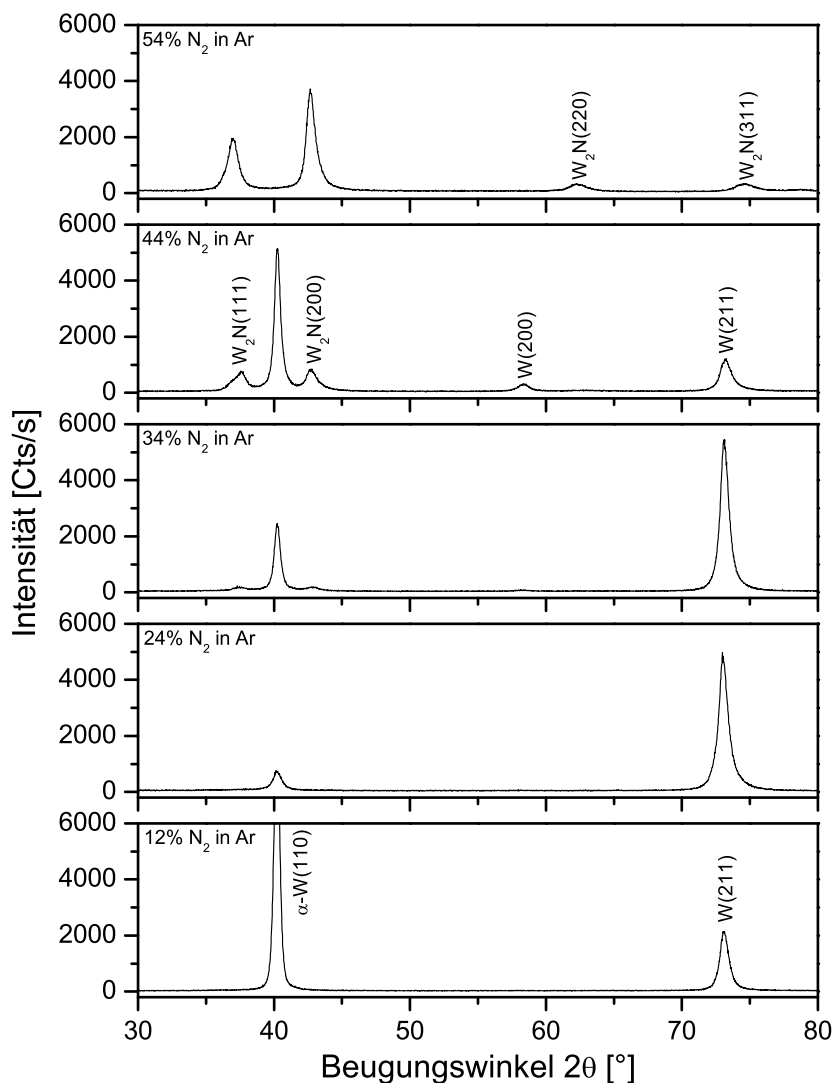


Abbildung 6.4.: XRD Spektren von Wolframnitrid-Schichten mit unterschiedlichem N<sub>2</sub>-Prozessgasanteil bei ansonsten gleichen Parametern.

Abscheidetemperatur	°C	410
Prozessdruck	Pa	2,4
Plasmaanregung	-	DC-Magnetron
Plasmaleistung	W	500
DC-Potenzial	V	268

### Schichtspannungen

Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Wolfram bzw. Wolframnitrid lassen sich durch Variation des Abscheidedrucks in Folge des geänderten Kristallaufbaus verändern. Da die Temperatur bei der Abscheidung, be-

dingt durch den Sputterprozess, bei einer höheren Temperatur erfolgt, führt dies bei nicht angepassten Ausdehnungskoeffizienten von abgeschiedener Schicht und Substrat zu Verformungen nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur. Bei angepassten Ausdehnungskoeffizienten, möglichst über einen weiten Temperaturbereich, kann man davon ausgehen, dass Aufheizzyklen durch die Elektronenstrahlkristallisation nicht zu Ablösungen der Zwischenschicht führen. Abbildung 6.5 zeigt die mit dem Laserprofilometer bestimmten Schichtspannungen von Wolfram und Wolframnitrid in Abhängigkeit des Prozessdrucks.

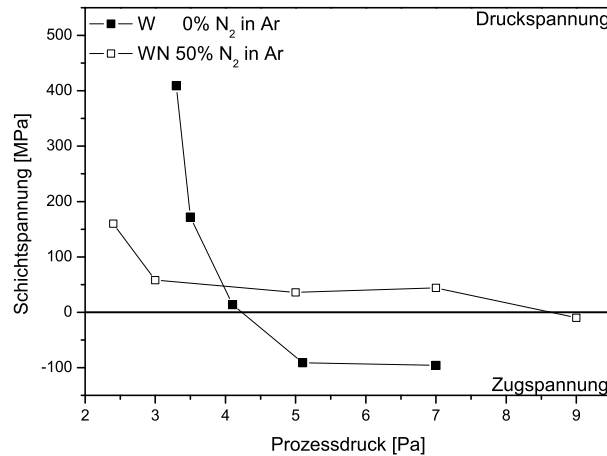


Abbildung 6.5.: Mittlere Schichtspannungen von W und WN auf Glas AF45 in Abhängigkeit des Prozessdrucks und der Sputtergaszusammensetzung.

Abscheidetemperatur	°C	ohne Substratheizung
Plasmaanregung	-	DC-Magnetron
Plasmaleistung	W	500
DC-Potenzial	V	268

Um Verformungen leichter zu detektieren, wurden die Versuche an Glassubstraten mit einer deutlich geringeren Dicke von 0,15 mm im Vergleich zu den Substraten (1,1 mm) durchgeführt. Der Ausdehnungskoeffizient des dünnen Glases entspricht dem von Corning Eagle XG. Für die Wolframbeschichtung beobachtet man eine weitestgehende Spannungsfreiheit für einen Prozessdruck von 4,2 Pa, wohingegen beim Wolframnitrid mit 50% N<sub>2</sub> im Gasfluss eine Spannungsfreiheit erst bei einem deutlich höheren Druck erreicht wird. Man beobachtet jedoch über einen weiten Umgebungsdruckbereich eine hohe Konstanz von leichten Druckspannungen. Eben dieser Bereich ist auch in Ansätzen an der Wolframkurve zu erkennen, jedoch liegt

## 6. Schichtuntersuchungen und Ergebnisse

dieser bei den Zugspannungen. Die Nitrierung von Wolfram führt offenbar zu einer Verschiebung von Zug- zu Druckspannungen. Aufgrund der Bildung von unterschiedlichen Kristallformen je nach Stickstoffgehalt ( $\alpha$ -W,  $W_2N$ ) dürfte es schwierig sein, den konstanten Bereich durch entsprechende Prozessgasatmosphäre stufenlos zwischen Zug- und Druckspannungen zu verschieben.

### Elektrischer Widerstand

Die Einstufung der Eignung als Rückseitenkontakt von Wolfram- und Wolframnitridschichten erfolgt durch die Messung des spezifischen elektrischen Widerstandes. Abbildung 6.6 zeigt den spezifischen elektrischen Schichtwiderstand in Abhängigkeit des Stickstoffanteils in der Argonprozessatmosphäre für unterschiedliche Prozessbedingungen.

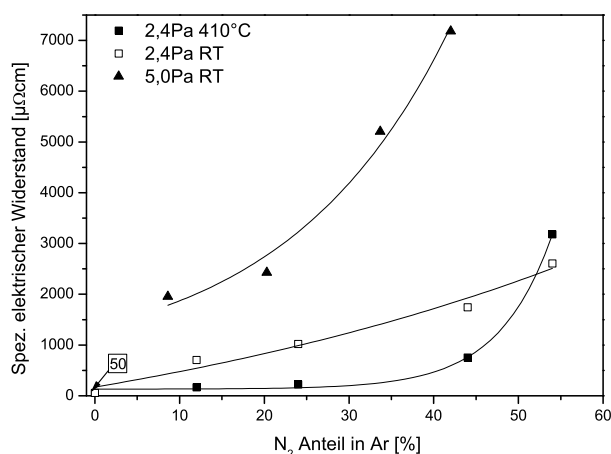


Abbildung 6.6.: Spezifischer elektrischer Widerstand in Abhängigkeit der Sputtergas-Zusammensetzung.

---

Plasmaanregung	-	DC-Magnetron
Plasmaleistung	W	500
DC-Potenzial	V	268

---

Der elektrische Widerstand nimmt mit steigendem Stickstoffanteil generell zu. Sowohl ein höherer Prozessdruck, als auch eine geringere Prozesstemperatur erhöhen den elektrischen Widerstand, was wahrscheinlich auch durch einen vermehrten Stickstoffgehalt zu begründen ist. Auch bei geringerem N<sub>2</sub>-Anteil ist bei einem Prozessdruck von 5 Pa die Bildung von Wolframnitrid im Vergleich zu 2,4 Pa deutlich begünstigt. An der geheizten Probe erkennt man einen schlagartigen Anstieg des elektrischen Widerstandes auf

3mΩcm bei einem Stickstoffanteil von 54%. Dies korreliert mit den Beobachtungen der Kristallstruktur durch das XRD nach Abbildung 6.4, da bei diesem N<sub>2</sub>-Atmosphärengehalt das Ausbleiben von dem bis dahin maßgeblich an der elektrischen Leitung beteiligtem α-W beobachtet wird. Das kristalline W<sub>2</sub>N weist eine deutlich geringere elektrische Leitfähigkeit auf. Bei höherem Prozessdruck oder geringerer Temperatur wird dieser Kristall offensichtlich schon bei geringerem N<sub>2</sub>-Atmosphärengehalt vermehrt gebildet.

### 6.1.2. CVD Wolfram

Im Gegensatz zu der PVD-Abscheidung von Wolfram war ein geeignetes Prozessfenster für die eigens für dieses Projekt aufgebaute PECVD-Anlage noch zu definieren. Ausgehend von Angaben aus der Literatur [80, 81, 82, 55] wurden folgende Parameter im Rahmen der anlagentechnischen Gegebenheiten variiert:

- Substrattemperatur
- Prozessdruck
- Prozessgas-Zusammensetzung
- Plasmaleistung

Die Auswirkungen auf die Schichteigenschaften werden im Folgenden dargestellt.

#### Aufwachsrate

Die Aufwachsrate von Wolfram wurde in Abhängigkeit der Prozessparameter untersucht und ist in Abbildung 6.7 zusammengefasst.

Variationsparameter		Temp.	Druck	H <sub>2</sub> -Fluss	HF-Leist.
Abscheidetemperatur	°C	variiert	360	360	360
Prozessdruck	Pa	120	variiert	2,4	10
WF <sub>6</sub> -Fluss	sccm	5	5	5	5
H <sub>2</sub> -Fluss	sccm	80	80	variiert	80
Ar-Fluss	sccm	10	10	10	10
Plasmaleistung	W	50	50	50	variiert

## 6. Schichtuntersuchungen und Ergebnisse

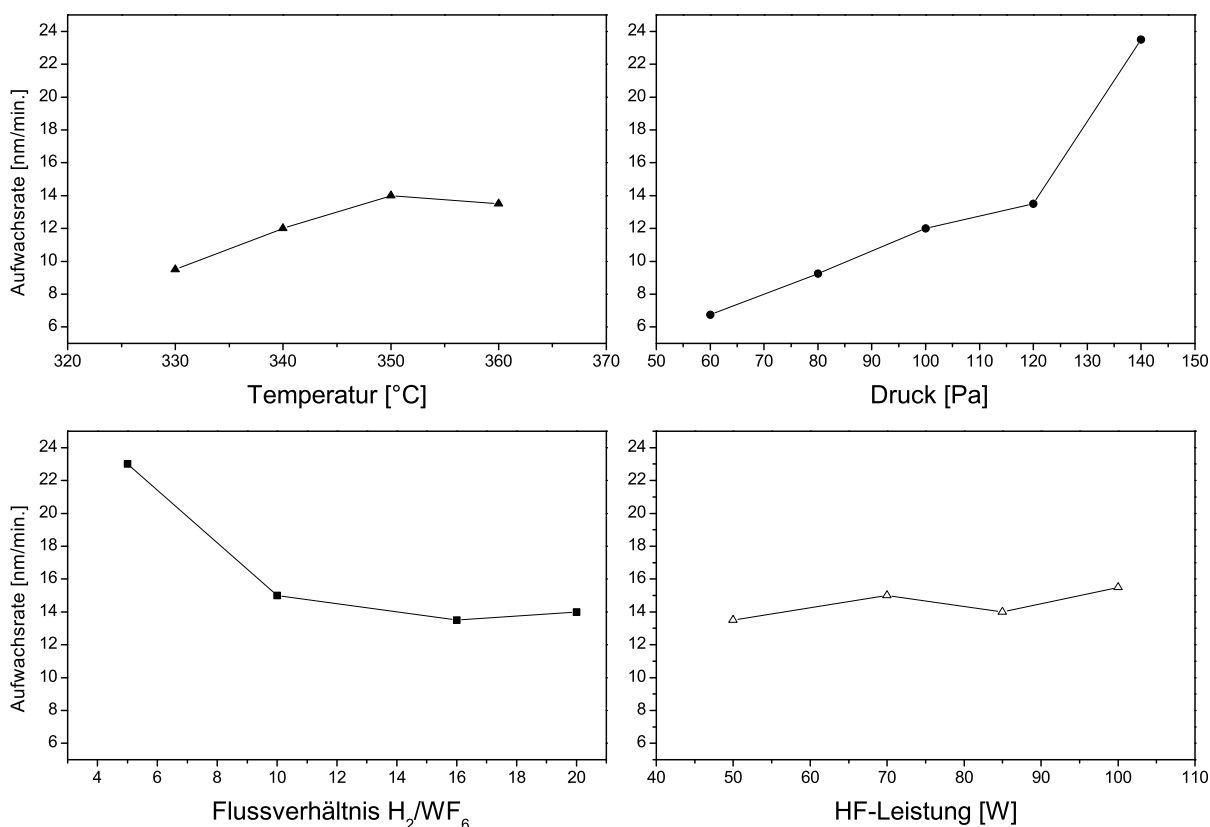


Abbildung 6.7.: Aufwachsrate in Abhängigkeit der variierten Prozessbedingungen.

Die mit der Temperatur ansteigende Aufwachsrate deutet darauf hin, dass der CVD Prozess sich bei dem betrachteten Fenster in dem reaktionsbestimmten Bereich befindet. Unterhalb von 330°C ist die Haftung der aufgetragenen Schicht nur unzureichend, was unmittelbar oder nach wenigen Stunden zu einer Ablösung führte, nachdem das Substrat ausgeschleust wurde. Es ist daher davon auszugehen, dass durch die geringe Temperatur sich nicht vollständig abreagierte Edukte an der Grenzfläche befinden, die in Verbindung mit der Luftfeuchtigkeit reagieren und zur zeitversetzten Ablösung der Schicht führen. Obwohl höhere Temperaturen einen Anstieg der Aufwachsrate erwarten lassen, waren diese aufgrund der apparativen Grenzen nicht erreichbar. Mit steigendem Prozessdruck nimmt die Aufwachsrate kontinuierlich zu. Da ein höherer Druck gleichbedeutend ist mit einer höheren Teilchenanzahl von reaktiven Spezies pro Fläche, nimmt die umgesetzte Menge an Reaktionsprodukten pro Zeit zu. Bis zu einem Druck von 140 Pa, der wegen der zunehmenden Plasmainstabilität nicht weiter erhöht werden konnte, wird der diffusionsbestimmte Bereich bei dieser Reaktion nicht erreicht. Die verhältnismäßige Reduktion des Präkursors WF<sub>6</sub>

im Gemisch mit  $H_2$  bei gleichbleibendem Prozessdruck hat einen erwarteten Rückgang der Aufwachsrate zur Folge. Es ist jedoch zu vermuten, dass durch den erhöhten Wasserstoffanteil die Absättigung von unvollständig abreagierten Fluor-Restprodukten verbessert wird. Erhöht man den Anteil von  $WF_6$  überstöchiometrisch gegenüber  $H_2$ , so verschiebt sich das chemische Gleichgewicht hin zu fluorhaltigen, reaktiven Spezies, die eine Ätzreaktion bewirken und damit die Abscheiderate reduzieren oder sogar ins Gegenteil kehren lassen [81]. Eine Erhöhung der Plasmaleistung bietet in dem betrachteten Bereich keine gesteigerte Aufwachsrate, wie es eigentlich zu vermuten wäre. Die Glimmentladung hat daher eine dissoziierende Wirkung auf das  $WF_6$ , was zwar für eine deutlich reduzierte thermische Aktivierung sorgt, jedoch über diese Funktion hinaus in dem betrachteten Energiefenster keine weitere Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge hat.

## Struktur

Die grobe Struktur des im PECVD-Verfahren abgeschiedenen Wolframs wurde mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops untersucht. Abbildung 6.8 zeigt eine Aufnahme des Querschnitts einer etwa 300nm dicken Beschichtung. Man sieht eine im Vergleich zum PVD-Wolfram körnigere Struktur, wobei auch bei dieser Art der Beschichtung ein leicht kolumnares Wachstum erkennbar ist.

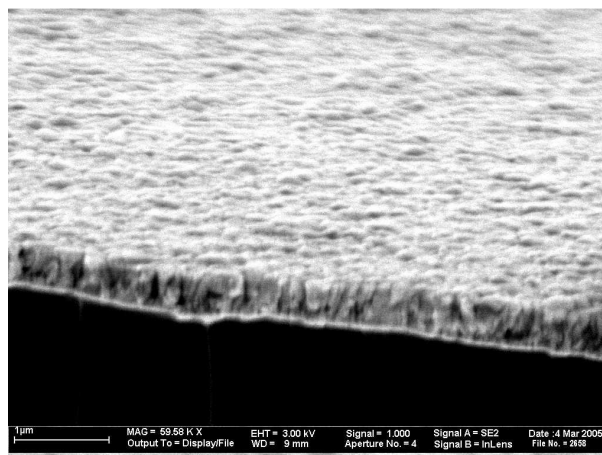


Abbildung 6.8.: REM-Aufnahme des Querschnitts einer PECVD abgeschiedenen Wolframschicht auf Glas.

## 6. Schichtuntersuchungen und Ergebnisse

Abscheidetemperatur	°C	360
Prozessdruck	Pa	120
WF <sub>6</sub> -Fluss	sccm	5
H <sub>2</sub> -Fluss	sccm	80
Ar-Fluss	sccm	10
Plasmaleistung	W	50

### Zusammensetzung

Die mit dem ERDA-Verfahren bestimmte atomare Zusammensetzung von PECVD-abgeschiedenen Wolframschichten zeigen Verunreinigungen unterhalb von 1 At.-%.

Tabelle 6.2.: Atomare Zusammensetzung von PECVD abgeschiedenen Wolframschichten in Abhängigkeit der Prozessparameter.

<b>Probe</b>	<b>#</b>	<b>W13</b>	<b>W16</b>
Abscheidetemperatur	°C	330	330
Prozessdruck	Pa	40	120
WF <sub>6</sub> -Fluss	sccm	25	10
H <sub>2</sub> -Fluss	sccm	75	30
Ar-Fluss	sccm	10	10
Plasmaleistung	W	50	50
W	At.-%	94,0	98,0
N	At.-%	0,2	0,2
H	At.-%	0,8	0,5
C	At.-%	0,4	0,4
O	At.-%	4,4	1,0
F	At.-%	<0,1	<0,1
F Glasoberfläche	10 <sup>15</sup> At./cm <sup>2</sup>	65	20

Probe W13 zeigt einen deutlich erhöhten Sauerstoffanteil, der durch Restfeuchte oder Leckagen verursacht worden sein kann. Bemerkenswert ist der nicht nachweisbare Fluoranteil im Schichtinneren. Jedoch konnte innerhalb der ersten 300 nm des Glases ein deutlicher Anteil an Fluor nachgewiesen werden. Die konkurrierende Ätzreaktion von Fluoriden mit dem SiO<sub>2</sub> zu Beginn des Prozesses sorgt für einen geringfügigen Abtrag des Glases, bis die par-

allel ablaufende Wolframbeschichtung die Oberfläche ausreichend passiviert. Durch diesen Prozess werden Fluoratome an der Glasoberfläche eingelagert, die bei hoher Konzentration das Delaminieren der Schicht begünstigen. So zeigt sich bei Reduktion der Präkursorkonzentration ein deutlich geringerer Fluoranteil an der Glasoberfläche. Mit Hilfe von röntgendiffraktometrischen Spektren, die von PECVD-abgeschiedenen Proben erstellt wurden, konnten anhand der Beugungsreflexe zwei unterschiedliche Morphologien ermittelt werden. Abbildung 6.9 zeigt die XRD-Spektren von Proben, die mit unterschiedlichem Prozessdruck abgeschieden wurden.

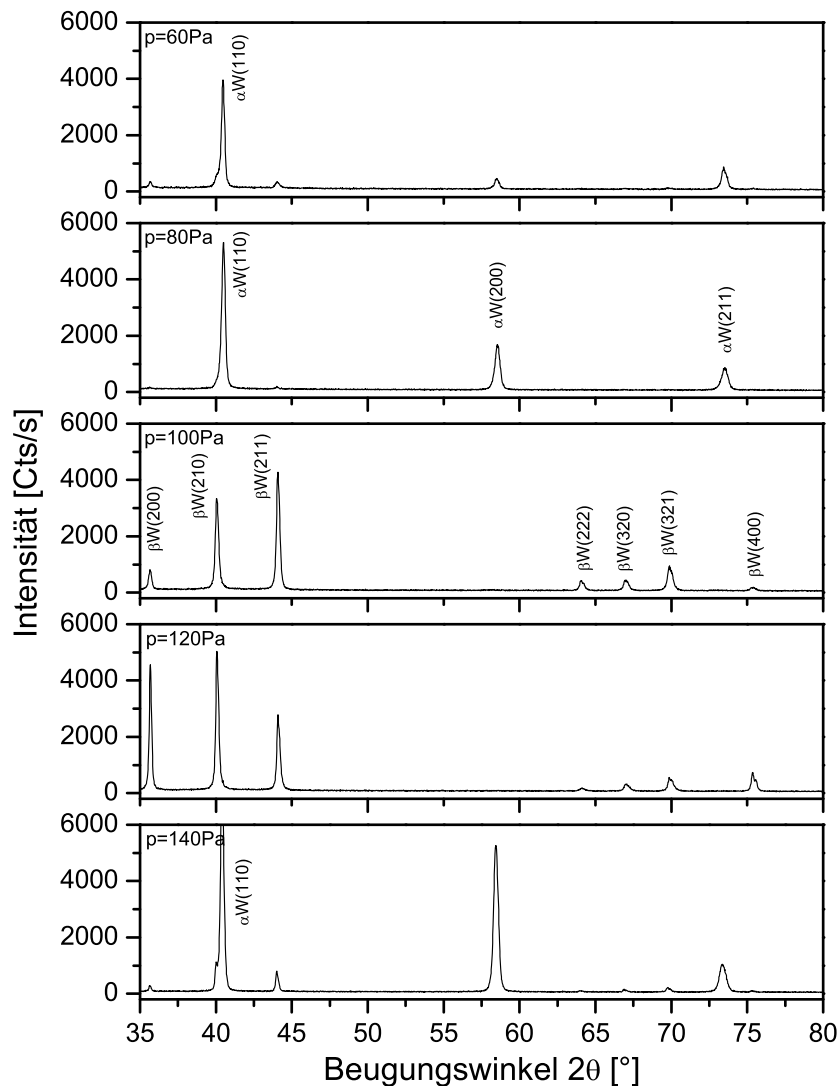


Abbildung 6.9.: XRD Spektren von PECVD-Wolfram mit unterschiedlichem Prozessdruck bei ansonsten gleichen Parametern.

## 6. Schichtuntersuchungen und Ergebnisse

Abscheidetemperatur	°C	360
WF <sub>6</sub> -Fluss	sccm	5
H <sub>2</sub> -Fluss	sccm	80
Ar-Fluss	sccm	10
Plasmaleistung	W	50

Der Vergleich mit Referenzspektren von Pulverproben [74] liefert die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phase des Wolframs, die durch die charakteristischen Beugungslinien eindeutig zuzuordnen sind. Aus der Literatur ist bekannt [83], dass sich das in kubisch flächenzentrierter Kristallform vorliegende  $\alpha$ -Wolfram durch einen geringen elektrischen Widerstand ( $\approx 9\mu\Omega\text{cm}$ ) auszeichnet, wohingegen das  $\beta$ -Wolfram diesbezüglich deutlich höherer liegt ( $\approx 50\mu\Omega\text{cm}$ ). Einen eindeutigen Trend der Vorzugsmorphologie in Abhängigkeit des Prozessdrucks lässt sich nicht erkennen. Es gibt aber Indikationen dafür, dass die Bildung von  $\beta$ -Wolfram durch die Anlagerung von Fluor begünstigt wird und daher der Partialdruck dieses Stoffes über die Morphologie entscheidet. Die Beständigkeit von Wolfram aus dem PECVD-Prozess gegenüber der Elektronenstrahlkristallisation wurde auf Glassubstraten AF45 überprüft. Die Schichten wurden ohne Abscheidungen von weiteren Materialien mit denen für die Kristallisation üblichen Parametern prozessiert. Es zeigte sich eine hohe thermische Beständigkeit und Haftung der Beschichtung. Der Einfluss

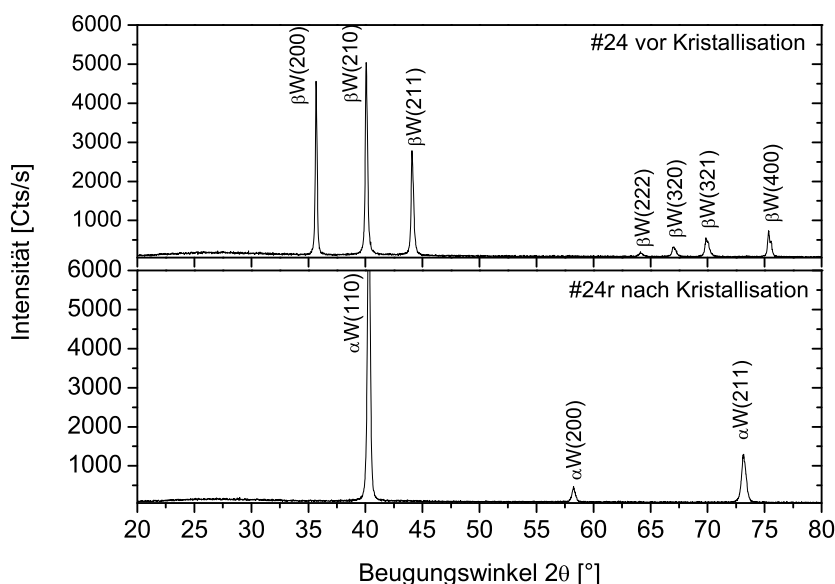


Abbildung 6.10.: Änderung der Kristallmorphologie durch die Elektronenstrahlkristallisation.

der Kristallisation auf die Schichtmorphologie ist durch die XRD-Spektren

in Abbildung 6.10 wiedergegeben. Man erkennt deutlich eine allotrope Umwandlung von  $\beta$ -W zu  $\alpha$ -W, was auch durch die bestimmten spezifischen elektrischen Widerstände von  $48,6 \mu\Omega\text{cm}$  zu  $7,8 \mu\Omega\text{cm}$  unterstützt wird. Dieses Verhalten deckt sich mit den Beobachtungen in [83], die diese Umwandlung für Temperaturen ab  $700^\circ\text{C}$  beschreiben.

## Elektrischer Widerstand

Ausgehend von den Beobachtungen der Morphologie, wonach sich die abgechiedenen Schichten aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Wolfram zusammensetzen, konnte eine Unterscheidung des jeweiligen Anteils anhand des spezifischen elektrischen Widerstandes vorgenommen werden. Abbildung 6.11 zeigt diese in Abhängigkeit von den variierten Prozessparametern.

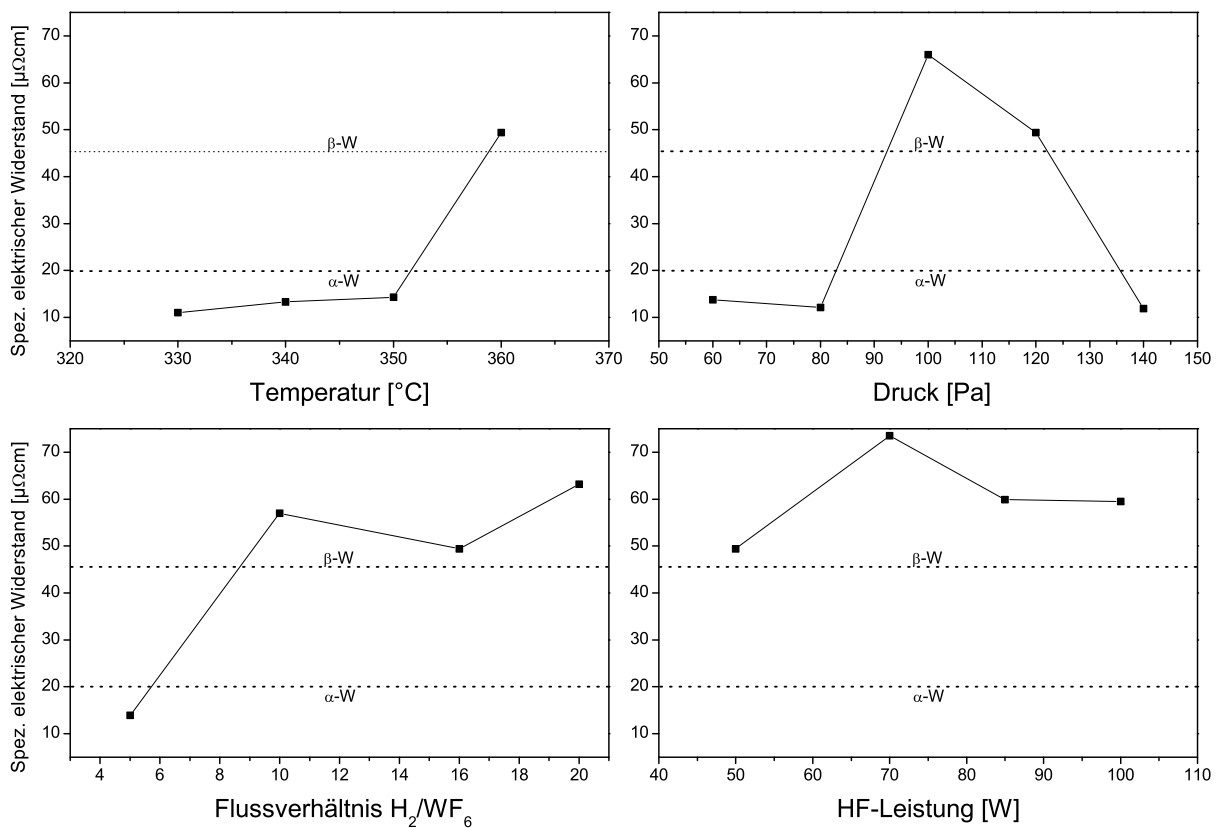


Abbildung 6.11.: Spezifischer elektrischer Widerstand in Abhängigkeit von variierten Prozessbedingungen.

Variationsparameter		Temp.	Druck	H <sub>2</sub> -Fluss	HF-Leist.
Abscheidetemperatur	°C	variiert	360	360	360
Prozessdruck	Pa	120	variiert	2,4	10
WF <sub>6</sub> -Fluss	sccm	5	5	5	5
H <sub>2</sub> -Fluss	sccm	80	80	variiert	80
Ar-Fluss	sccm	10	10	10	10
Plasmaleistung	W	50	50	50	variiert

Der deutlich erkennbare Unterschied zwischen Proben mit geringem elektrischen Widerstand und Proben mit deutlich erhöhtem Widerstand ermöglicht die Einteilung nach  $\alpha$ - und  $\beta$ -Wolfram, wobei die ermittelten Werte in guter Näherung denen der Literatur entsprechen. Die gewählten Grenzen ergeben eine Einteilung der Proben, bei denen der jeweilige Kristall-Anteil überwiegt. So ist anhand der XRD-Spektren in Abbildung 6.9 erkennbar, dass auch Proben mit überwiegendem  $\alpha$ -W-Gehalt (60,80 und 140 Pa) eine  $\beta$ -W Phase enthalten. Aus diesem Grund liegt der zugehörige elektrische Widerstand (Variationsparameter:Druck), je nach  $\beta$ -Anteil, über dem Literaturwert von  $\approx 9 \mu\Omega\text{cm}$  für reines  $\alpha$ -W.

### 6.1.3. Siliziumcarbid

Für die Abscheidung von Siliziumcarbid wurde das Sputterverfahren gewählt. Da es sich um ein nur gering elektrisch leitfähiges Material handelt, wurde zur Beschichtung ausschließlich der Hochfrequenzmodus in Verbindung mit einem Magnetron über der Kathode verwendet. Das Target liegt in stöchiometrischer Zusammensetzung vor (SiC 50:50).

#### Aufwachsrate

Die Aufwachsrate von SiC wurde in Abhängigkeit von der eingekoppelten Hochfrequenzleistung ermittelt und ist in Abbildung 6.12 aufgetragen. Die Messdaten zeigen einen direkt proportionalen Zusammenhang zwischen eingekoppelter Hochfrequenzleistung und Aufwachsrate.

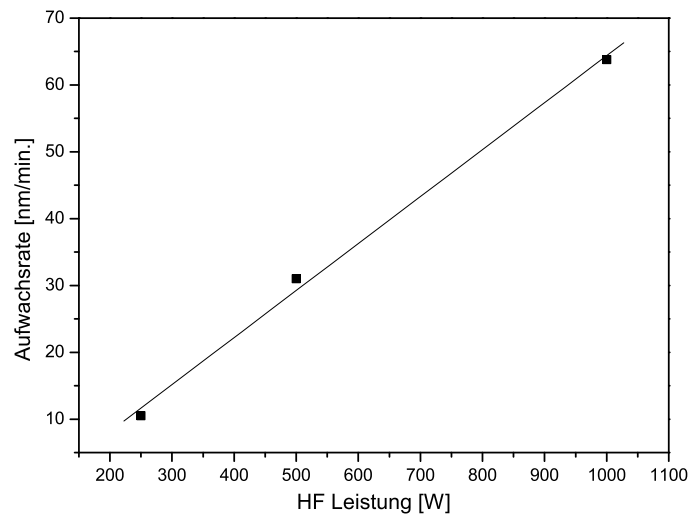


Abbildung 6.12.: Aufwachrate in Abhängigkeit der Hochfrequenzleistung bei einer Argonatmosphäre mit einem Prozessdruck von 4 Pa.

### Struktur

Die abgeschiedenen Schichten haben eine glatte, kratzfeste Oberfläche, die sich durch hohe Haftung auszeichnet und einen Adhäsionstest mit Klebestreifen mühelos übersteht. Abgesehen von einer leicht braunen Färbung sind die Schichten im sichtbaren Licht optisch transparent. Die REM-Aufnahme 6.13 eines kristallisierten Schichtpaketes mit SiC als Zwischenschicht zeigt eine feinkörnige, dichte Struktur mit einer sehr glatten Oberfläche. Ein Einlegieren von SiC in das darüberliegende Silizium, wie es bei Wolfram der Fall ist, wird nicht beobachtet.

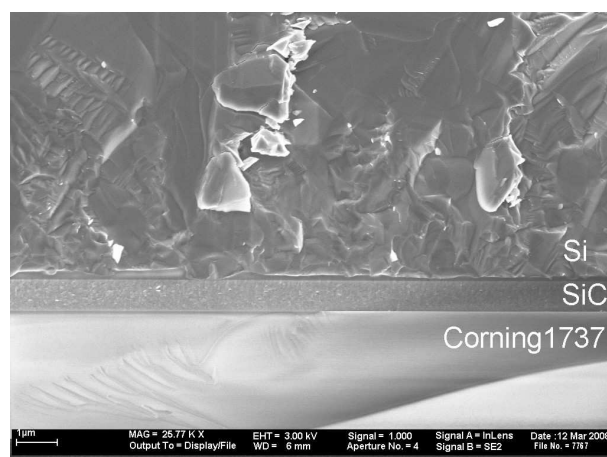


Abbildung 6.13.: REM-Aufnahme eines Probenquerschnitts mit SiC als Zwischenschicht.

## 6. Schichtuntersuchungen und Ergebnisse

Abscheidetemperatur	°C	25
Prozessdruck	Pa	4
Plasmaanregung	MHz	13,56
Plasmaleistung	W	1000
Rückwärtsleistung	W	50
DC-Potenzial	V	280

### Zusammensetzung

Die atomare Zusammensetzung der abgeschiedenen SiC-Schichten wurde anhand des XPS-Verfahrens bestimmt und in Tabelle 6.3 zusammengefasst. Der Kohlenstoffanteil ist etwa 3% höher als der Siliziumgehalt, was zu einer nicht ganz stöchiometrischen Verteilung führt und die leicht bräunliche Einfärbung erklärt. Der vergleichsweise hohe Sauerstoffgehalt ist durch das verwendete Messverfahren zu erklären, da die XPS-Messung zwar nach einem leichten physikalischen Anätzen der Oberfläche erfolgte, aber der an der Oberfläche befindliche Sauerstoff sich noch in der Messung bemerkbar macht.

Tabelle 6.3.: Mit dem XPS-Verfahren bestimmte atomare Zusammensetzung von SiC.

<b>Probe</b>	<b>#</b>	<b>W13</b>
Abscheidetemperatur	°C	25
Prozessdruck	Pa	4
Plasmaanregung	MHz	13,56
Plasmaleistung	W	1000
Rückwärtsleistung	W	50
DC-Potenzial	V	280
Si	At. %	43,6
C	At. %	46,8
N	At. %	0,4
O	At. %	9,2

Die Kristallinität wurde mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie untersucht, mit dem in Abbildung 6.14 dargestellten Ergebnis. Die in (a) dargestellten Spektren zeigen die Kristallinität von Proben, die mit unterschiedlichen

Substrattemperaturen abgeschieden wurden. Die in (b) dargestellten Spektren wurden nach der bei Raumtemperatur erfolgten Beschichtung einer Nachbehandlung durch den Elektronenstrahl unterzogen, um damit die Absorberkristallisation zu simulieren.

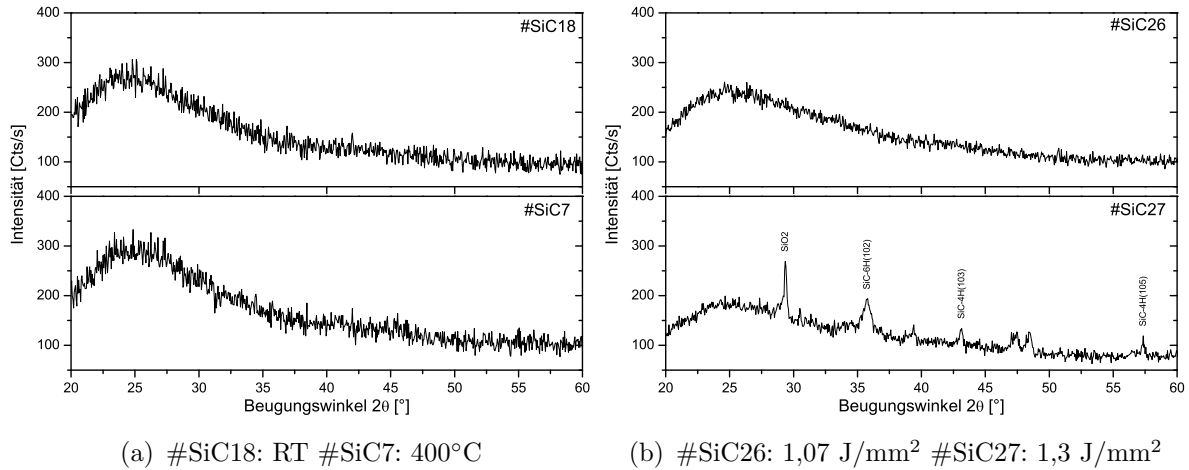


Abbildung 6.14.: XRD-Spektren von SiC in Abhängigkeit der Substrattemperatur (a) und der Nachbehandlung durch den Elektronenstrahl mit dem Energieeintrag (b). Die SiC-Beschichtung erfolgte durch HF-Magnetronspütern bei 500 W und 5,3 Pa Prozessdruck. Die Schichtdicke beträgt etwa 1  $\mu\text{m}$ .

Weder die bei Raumtemperatur noch bei 400°C prozessierte SiC-Schicht zeigt Beugungsreflexe im XRD-Spektrum. Es handelt sich daher um eine vollständig amorphe Zusammensetzung von Silizium und Kohlenstoff. Eine anschließende Nachbehandlung mit dem Elektronenstrahl zeigt erst ab einer Strahlenergie von 1,3 J/mm<sup>2</sup> die ersten erkennbaren Maxima, die auf Korngrößen im Nanometerbereich hindeuten. Da die typische Energiedichte der Absorberkristallisation bei etwa 0,5 J/mm<sup>2</sup> liegt, ist davon auszugehen, dass SiC auch nach diesem Prozess in amorpher Form vorliegt.

## Schichtspannungen

Die Schichtspannungen wurden analog zu den in Kapitel 6.1.1 beschriebenen Untersuchungen an Wolfram und Wolframnitrid ermittelt. Abbildung 6.15 zeigt die Zusammenfassung der mit dem Laserprofilometer ermittelten Schichtspannungen auf Glas, in Abhängigkeit des Prozessdrucks. Auch im Falle von SiC zeigt sich ein prinzipieller Zusammenhang zwischen Prozessdruck während der Abscheidung und den daraus resultierenden Schichtspan-

## 6. Schichtuntersuchungen und Ergebnisse

nungen. In einem Druckbereich von 3-5 Pa zeigt sich eine weitestgehende Spannungsfreiheit der Beschichtung.

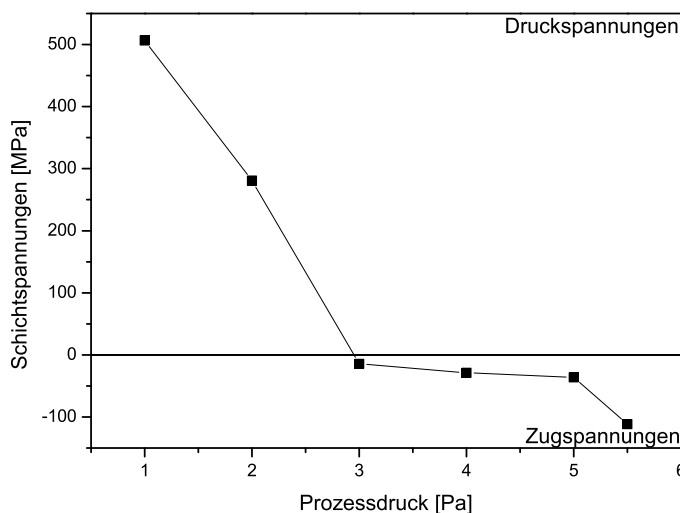
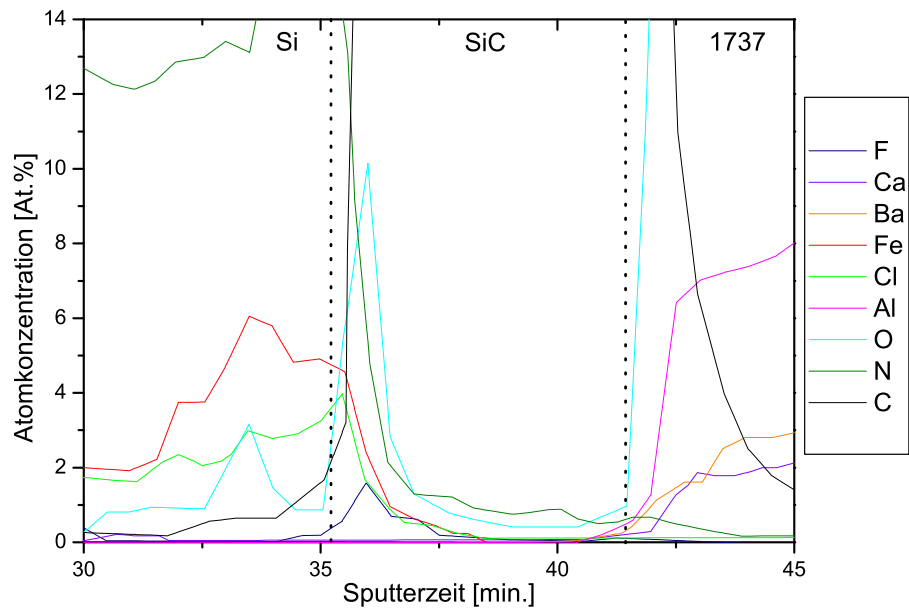


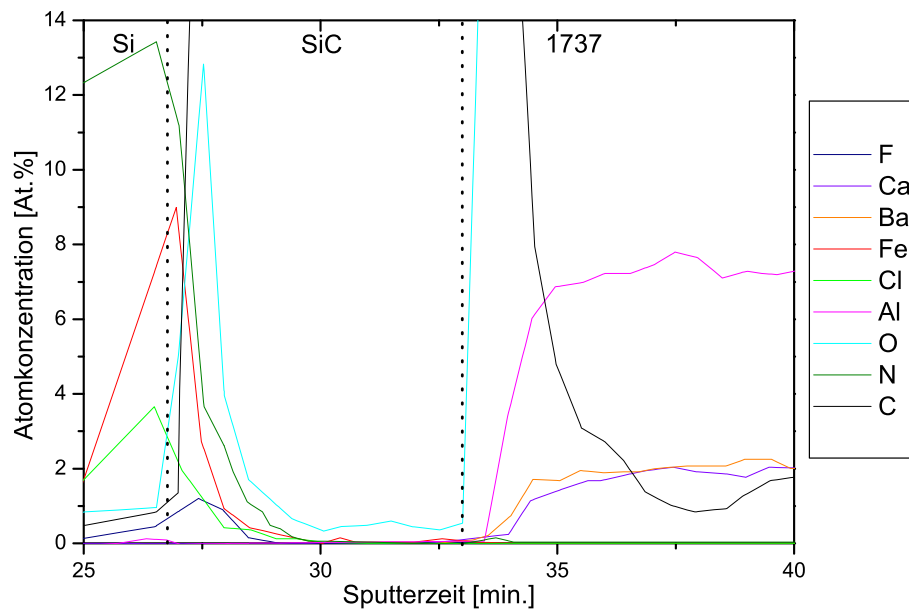
Abbildung 6.15.: Schichtspannungen in Abhängigkeit des Prozessdrucks. Alle Schichten wurden durch HF-Magnetronspütern bei  $P=1\text{kW}$  prozessiert.

### Barriereigenschaften

Die Eigenschaften als Diffusionsbarriere ist bei amorphen Materialien im Allgemeinen sehr hoch, da das Material über keine Korngrenzen verfügt, die die komplette Schichtdicke umfassen, an denen Verunreinigungsatome entlang diffundieren können. Da bei Siliziumkarbid auch nach der Kristallisation die amorphe Phase erhalten bleibt, lässt dies eine geeignete Diffusionsbarriere gegen Verunreinigungen aus dem Glas vermuten. Untersuchungen diesbezüglich wurden an Schichtpaketen bestehend aus Corning1737 Glas, 200 nm SiC und  $3\mu\text{m}$  Si-Absorber durchgeführt. An dem Schichtaufbau wurden XPS-Tiefenprofile nach Abbildung 6.16 erstellt, die die Elementkonzentration in Abhängigkeit der Tiefe darstellen. Ansicht (a) zeigt das Tiefenprofil direkt nach der Abscheidung des Schichtpaketes. Die Darstellung (b) zeigt das gleiche Schichtpaket nach 45 minütigem Tempern bei  $800^\circ\text{C}$  unter Stickstoffatmosphäre. Trotz der deutlich erhöhten Diffusionsgeschwindigkeit sind an der Grenzfläche zwischen Glas und SiC keine erhöhten Konzentrationen der für Corning1737 typischen Verunreinigungen wie Aluminium (Al), Kalzium (Ca) oder Barium (Ba) erkennbar.



(a) Wie abgeschieden



(b) Nach tempern bei 800°C

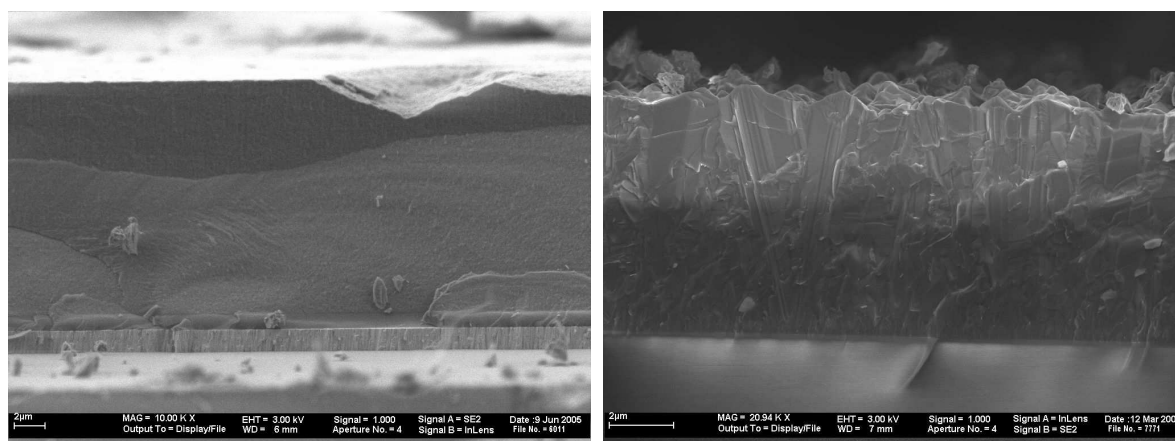
Abbildung 6.16.: XPS-Tiefenprofile vom Schichtpaket: Corning1737, SiC, Si. Die SiC-Schichtdicke beträgt etwa  $0,2 \mu\text{m}$ .

## 6.2. Siliziumabscheidung

Der Qualität des abgeschiedenen Siliziums kommt eine große Bedeutung auf dem Weg zur rekristallisierten Solarzelle zu. Sie stellt gewissermaßen die Grundvoraussetzung dar, da selbst bei einer idealen Kristallisationsprozessführung ein ungeeignetes Absorbermaterial zu nicht funktionalen Zellen führt. Die Anforderungen liegen in erster Linie in der Reinheit, aber auch die Haftung, Konformität und mechanische Spannungsfreiheit spielen eine wichtige Rolle. Die drei in dieser Arbeit verwendeten Siliziumherstellungsverfahren werden in Kapitel 4.3.1 beschrieben.

### 6.2.1. Schichtmorphologie

Da es sich bei den verwendeten Prozessen PECVD, LPCVD und PVD um Dünnschichtverfahren handelt, kann das in Kapitel 2.4.2 beschriebene Strukturzonenmodell nach THORNTON zur Beschreibung des Kristallwachstums herangezogen werden. Die Korngröße von Dünnschichten ist demnach abhängig von der Substrattemperatur und dem Umgebungsdruck während der Beschichtung. Da eine Druckvariation aufgrund des Einflusses auf die Glimmenladung bei den genannten Verfahren nur in sehr begrenztem Maße möglich ist, wird die Kristallinität der abgeschiedenen Schichten im Wesentlichen durch die Temperatur bestimmt. Die in Abbildung 6.17 dargestellten Schichtquerschnitte zeigen die Absorber nach der Deposition. Die im



(a) PECVD

(b) LPCVD

Abbildung 6.17.: REM-Aufnahmen von Querschnitten durch Siliziumabsorber der verwendeten Verfahren.

PECVD-Verfahren hergestellte 16 μm dicke Schicht (a) wurde bei einer Tem-

peratur von 500°C, einem Druck von 400 Pa und einer HF-Plasmaleistung von 500 W aus  $SiHCl_3$  abgeschieden. Die in (b) dargestellte 8  $\mu\text{m}$  dicke Schicht aus dem LPCVD-Verfahren wurde bei einer Temperatur von 650°C und einem Prozessdruck von 600 Pa hergestellt. Die Schichten sind weitestgehend geschlossen und mit einer Toleranz von etwa 1  $\mu\text{m}$  gleichmäßig beschichtet. Bedingt durch den radialen Aufbau der *Si-PECVD II*-Elektroden ist der Randbereich der 10x10  $\text{cm}^2$  Substrate zu den Ecken hin dünner beschichtet. Die REM-Aufnahme der PECVD-Schicht zeigt keine erkennbare Kristallinität, wohingegen bei der LPCVD-Schicht eine sichtbare Körnigkeit auf eine mikroskopische Kristallinität hindeutet. Letztere zeigt eine vergleichsweise körnige und raue Oberflächenbeschaffenheit im Vergleich zur PECVD prozessierten Schicht. Dies ist auch im Makroskopischen erkennbar, da das LPCVD-Silizium von mattgrauer Farbe ist, wohingegen das PECVD-Silizium eine spiegelnde Oberfläche besitzt. Beide Beschichtungen zeichnen sich durch eine hohe Haftung aus, die durch einen Adhäsionstest mit Klebefilm getestet wurde und sind makroskopisch loch- und partikelfrei. Weitere Untersuchungen der Kristallgröße vor der Elektronenstrahlrekristallisation wurden mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie (XRD) unternommen. Abbildung 6.18 zeigt die Beugungsspektren von Siliziumdünnschichten, die mit dem PECVD Verfahren bei unterschiedlichen Temperaturen prozessiert wurden. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Anzahl und Intensität der Beugungsreflexe zu, was sowohl auf einen höheren Kristallisationsgrad als auch auf eine zunehmende Korngröße hindeutet. Die Temperatur von 600°C stellt die technische Obergrenze für die *Si-PECVD II* dar, da ansonsten eine Verformung des verwendeten Heizzellers aus Edelstahl nicht mehr ausgeschlossen werden kann. Die Korngröße lässt sich mit Hilfe der SCHERRER-Gleichung bestimmen und liegt im maximalen Fall bei 15 nm. Für das im LPCVD-Verfahren hergestellte Silizium beträgt die Korngröße 25 nm bei einer Prozesstemperatur von 650°C. Die Kristallitgröße von Silizium aus dem Hochratenaufdampfprozess wurde nicht bestimmt. Es ist allerdings zu erwarten, dass die Schichten einen stark amorphen Charakter besitzen, da die Substrate während der Beschichtung bei einer deutlich geringeren Temperatur von 400°C geheizt werden. Die Untersuchungen zeigen, dass im Rahmen der maximalen Prozesstemperatur von 650°C, die durch den Transformationspunkt der eingesetzten Gläser bestimmt wird, sich mit den verwendeten Verfahren Siliziumschichten herstellen lassen, die als amorph bis nanokristallin bezeichnet werden können. Hierbei liegt die maximale Korngröße bei 25 nm und ist damit deutlich zu gering, um ohne weitere Behandlung als polykristalline Zelle eingesetzt zu werden.

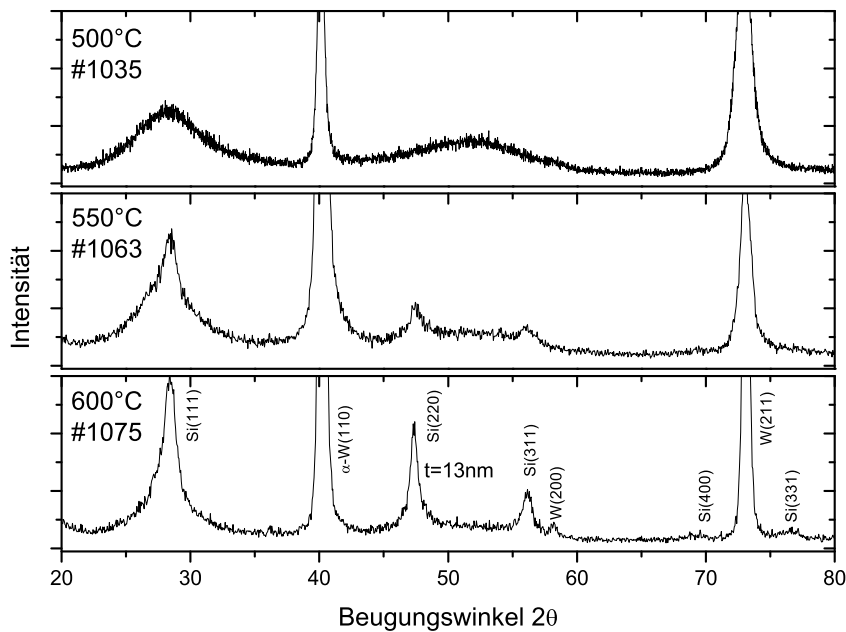


Abbildung 6.18.: Beugungsspektren von Siliziumproben, die bei einer Temperatur von 500°C, 550°C und 600°C im PECVD-Verfahren prozessiert wurden.

### 6.2.2. Zusammensetzung

Verunreinigungen des Absorbermaterials mit Fremdatomen haben einen entscheidenden Einfluss auf den maximal erzielbaren Wirkungsgrad der späteren Solarzelle. Je nach Element können schon geringe Mengen im ppm-Bereich die Ladungsträgerlebensdauer stark reduzieren (siehe Abschnitt 2.2.2). Zwar konnte in früheren Arbeiten [51] bereits gezeigt werden, dass die Elektronenstrahlkristallisation eine reinigende Wirkung auf das Ausgangsmaterial besitzt, die sich jedoch in erster Linie auf Elemente mit geringem Sublimationspunkt wie Chlor, Wasserstoff oder Stickstoff beziehen. Tabelle 6.4 zeigt die sich im PECVD abgeschieden Silizium befindlichen Verunreinigungen unterschiedlicher Prozessbedingungen in Atomprozent. Die Elementbestimmungen wurden mit dem ERDA-Verfahren durchgeführt und geben die Elementkonzentration in einer Tiefe von etwa  $4\mu\text{m}$  wieder. Die Verunreinigungen liegen größtenteils unter 1% und sind weitestgehend unabhängig von den variierten Parametern. Bemerkenswert ist der geringe Wasserstoffgehalt auch bei tiefen Abscheidetemperaturen, was möglicherweise an dem hohen Chlorgehalt von Trichlorsilan liegt, da dieser den Wasserstoff in Form von HCl bindet. Eine höhere TCS-Konzentration hat einen redu-

Tabelle 6.4.: Verunreinigungen der Siliziumschichten aus dem PECVD-Verfahren.

Probe #	Temp. °C	H <sub>2</sub> : TCS	H At.%	O At.%	N At.%	C At.%	Cl At.%	Fe At.%	B At.%
979	400	1:1	0,50	0,27	0,75	0,02	1,3	-	0,005
1023	400	1:4	0,12	0,70	0,34	0,02	0,8	-	0,005
1075	600	1:1	0,6	1,1	1,50	-	1,2	0,1	-

zierten Wasserstoffgehalt zur Folge, wobei der Chlorgehalt nicht ansteigt was eigentlich zu vermuten wäre. Durch die erhöhte Temperatur von 600°C steigen der Stickstoff- und Sauerstoffgehalt der Schicht an. Man kann ebenso eine beginnende Kontamination mit Eisen beobachten, welches von den aus Edelstahl gefertigten Anlagenteilen durch Korrosion abgetragen wird. Die Borkonzentration der Proben #979 und #1023 wurde gezielt durch die Zugabe von Bortrichlorid im Prozess verursacht. Das in Abbildung 6.19 dargestellte XPS-Tiefenprofil gibt Aufschluss über die Lage der Verunreinigungen im Querschnitt eines PECVD abgeschiedenen Absorbers.

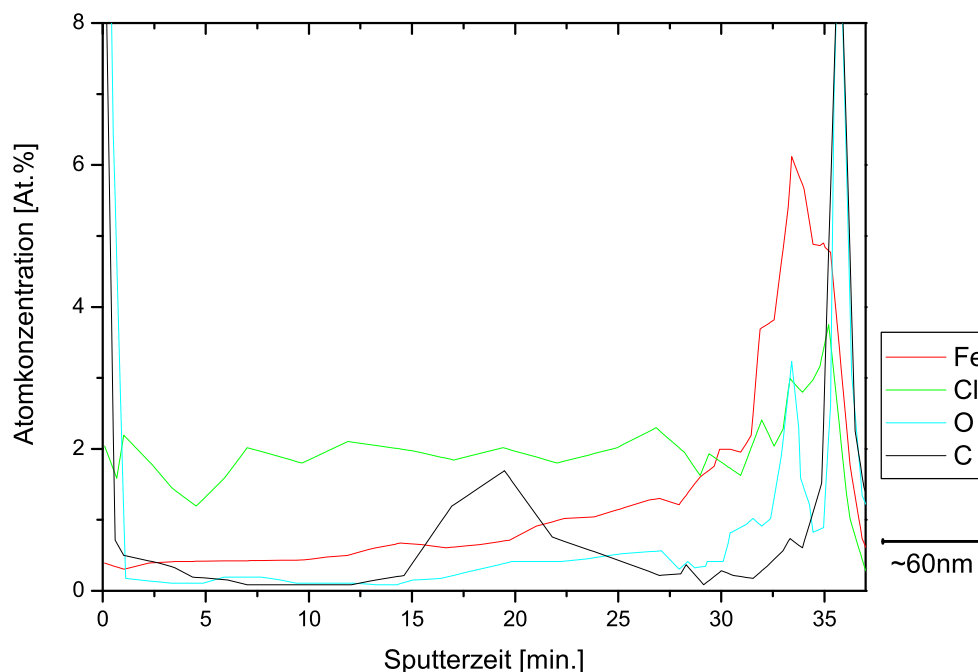


Abbildung 6.19.: XPS-Profil eines PECVD abgeschiedenen Siliziumabsorbers mit einer Prozesstemperatur von 600°C.

## 6. Schichtuntersuchungen und Ergebnisse

Die Chlorverunreinigungen sind mit einem nahezu gleichbleibendem Niveau von etwa 2 At.% gleichmäßig über den Absorber verteilt, wohingegen Sauerstoff und Eisen mit zunehmender Prozessdauer abnehmen. Die hohe Eisenverunreinigung zu Beginn des Prozesses ist auf die korrodierenden Kammerbestandteile zurückzuführen, die im Laufe des Prozesses durch die Siliziumabscheidung passiviert werden. Der an den Grenzflächen zunehmende Kohlenstoffgehalt der Schicht ist durch das Ein- und Ausschleusen bedingt, da bei diesen Vorgängen ein Kontakt mit Kohlenwasserstoffen nicht ausgeschlossen werden kann.

Obwohl die Verunreinigungen der Proben mit etwa 1 At.% auf einem sehr geringem Niveau liegen, ist letztlich fraglich, ob dies für einen aktiven Siliziumabsorber ausreichend ist, da insbesondere Sauerstoff und Eisen eine tiefe und aktive Störstelle im Siliziumkristall darstellen. Bedingt durch den grundsätzlichen Aufbau der PECVD-Anlage aus Edelstahl in Verbindung mit dem chlorhaltigen Precursor TCS und einer hohen Prozesstemperatur lässt sich die Verureinigung durch Eisen und Chlor praktisch nicht komplett vermeiden.

## 6.3. Absorberkristallisation

Die Elektronenstrahlrekristallisationsanlage (ERA) bietet ein großes Potenzial, die Kristallitgröße von Silizium auf Niedertemperatursubstraten signifikant zu vergrößern. Vergleichbare Korngrößen lassen sich durch einen Depositionsprozess nur dann erzielen, wenn die Abscheidetemperatur jenseits des Schmelzpunktes des Substrats liegt. Die lokal zu erreichende Temperatur von  $1414^{\circ}\text{C}$ , bei der Silizium gerichtet aus der Schmelze zur Erstarrung geführt wird, ohne dass das darunter befindliche Niedertemperatursubstrat Schaden nimmt, stellt sehr hohe Ansprüche an Anlagentechnik und Prozessführung. Die folgenden Untersuchungen skizzieren einige wichtige Aspekte der Kristallisation mit der Linienquelle und zeigen deutlich die Problematik, ein stabiles Prozessfenster zu finden, welches die genannten Bedingungen erfüllt. Der Elektronenstrom und die Form der Linienquelle lassen sich mit Hilfe der Piercespannung steuern. Sowohl ein negatives, als auch ein positives Pierceelektrodenpotenzial hat eine fokussierende Wirkung auf den Elektronenstrahl. Dabei hat sich schon frühzeitig herausgestellt, dass bei der verwendeten Geometrie ein negatives Potenzial zwar eine stark fokussierende Wirkung besitzt, aber die maximal erzielbare Leistung stark begrenzt ist. Die Ursache hierfür liegt in der abnehmenden Anzahl der Elektronen durch das einschnürende Feld der Pierceelektroden. Haben die Elektroden eine positive Polarität, so werden Elektronen durch die Pierceanordnung extrahiert, wodurch der Strahlstrom sich annähernd linear mit der Piercespannung erhöhen lässt. Abbildung 6.20 zeigt den gemessenen Kathodenstrom in Abhängigkeit der Piercespannung.

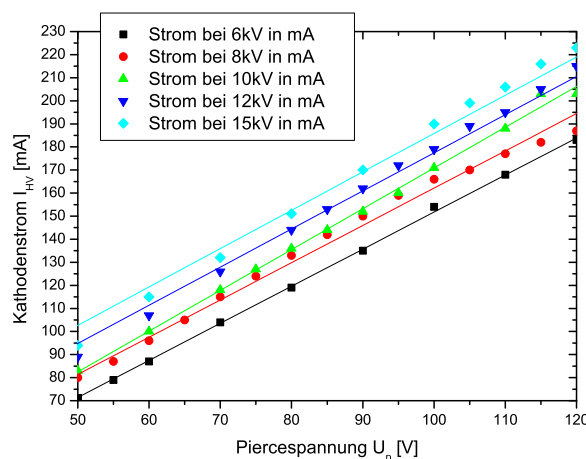
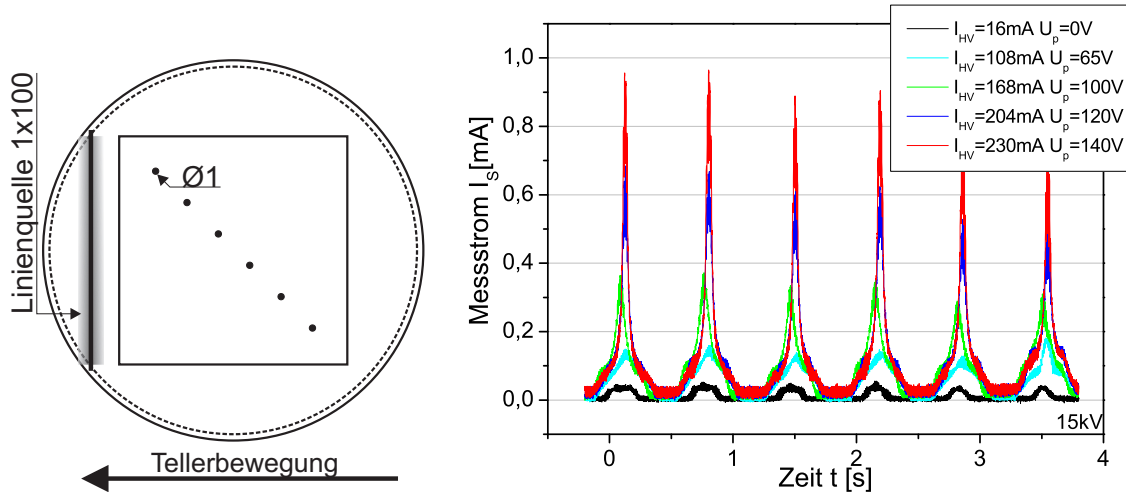


Abbildung 6.20.: Kathodenstrom in Abhängigkeit der positiven Piercespannung für unterschiedliche Beschleunigungsspannungen.

## 6. Schichtuntersuchungen und Ergebnisse

Durch eine höhere Beschleunigungsspannung steigt auch der Kathodenstrom an. Sofern dieser konstant bleiben soll, kann dies durch eine geringere Piercespannung kompensiert werden. Die Piercespannung bietet daher eine geeignete Möglichkeit, um die Leistungsdichte auf dem Substrat zu steuern. Dies ist insofern von großer Relevanz, da das Gleichgewicht zwischen Siliziumschmelze einerseits und Substratfestigkeit andererseits entscheidend abhängig ist von der Kombination der Zuggeschwindigkeit mit der Leistungsdichte des Elektronenstrahls. Es hat sich außerdem gezeigt, dass bei Ziegeschwindigkeit unter 10 mm/s eine erhöhte Substratbelastung in Form von Verwerfungen, Rissen und Oberflächenschäden zu beobachten ist. Die Leistungsdichte, die auf dem Substrat erzielt werden kann, hängt stark von dem Profil des Strahls ab. Um dieses zu bestimmen, wurde ein spezieller Substrathalter mit 6 diagonal angeordneten Bohrungen mit einem Durchmesser von je 1 mm nach Abbildung 6.21(a) verwendet. Unterhalb der Löcher befindet sich eine Sammelelektrode, die mit einer Saugspannung von +20 V die durch die Löcher tretenden Elektronen auffängt, woraus anschließend ein Stromfluss gegen Masse resultiert. Die Bewegung mit der konstanten Ziegeschwindigkeit  $v$  des Substrathalters unter dem Elektronenstrahl führt zu einem Signalverlauf nach Abbildung 6.21, der mit einem Oszilloskop aufgezeichnet wurde.



(a) Substrathalter zur Messung des Strahlprofils. Draufsicht.

(b) Resultierendes Profilsignal bei einer Ziegeschwindigkeit von  $v=20$  mm/s und einer Beschleunigungsspannung von  $U_{HV}=15$  kV.

Abbildung 6.21.: Messung des Profils der Elektronenstrahl-Linienquelle

Man beobachtet, dass mit zunehmender Piercespannung  $U_P$  sowohl der Strahlstrom zunimmt als auch eine Fokussierung erkennbar ist. Die Dauer der Einzelsignale beträgt etwa 0,4 s, was bei einer Ziegeschwindigkeit von

$v=20$  mm/s eine Breite von 8 mm ergibt. Dies entspricht ziemlich genau der Abschätzung durch die Schlitzblende. Das bedeutet, dass bis zu einer Piercespannung von 60 V nur eine geringe Fokussierung zu erkennen ist und ein Großteil der Strahlleistung an der Schlitzblende verloren geht. Bei einem  $U_P$  von 120 V beträgt das gemessene Intensitätsmaximum fast 1 mA, woraus sich bei einem Lochdurchmesser von 1 mm eine maximale Leistungsdichte von  $0,79$  mA/mm<sup>2</sup> ergibt. Aus dem angelegten Generatorstrom  $I_{HV}$  und der Spannung  $U_{HV}$  sowie der Ziehgeschwindigkeit  $v$  und der Strahlbreite  $l$  lässt sich der flächenbezogene Energieeintrag gemäß Gleichung 6.1 berechnen.

$$\frac{E}{A} = \frac{U \cdot I}{v \cdot l} \quad (6.1)$$

Um eine Aussage über die Leistungsdichte auf dem Substrat zu treffen, muss das jeweilige Strahlprofil berücksichtigt werden. Zu diesem Zweck wurden Strahlprofile bei konstantem  $U_{HV}=7$  kV und variiertem  $I_{HV}$  mit Hilfe des eingangs beschriebenen Substrathalters nach Abbildung 6.21 bestimmt. Die resultierenden zeitabhängigen Stromsignale liefern über den Zusammenhang 6.2 die jeweiligen Energiedichten.

$$\frac{E}{A} = \frac{U}{A} \cdot \int_0^{\infty} I(t) dt \quad (6.2)$$

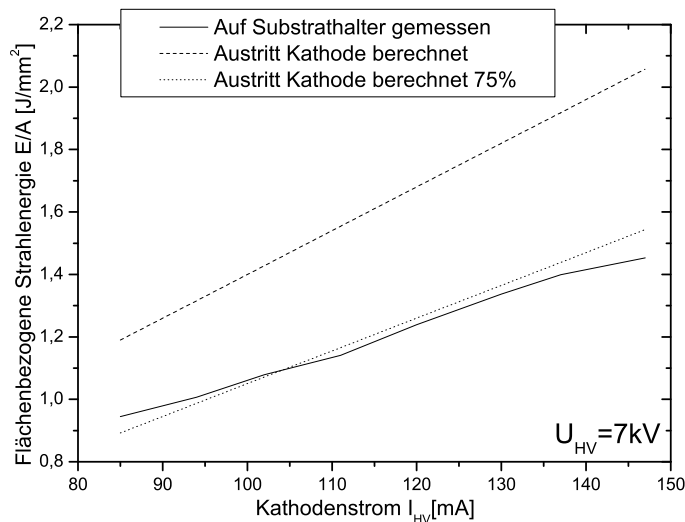


Abbildung 6.22.: Differenz zwischen flächenbezogener Energiedichte, die sich aus dem Generatorstrom ergibt, und der real gemessenen auf dem Substrat für  $U_{HV}=7$  kV.

Abbildung 6.22 zeigt die Differenz zwischen flächenbezogener Stromdichte, die sich für eine 100mm breite Linienquelle rechnerisch nach Gleichung

## 6. Schichtuntersuchungen und Ergebnisse

6.1 aus dem eingestellten Generatorstrom und einer Spannung von  $U_{HV}=7$  kV ergibt, und der durch die Löcher des Messsubstrathalters real gemessen. Reduziert man die Stromdichte an der Kathode um 25%, so ergibt sich ein weitestgehend übereinstimmender Verlauf zu der Stromdichte auf der Substratoberfläche. Man kann daher in einem Strombereich von 80 bis 150 mA von etwa 75% Leistungsausbeute und einem nahezu linearen Verlauf ausgehen. Die Verluste ergeben sich zum einen aus dem Grundteil an Elektronen, die nicht fokussiert sind und an der Schlitzblende verloren gehen, zum anderen aus den Randbereichen der Pierceoptik und der Drahteinspannung. In diesen Bereichen liegt eine starke Überhöhung der Strahlintensität vor, die lokal deutlich über dem hier erfassten Maximum liegt. Insbesondere bei niedrigeren Beschleunigungsspannungen beobachtet man bei erhöhter Piercespannung die Bildung von zwei Maxima. Die Aufteilung des Strahls nach Abbildung 6.23 hat eine drastische Reduktion des maximalen Stromes zur Folge, was dazu führt, dass die maximale Stromdichte erreicht ist, wenn sich die Doppelspitze ausbildet.

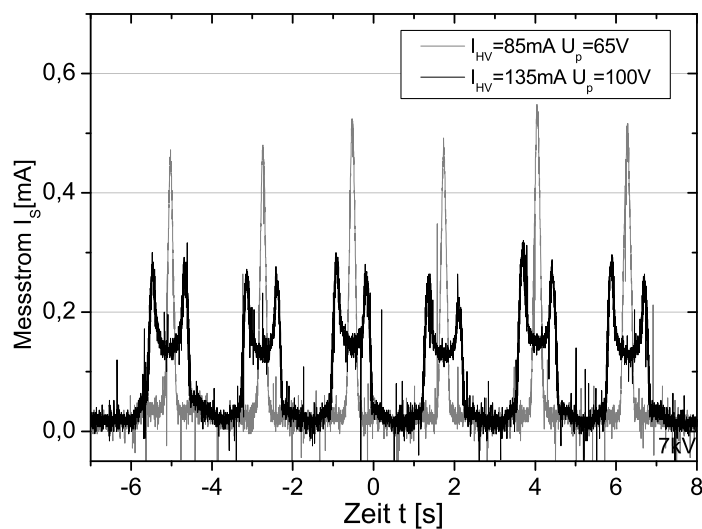


Abbildung 6.23.: Veränderung des Strahlprofils mit Hilfe der Piercespannung  $U_P$  bei einer Beschleunigungsspannung  $U_{HV}=7$  kV. Bei höherer  $U_P$  zeigen sich deutlich zwei räumlich getrennte Maxima im Strahlprofil.

Ein weiteres Resultat dieses Strahlprofils ist ein deutlich verändertes Aufschmelzverhalten des Siliziums. Der Gesamtenergieeintrag nimmt zwar trotz Doppelspitze weiterhin mit höherem Strom zu, jedoch erhält man zwei voneinander räumlich getrennte Schmelzzonen mit deutlich geringerer Leis-

tungsdichte. Mit den kurz aufeinander folgenden Schmelzzonen, die mit der vorliegenden Apparatur einen mit der Piercespannung variierbaren Abstand von bis zu 5mm besitzen, wäre es denkbar, den thermischen Schock des Substrates im Vergleich zum einfachen Maximum zu reduzieren, was jedoch in dieser Arbeit nicht weiter verfolgt wurde.

Eine nur schwer quantifizierbare Größe, die jedoch die Strahlparameter stark beeinflusst, ist die Einspannung und der Zustand des Kathodendrahtes. Die geometrische Anordnung des mit Thorium angereicherten Wolframemissionsdrahtes und der Pierceoptik zueinander bestimmt entscheidend den maximalen Strom und die Form des Strahls. So führt beispielsweise schon ein leicht schief eingespannter Draht zu einer Schmelzzone auf dem Substrat mit stark inhomogener Leistungsverteilung in Querrichtung. Aus diesem Grund findet vor jedem Kristallisationslauf eine Überprüfung der Parameter statt. Ist der Draht dejustiert oder gerade gewechselt, so macht sich dies bei fixer Beschleunigungsspannung  $U_{HV}$  und Piercespannung  $U_P$  in einem veränderten Kathodenstrom  $I_{HV}$  bemerkbar. Die Höhe des Drahtes wird anhand der über eine Vakuumdurchführungen erreichbaren Stellschrauben solange verändert, bis der Kathodenstrom zu den restlichen Parametern passt und damit eine zu früheren Kristallisationsläufen vergleichbare Ausgangsbedingung gewährleistet ist. Ein Drahtwechsel ist dann erforderlich, wenn durch Gasentladungen oder Überschlägen ein lokaler Materialabtrag erfolgte und der höhere elektrische Widerstand zu einer lokal erhöhten Leistungsdichte führt, die sich auf der Schmelzzone abbildet. Sofern keine Gasentladungen stattfinden, die im Wesentlichen auf Partikel oder Ausgasungen zurückzuführen sind, ist die Abnutzung des Drahtes sehr gering und ein Drahtwechsel nicht erforderlich.

Die meisten Kristallisationsläufe wurden bei Beschleunigungsspannungen  $U_{HV}$  von 8 und 9 kV durchgeführt. Für diese beiden Beschleunigungsspannungen sind in Abbildung 6.24 die flächenbezogenen Energien  $E/A$  aufgetragen, die sich aus dem Kathodenstrom  $I_{HV}$  und der Ziehgeschwindigkeit  $v$  ergeben. Zu beachten ist hierbei, dass die Energie bei einer angenommenen Strahlbreite von 100mm mit der am Hochspannungsgenerator abfallenden Leistung berechnet wurde. Verluste durch die Schlitzblendenabschattung und den intensitätserhöhten Randbereich werden demnach nicht berücksichtigt. Die senkrecht eingezeichnete Linie markiert den Übergang, bei dem die Maxima örtlich getrennt werden und ein Doppelstrahl entsteht. Beim Vergleich von 8 und 9kV Beschleunigungsspannung ist erkennbar, dass dieser Übergang mit steigender Spannung erst bei höheren Strömen und damit höherer Piercespannung einsetzt. Die schraffierten Bereiche A und B markieren die in dieser Arbeit ermittelten Energiefenster für 1,1 mm Glassub-

## 6. Schichtuntersuchungen und Ergebnisse

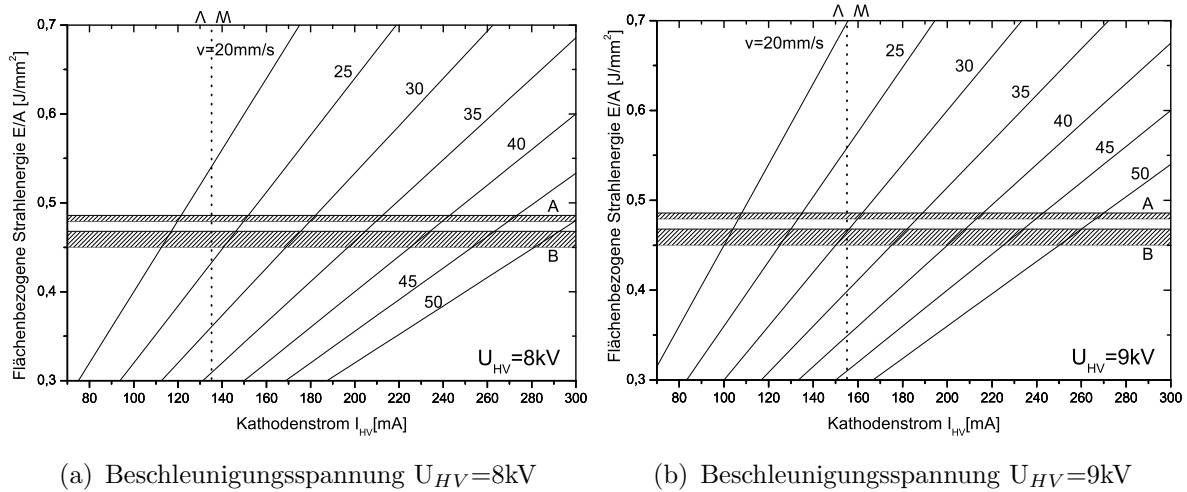


Abbildung 6.24.: Energieeintrag in Abhängigkeit des Strahlstromes und der Ziehgeschwindigkeit. Schraffierte Bereiche: Energiefenster A und B.

strate mit einer maximal  $1\ \mu\text{m}$  dicken SiC oder  $\text{SiO}_2$  Zwischenschicht und einem zu kristallisierendem Silizium Absorber. Im Fall A beträgt die Dicke des Absorbers  $7\ \mu\text{m}$  und im Fall B  $12\ \mu\text{m}$ . Die Fenster beschreiben die notwendige Strahlenergie um den Absorber vollständig durch die flüssige Phase zu führen, wobei sich die Angaben auf eine Strahlform mit einem Maximum beziehen. Somit ergeben sich bei den gezeigten Beschleunigungsspannungen lediglich bei Ziehgeschwindigkeiten zwischen 20-30 mm/s sinnvolle Energiefenster bei denen nur ein Maximum existiert. Eine Erhöhung der Ziehgeschwindigkeit ist zwar ohne weiteres möglich und auch sinnvoll, da hiermit eine Schädigung des Substrates weiter vermieden wird, jedoch ist hierfür eine Erhöhung der Beschleunigungsspannung und der Piercespannung erforderlich, um das Doppelmaximum zu vermeiden. Hierbei war die Spannung durch das verfügbare Netzteil begrenzt.

Oberhalb des Fensters ist der Energieeintrag in die Siliziumschicht zu hoch, was die Dauer der Erstarrung derartig verlängert, dass die Oberflächenspannung der Schmelze das Silizium zu Tropfen zusammenlaufen lässt. Unterhalb des Fensters reicht die Energie nicht aus, um das Silizium in die flüssige Phase zu überführen. Es ist lediglich Festphasenkristallisation möglich, was nur eine geringe maximale Korngröße im nm-Bereich ermöglicht. Die erforderliche Energie ist damit nur in geringem Maße variabel und erfordert eine präzise Steuerung durch die Piercespannung. Eine größerer Absorberdicke wirkt sich bezüglich der Energieeintragssteuerung auf einer höhere Prozessfähigkeit aus, wie die mit zunehmender Absorberdicke ebenfalls größer werdenden Energiefenster A und B andeuten. Abbildung 6.25 zeigt, dass schon

geringe Änderungen von wenigen mA Strahlstrom den Absorber unbrauchbar machen können. Die Aufnahmen zeigen kristallisierte Proben mit den zugehörigen Prozessparametern. (a) zeigt eine flüssigphasenkristallisierte Probe mit geschlossener Oberfläche und (b) eine mit nur geringfügig höherer Energie kristallisierte Probe aus dem gleichen Ausgangssubstrat mit vollständig zu Tröpfchen erstarrtem Silizium. Bemerkenswert ist die Unversehrtheit der darunter befindlichen  $\text{SiO}_2$ -Schicht und die hohe Haftung der einzelnen Siliziumtropfen. Eine Anfangs bei allen ganzflächig aufgeschmolzenen Proben

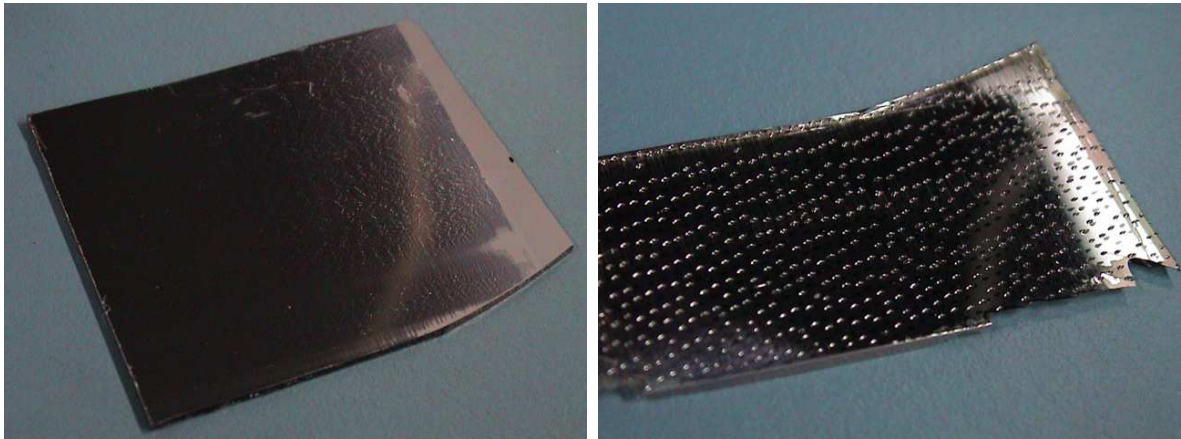
(a)  $U_{HV}=9\text{kV}$ ,  $I_{HV}=125\text{mA}$ ,  $v=25\text{mm/s}$ (b)  $U_{HV}=9\text{kV}$ ,  $I_{HV}=130\text{mA}$ ,  $v=25\text{mm/s}$ 

Abbildung 6.25.: Elektronenstrahlkristallisierte Substrate mit unterschiedlichen Strahlströmen. (a) wurde im Energiefenster B kristallisiert, bei (b) wurde die Energie zu hoch gewählt, was zum Zusammenlaufen des Siliziums führte.

beobachtete Problematik war eine periodisch wiederkehrende Dickenvariation des Absorbers senkrecht zur Zugrichtung. Abbildung 6.26 stellt das wellenartige Muster dar, welches eine stark unterschiedliche Schichtdicke aufweist. Die mit einem Laserprofilometer ermittelte Oberflächentopologie einer ganzflächig kristallisierten Probe (a) zeigt maximale Höhendifferenzen von  $8,5\ \mu\text{m}$ , was bei der Absorberdicke von  $11\ \mu\text{m}$  nahezu den gesamten aktiven Bereich umfasst. Das Bild (b) zeigt die makroskopisch deutlich erkennbaren Wellenmuster. Die Ursache für diese Struktur lag in der Restwelligkeit der Heizspannung. Der durch den Wolframdraht fließende Strom wurde mit Hilfe eines konventionellen Netzteils mit Gleichrichter und Glättkondensator generiert, der mit Netzspannung betrieben wurde. Der Heizstrom von 30 A führte bei den verwendeten Glättkondensatoren zu einem Spannungsabfall von 4 V bei einer Maximalspannung von 12 V.

Diese Differenz machte sich in einer oszillierenden Strahlleistung mit einer durch die Netzspannung bestimmten Frequenz von 50 Hz bemerkbar, die

## 6. Schichtuntersuchungen und Ergebnisse

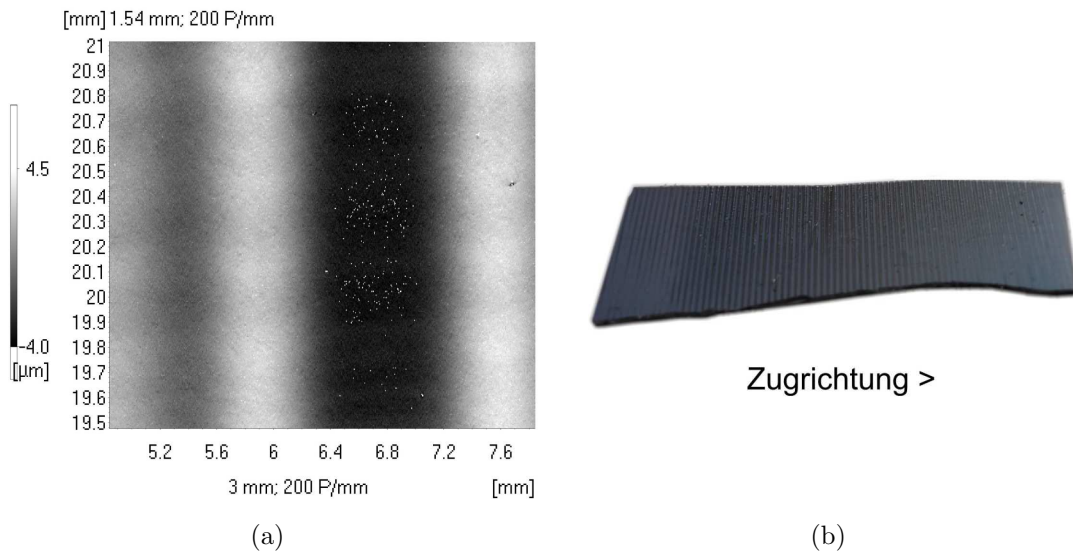


Abbildung 6.26.: Laserprofilometerabstastung (a) und Aufnahme (b) der Oberfläche zeigen deutlich erkennbare wellenförmige Muster.

zu einem entsprechenden Aufschmelzverhalten des Absorbers führte. Durch die feste Periode von 10 ms ergaben sich die Berg- und Talabstände aus der Ziehgeschwindigkeit des Substrates. Abbildung 6.27 zeigt den Zusammenhang zwischen dem Signal der Heizspannung und das sich daraus ergebende Profil auf dem Substrat bei einer üblichen Substratziehgeschwindigkeit von 10 mm/s. Durch die Verwendung von Glättkondensatoren mit deutlich höherer Kapazität konnte der Einfluss wesentlich reduziert werden. In einem weiteren Schritt wurde das konventionelle Netzteil durch ein Schaltnetz-

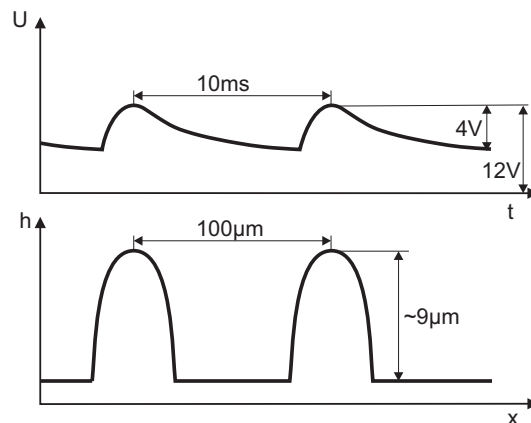


Abbildung 6.27.: Zusammenhang zwischen Profil und Restwelligkeit des Kathodenheizung-Netzteils bei einer Ziehgeschwindigkeit von  $v = 10 \text{ mm/s}$ .

herer Kapazität konnte der Einfluss wesentlich reduziert werden. In einem weiteren Schritt wurde das konventionelle Netzteil durch ein Schaltnetz-

teil ersetzt, das in dem dafür üblichen Frequenzbereich von 10-20 kHz die Heizspannung generiert. Eine etwaige Restwelligkeit macht sich bei den verwendeten Fahrgeschwindigkeiten nicht mehr bemerkbar.

### 6.3.1. Kristallmorphologie und Struktur

#### Vergleich von Fest- und Flüssigphasenkristallisation

Das Durchlaufen der flüssigen Phase stellt einen entscheidenden Faktor für die Kristallitgröße dar, da nur dadurch eine gerichtete Erstarrung von großen Körnern möglich ist. Die XRD-Spektren in Abbildung 6.28 zeigen die Unterschiede der einzelnen Kristallisationsmechanismen.

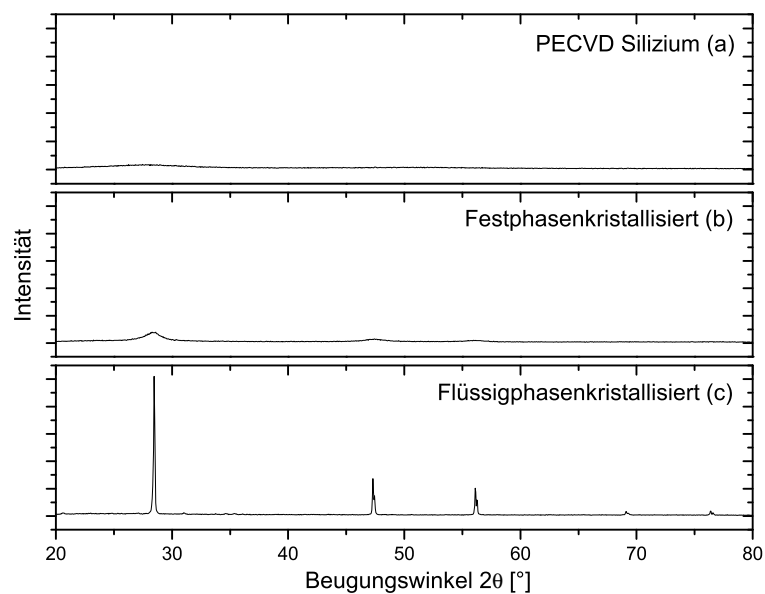


Abbildung 6.28.: XRD Spektren von Substrat HT87. (a) Direkt nach der PECVD-Siliziumdeposition, (b) festphasenkristallisiert bei geringer Kathodenstrahlenergie, (c) flüssigphasenkristallisiert bei hoher Kathodenstrahlenergie.

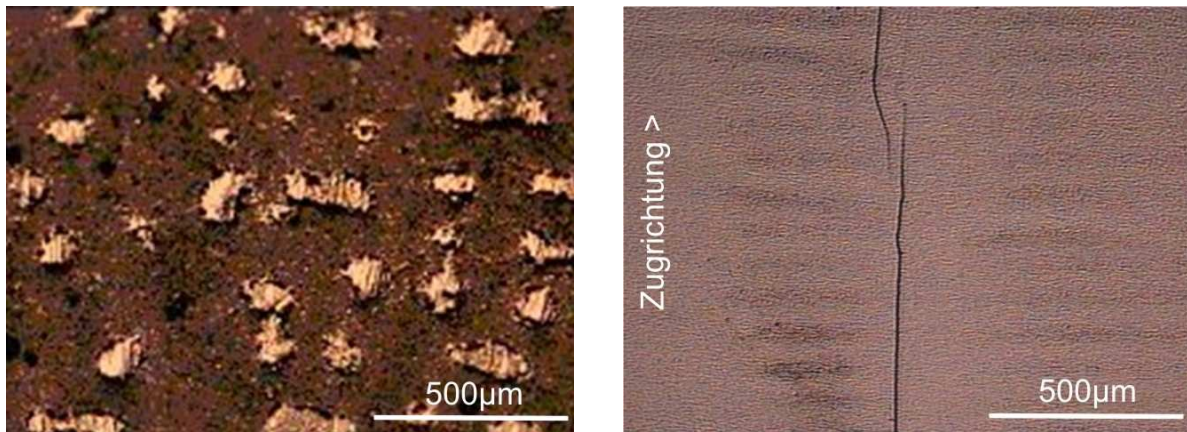
(a) zeigt das nahezu amorphe Spektrum einer unkristallisierten Siliziumschicht auf Glas aus dem PECVD-Verfahren. (b) zeigt eine festphasenkristallisierte Probe, die mittels des Elektronenstrahls auf Temperaturen knapp unter dem Schmelzpunkt von Silizium erwärmt wurde, wohingegen der Absorber von (c) mit erhöhter Strahlenergie durch die flüssige Phase geführt wurde. Obwohl die eingebrachte Strahlenergie zwischen Probe (b) und (c) nur geringfügig erhöht wurde, kann in der resultierenden Kristallinität ein deutlicher Unterschied beobachten werden. Ausgehend von der SCHERRER-Gleichung kann man bei festphasenkristallisierten Absorbern von Korngrö-

## 6. Schichtuntersuchungen und Ergebnisse

ßen bis maximal 100 nm ausgehen, wie sie auch bei höheren Temperaturen während der PECVD- oder LPCVD-Abscheidung entstehen. Bei den auf SiO<sub>2</sub> und SiC kristallisierten Proben, die über die flüssige Phase hinaus kristallisiert wurden, beträgt die Korngröße 2-8 µm.

### Strukturelle Defekte

Bei der Auswertung von lichtmikroskopischen Aufnahmen der Oberfläche vollflächig kristallisierter Schichtpakete konnten im Wesentlichen zwei Arten von strukturellen Defekten ausgemacht werden: Zum ersten wurden bei kristallisiertem Silizium auf Wolfram Löcher im Absorber beobachtet und zum zweiten wiesen die auf SiC kristallisierten Schichten Risse auf. Das in Abbildung 6.29(a) dargestellte Schichtpaket bestehend aus Glas/W/Si weist großflächige Löcher mit einem Durchmesser von etwa 100 µm im Silizium auf, die bei der Frontseitenkontaktierung zu einem Kurzschluss der Zelle führen und die Zelle unbrauchbar machen. Bereits in früheren Arbeiten [51] konnte ein Zusammenhang der Löcherdichte mit der Energiedichte beobachtet werden, wobei die Löcherdichte mit zunehmender Energiedichte abnahm. Im Wesentlichen ist dies wohl auf die vermehrte Bildung von Wolframsilizid in der Grenzfläche zurückzuführen, was zu einer verbesserten Haftung zwischen Wolfram und Silizium führt und etwaige mechanische Spannungen ausgleicht, die ansonsten zu lokalen Ablösungen von Silizium führen. Obwohl die Lochdichte auf 0,1% reduziert werden konnte, ließ sich auch bei höheren Leistungsdichten mit dieser Schichtkombination die Bildung von Löchern („Pinholes“) nicht vollständig vermeiden. Die zunehmende Wolframsilizidbildung, die für eine mechanische Integrität erforderlich ist, stellt auf der anderen Seite ein Risiko dar, auf das in Kapitel 6.3.1 eingegangen wird. Bei der in Abbildung 6.29(b) dargestellten Oberfläche des kristallisierten Schichtpaketes Glas/SiC/Si wurden keine mikroskopisch sichtbaren Löcher beobachtet, was auf ein grundsätzlich mechanisch günstiges Schichtsystem hindeutet. Es wurden jedoch während der Kristallisation die Ausbildung von makroskopisch sichtbaren Rissen längs der Zugrichtung im Glassubstrat beobachtet, die vermutlich auf den thermischen Schock zurückzuführen sind. Die in einem Abstand von 2-10 mm zueinander auftretenden Risse konnten trotz Substratvorwärmung bisher nicht vollständig vermieden werden.



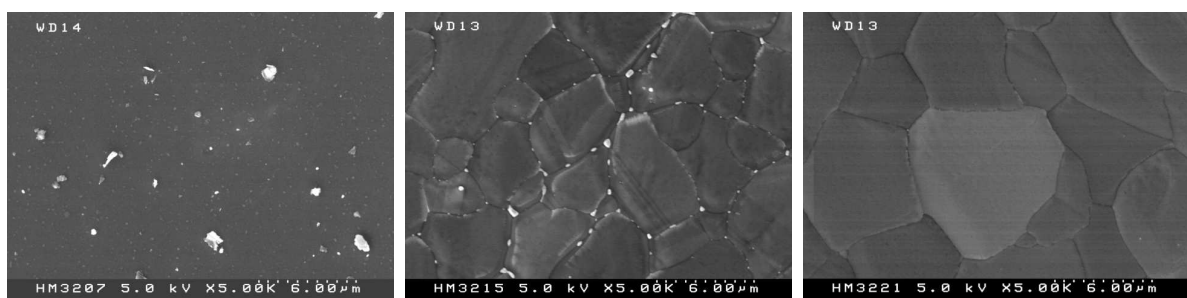
(a) Schichtfolge Glas/W/Si

(b) Schichtfolge Glas/SiC/Si

Abbildung 6.29.: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Oberflächen von kristallisierten Proben.

### Korngröße und Orientierung

Die Vergrößerung der Einzelkristalle des polykristallinen Gefüges von Siliziumschichten ist gleichbedeutend mit der Reduktion von Korngrenzen, was zu verminderter Grenzflächenrekombination und damit zu einem höheren Wirkungsgrad führt. Die Maximierung der Korngröße ist daher von entscheidender Bedeutung, wobei die gerichtete Erstarrung aus der Schmelze durch das Zonenziehen eine Voraussetzung für das Kristallwachstum ist. Die in Abbildung 6.30 wiedergegebenen REM-Aufnahmen der Oberflächen von kristallisierten Siliziumabsorbern beschreiben die sukzessive Vergrößerung der Kristallite mittels Anpassung der Zonenziehparameter. Obwohl die



(a)

(b)

(c)

Abbildung 6.30.: REM-Aufnahmen von Absorberoberflächen. Maximierung der Korngröße durch Optimierung der ERA-Parameter.

Energiedichte der in (a) dargestellten Probe mit  $0,83 \text{ J/mm}^2$  im Vergleich

## 6. Schichtuntersuchungen und Ergebnisse

zu  $0,73 \text{ J/mm}^2$  bei (b) und (c) deutlich höher gewählt wurde, zeigt die Oberfläche kein erkennbares Kristallwachstum. Die Energiedichte als Parameter ist nicht ausreichend, um die Kristallisationsfähigkeit zu beschreiben. Bei ansonsten ähnlichen Parametern wurde für (b) und (c) eine Piercespannung von  $U_P=93 \text{ V}$  gewählt im Gegensatz zu  $U_P=60 \text{ V}$  im Fall (a), was zu einem stärker fokussierten Elektronenstrahl führte und damit ein Aufschmelzen des Absorbers ermöglichte. Die Aufnahmen zeigen im Fall (c) Korngrößen von  $4\text{--}8 \mu\text{m}$ , was im Vergleich zu den Ausgangskorngrößen (siehe Kapitel 6.2) von maximal  $25 \text{ nm}$  eine deutliche Vergrößerung darstellt. Um einen Überblick über die Korngrößenverteilung zu bekommen, wurden mit Hilfe einer Bildverarbeitungssoftware die REM-Aufnahmen mehrerer Proben ausgewertet. Die statistische Verteilung ist in Abbildung 6.31 dargestellt.

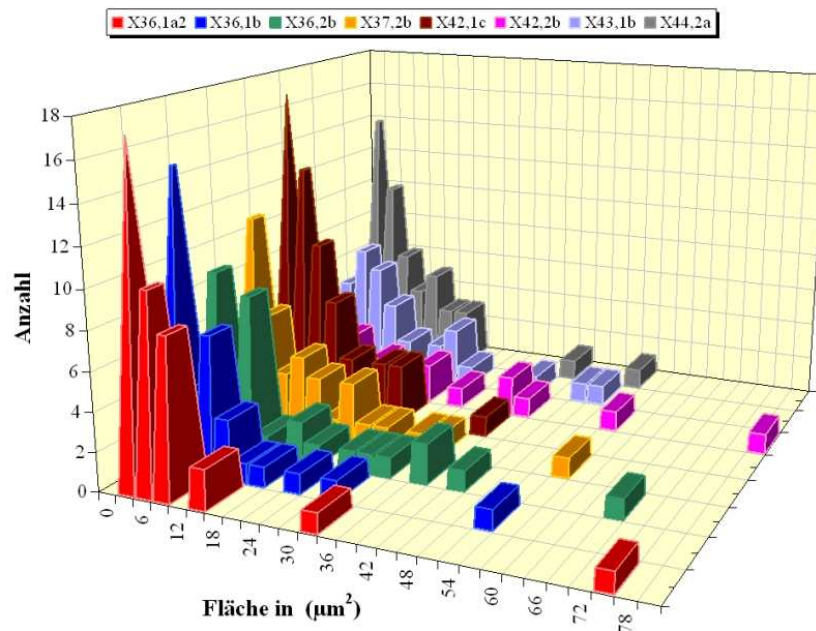


Abbildung 6.31.: Verteilungsstatistik der Korngröße.

Es ist zu erkennen, dass die überwiegende Anzahl der Kristalle eine Fläche von  $6\text{--}9 \mu\text{m}^2$  besitzt, wobei auch ein nicht unerheblicher Anteil Körner vorhanden ist, die einen Durchmesser im Bereich der Schichtdicke besitzen. Legt man eine kreisförmige Geometrie der Kristallite zugrunde, so beträgt die Fläche bei einer Absorberschichtdicke von  $7 \mu\text{m}$  etwa  $38 \mu\text{m}^2$ . Die in Abbildung 6.32 gezeigte REM-Aufnahme eines Absorberquerschnitts lässt ebenfalls ein Kornwachstum über die gesamte Absorberschichtdicke erkennen. Die Orientierung der einzelnen Kristallite wurde mit Hilfe der

EBSD-Methode <sup>1</sup> ermittelt. Da es sich bei dem EBSD-Detektor um eine Zusatzoption des eingesetzten Rasterelektronenmikroskops handelt, erhält man neben der Darstellung der Kristallorientierung ebenfalls ein Sekundärelektronenbild (SE).

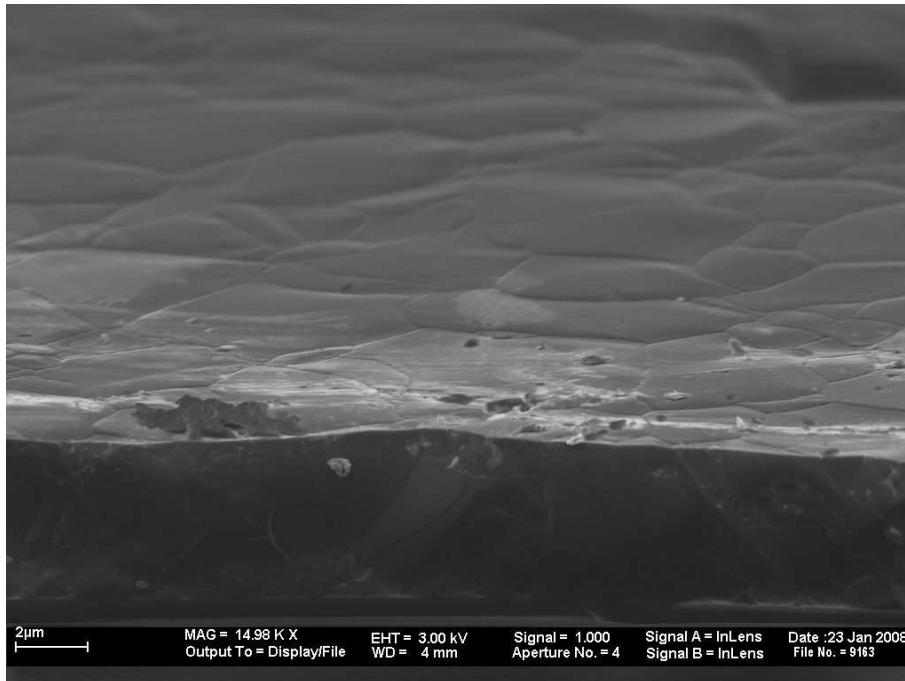


Abbildung 6.32.: Querschnitt REM-Aufnahme. Es sind Einzelkristalle erkennbar, die von der Oberfläche bis zur Zwischenschicht reichen und damit die gesamte Absorberdicke umfassen.

Abbildung 6.33 zeigt die REM-Aufnahme eines kristallisierten  $7 \mu\text{m}$  Siliziumabsorbers auf SiC-beschichtetem Corning Eagle XG Glas (a) mit zugehöriger Darstellung der Kristallorientierung durch den EBSD-Detektor (b). Die Farben der inversen Polfigur (c) entsprechen denen der Abbildung (b), wodurch den Einzelkristalliten eine eindeutige Orientierung zugeordnet werden kann. Die Punkte in der inversen Polfigur sind gleichmäßig verteilt, was auf eine nicht vorhandene Vorzugorientierung hindeutet. Die weitestgehende Deckungsgleichheit der Abbildungen von SE- und EBSD-Detektor machen deutlich, dass es sich bei den sichtbaren Körnern tatsächlich um Einkristalle handelt.

<sup>1</sup>EBSD - Electron Back Scattered Diffraction

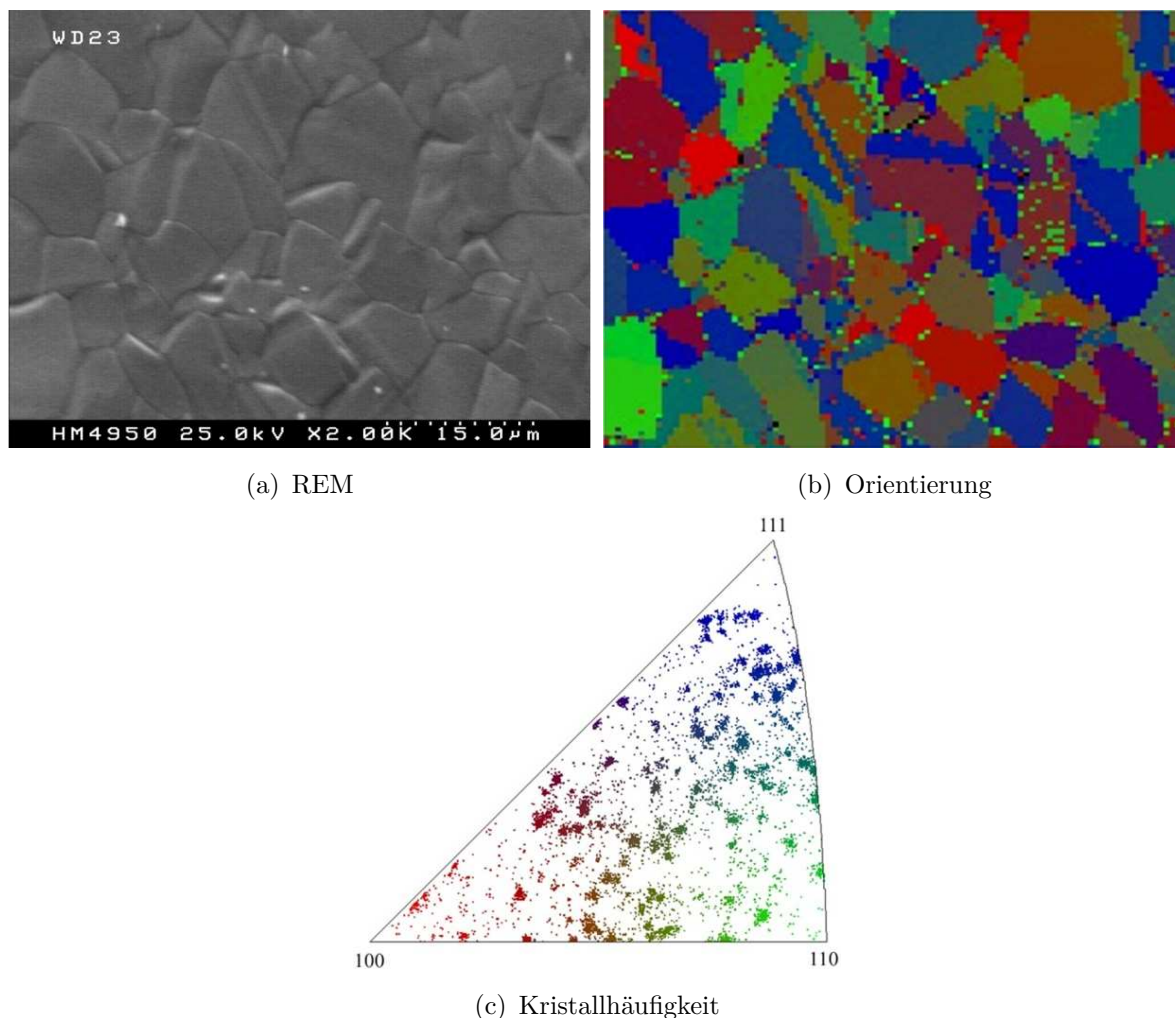


Abbildung 6.33.: EBSD-Aufnahme des kristallisierten Systems Glas/SiC/Si( $7\mu\text{m}$ ) der Probe X37,2b.

### Kristallinität

Mit Hilfe der Raman-Spektroskopie wurde die Kristallinität der mit dem Elektronenstrahl überfahrenen Proben untersucht. Anhand der resultierenden Spektren ist es möglich, die in der Schicht enthaltenen Bestandteile von amorphem, mikrokristallinem und polykristalinem Silizium zu separieren, womit eine Aussage über den Kristallisationsgrad des Absorbers getroffen werden kann. Die in Abbildung 6.34 wiedergegebenen Ramanspektren zeigen die schrittweise Erhöhung der Kristallinität, die mit fortschreitender Optimierung der Kristallisation erzielt wurde. Als Referenz wurde eine einkristalline Probe verwendet, hier als c-Si bezeichnet, die der Messung von kristallisierten Proben an mehreren Orten auf der Probe gegenüber gestellt ist. Die im Verhältnis zur c-Si-Referenz breiten Spektren der in (a) gezeigten

Probe belegen die vorhandenen amorphen Anteile. Dies ist im Wesentlichen durch ein nicht komplettes Aufschmelzen des Absorbers zu erklären. Die abgebildeten Spektren (b) lassen kaum noch amorphe Anteile erkennen und (c) zeigt sowohl in Breite als auch in Intensität eine weitestgehende Deckungsgleichheit mit der c-Si-Referenz. Obwohl der Schichtaufbau variiert wurde, ist die zunehmende Kristallinität hauptsächlich auf die geänderte Prozessführung zurückzuführen, da im späteren Verlauf auch zu (a) und (b) vergleichbare Schichtsysteme mit hoher Kristallinität hergestellt wurden.

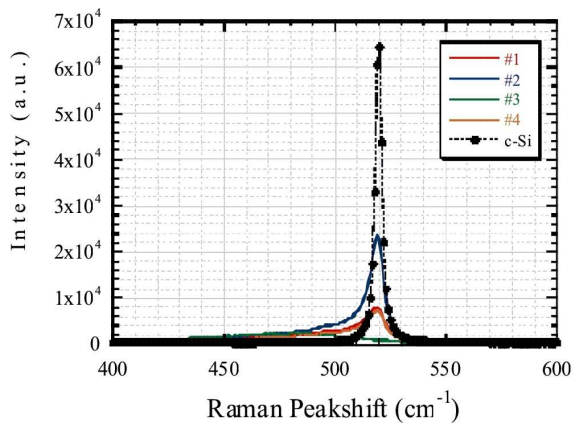
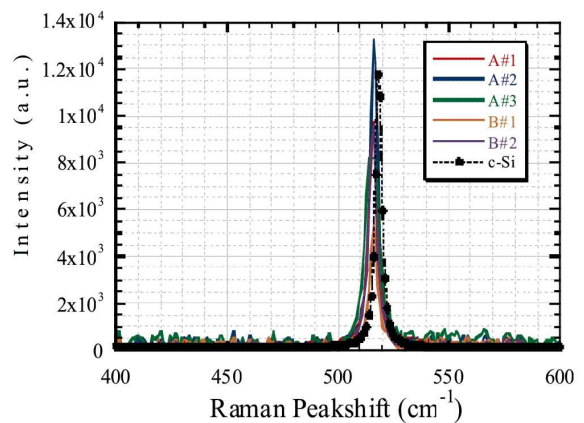
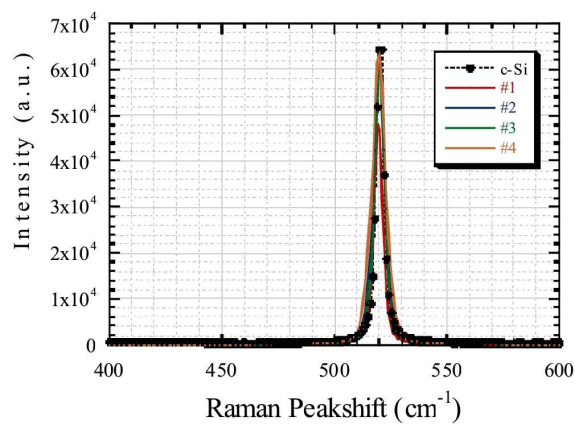
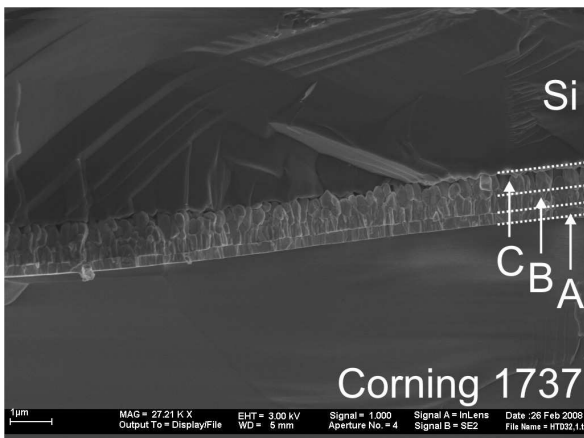
(a) 1737F, SiC(300nm), PECVD-Si(10 $\mu$ m)(b) 1737F, SiC(150nm), PVD-Si(5 $\mu$ m)(c) 1737F, SiC(260nm), Borosilica(100nm), LPCVD-Si(8 $\mu$ m)

Abbildung 6.34.: Ramanspektren von kristallisierten Proben

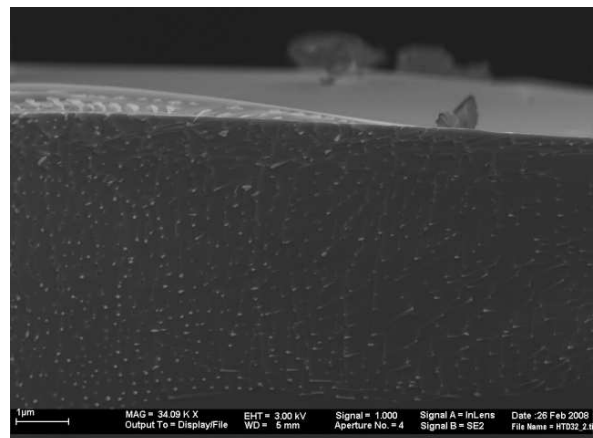
### Silizidbildung

Eine schon in früheren Arbeiten [51, 45, 84] detailliert untersuchte Eigenschaft der kristallisierten Schichtfolge Wolfram/Silizium, wie sie für das Rückseitenzellkonzept verwendet wird, ist die Bildung von Wolframsiliziden. Da eine potenzielle Rückseitenkontaktierung praktisch nur aus einem elektrisch leitfähigen Metall bestehen kann und dieses konzeptbedingt der Siliziumschmelze ausgesetzt wird, erfüllt neben Wolfram nur eine sehr begrenzte Zahl von Metallen die dafür benötigten Anforderungen. Es gibt jedoch kein Metall, welches nicht mit Silizium legiert und somit eine, wenn auch teilweise geringe, Löslichkeit in flüssigem Silizium besitzt [57]. Eine Silizidbildung kann daher bei Verwendung von Metallen als Zwischenschicht praktisch nicht verhindert werden.

Wie in Kapitel 6.3.1 angedeutet ist bei den verwendeten Schichten die Wolframsilizidbildung in begrenztem Maße sogar erforderlich, um die mechanische Stabilität des Aufbaus zu gewährleisten. Es besteht durch die Wolframsilizidbildung also eine Wechselwirkung auf die mechanische Stabilität einerseits und die Verunreinigung des Absorbers andererseits, die in Abbildung 6.35 dargestellt wird. In Bild (a) können unterschiedliche Teilberei-



(a) W-Si Grenzfläche mit Teilbereichen A, B und C



(b) W Verunreinigungen im Absorber

Abbildung 6.35.: Wechselwirkung der Wolframsilizidbildung auf mechanische Stabilität und Verunreinigung des Absorbers.

che A, B und C in der Grenzfläche W-Si ausgemacht werden, die vermutlich unterschiedliche Stöchiometrien von Wolfram und Silizium besitzen. Die zahnartige Struktur der Silizide bietet eine potenziell hohe Haftung. Die Ansicht (b) zeigt hingegen die deutlich erkennbaren Wolframsilizideinschlüsse, die sich über den kompletten Absorberquerschnitt verteilen. Zweifelsfrei ist es nicht möglich, einen derartig verunreinigten Absorber wie in

Abbildung (b) zeigt zu einer funktionsfähigen Solarzelle zu präparieren, es bleibt jedoch zu klären, ob der in (a) abgebildete Absorber eine ausreichende Reinheit besitzt. Die bisher größten Kristallite, die mittels Elektronenstrahl auf Glas in dieser Arbeit präpariert werden konnten, wurden mit dem Glas/Wolfram/Silizium-Aufbau erzielt. Die mittels Laserprofilometer aufgenommene Abtastung in Abbildung 6.36 zeigt ein polykristallines Gefüge mit Kristalliten von mehreren Millimetern Länge. Dies ist wahrscheinlich auf die durch Wolfram induzierte Kristallisation zurückzuführen, wobei eine anschließende Vierspitzenmessung einen sehr geringen elektrischen Widerstand ergab. Demnach ist davon auszugehen, dass der Absorber stark mit Wolfram beziehungsweise Wolframsilizid verunreinigt ist.

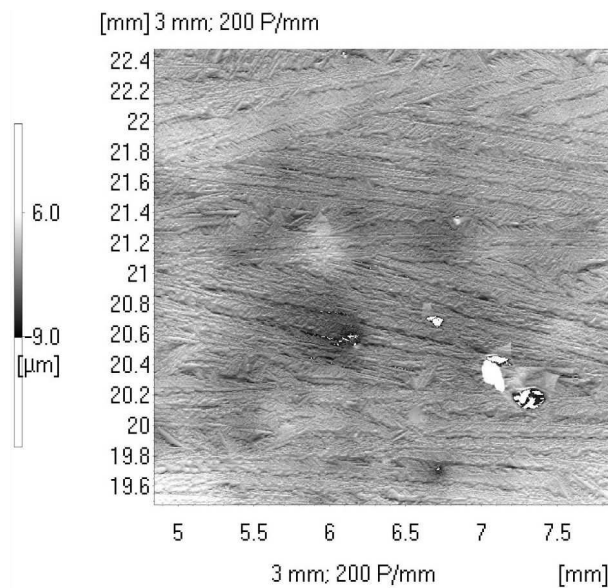


Abbildung 6.36.: Laserprofilometer-Oberflächenabtauung einer kristallisierten Glas/W/Si-Kombination. Kristallite von mehreren mm Größe durch WSi-Bildung.

### Vermeidung der Silizidbildung

Ein Ansatz zur Vermeidung von Silizium-Prinzipaten mit Wolfram besteht in der Verwendung von Barrierschichten zwischen Wolfram und Silizium. Diese Schichten können aus Metall oder Metallnitriden bestehen, wie es in früheren Arbeiten [51, 45] und im Falle von WN in Kapitel 6.1.1 untersucht wurde, oder aus elektrisch isolierenden Schichten mit hohem Schmelzpunkt. Der schon früher durch [85] verwendete Isolator Siliziumdioxid zur Vermeidung von Silizidbildung bietet sich auch hier an, da er zum einen leicht in den Aufbau integrierbar ist und zum anderen geringe Risiken in Form von

## 6. Schichtuntersuchungen und Ergebnisse

Verunreinigung für den Absorber darstellt.

Abbildung 6.37 zeigt die REM-Aufnahme eines Substratquerschnitts, bei dem zwischen Wolfram und Siliziumabsorber eine Pufferschicht aus Phosphorsilica aufgebracht wurde. Neben der Barriereeneigenschaft ermöglicht der im Silicafilm enthaltene Phosphor eine Dotierung des Absorbers während der Kristallisation. Ein wesentlicher Nachteil des verwendeten Silica-

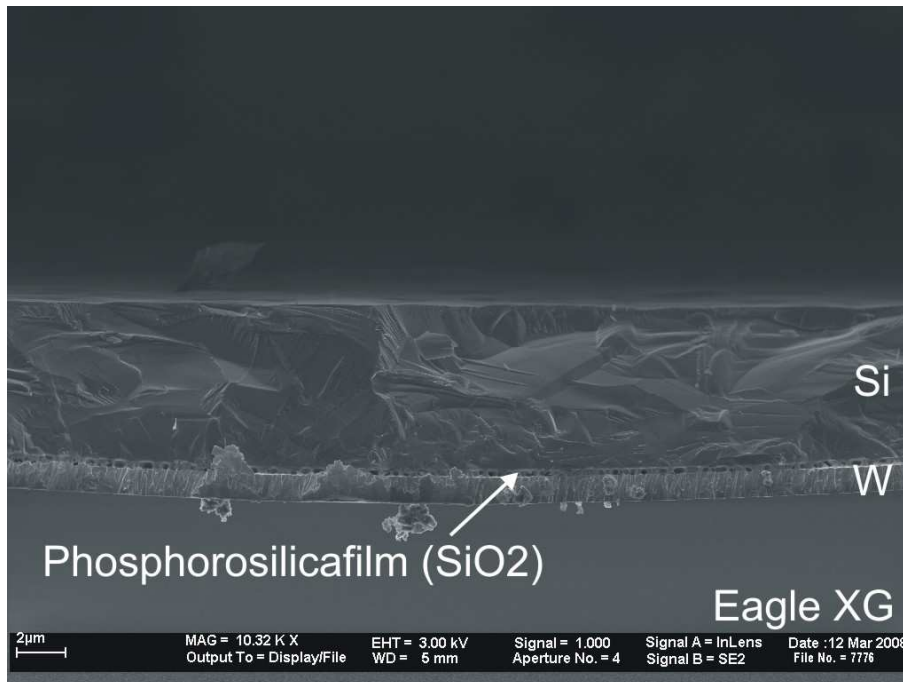


Abbildung 6.37.: Kristallisierter Absorber auf mit Wolfram beschichtetem Glassubstrat unter Verwendung einer Phosphorsilica-Pufferschicht.

films ist die im Vergleich zu reinem SiO<sub>2</sub> aus der Gasphasenabscheidung deutlich geringere Schmelztemperatur, die nicht ausreichte, um der Temperatur des flüssigen Siliziums zu widerstehen. Dennoch erkennt man sowohl eine kristalline Erstarrung des darüber befindlichen Absorbers als auch ein Fehlen der ansonsten stets vorhandenen WSi-Phase. Der Silicafilm eignet sich daher in diesem Aufbau, um eine WSi-Bildung zu unterdrücken. Obwohl der Ansatz in dieser Arbeit nicht weiter verfolgt wurde, zeigt sich hierbei die Möglichkeit einer rückseitenkontaktierten Zelle ohne Legierung des Absorbers durch Wolfram. Eine leitende Verbindung zwischen Wolfram- und Siliziumschicht ließe sich durch lithografisch strukturierte Punktkontakte in der Pufferschicht realisieren. Eine höhere Temperaturbeständigkeit könnte durch den Einsatz von SiO<sub>2</sub> aus der Gasphase ermöglicht werden.

### 6.3.2. Elementverteilung des Absorbers

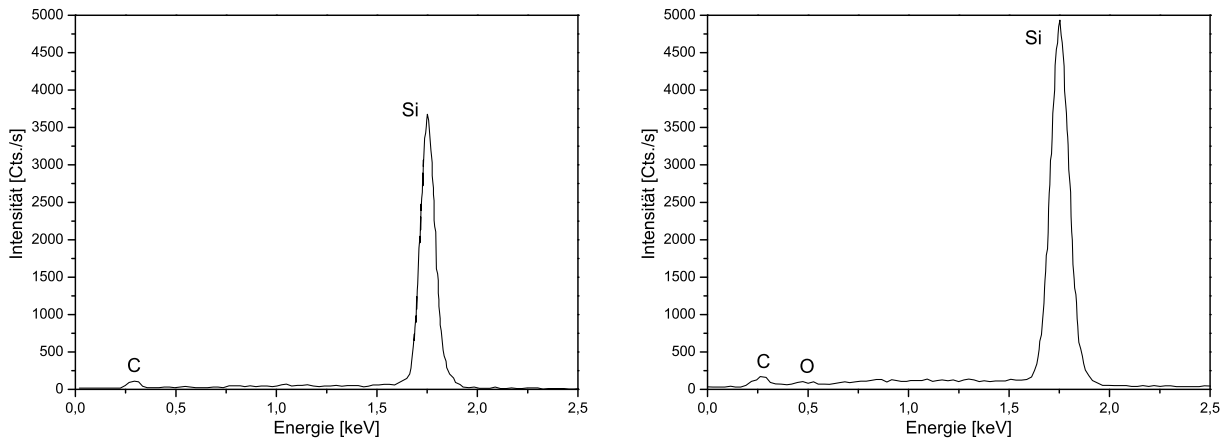
Die Untersuchungen des unkristallisierten Siliziumabsorbers, der im PECVD-Verfahren hergestellt wurde (siehe Kapitel 6.2.2), zeigen Verunreinigungen von Chlor, Sauerstoff und Eisen im 1%-Bereich. Die Eisenverunreinigungen resultieren hierbei größtenteils aus der Anfangsphase des Prozesses und lassen sich durch geringere PECVD-Prozesstemperaturen weiter reduzieren. Tabelle 6.5 zeigt, dass auch nach der Kristallisation die Chlor- und Eisenkonzentration an der Oberfläche im Mittel unter der Nachweisgrenze liegt.

Tabelle 6.5.: Oberflächenverunreinigungen von PECVD-abgeschiedenem Silizium vor und nach der Kristallisation.

<b>Probe</b>	<b>Temperatur</b>		<b>O</b>	<b>N</b>	<b>C</b>	<b>Cl</b>	<b>Fe</b>
#	°C		At.%	At.%	At.%	At.%	At.%
HT185e1	500	vor ERA	15,9	0,1	7,0	<0,1	<0,1
HT185a	500	nach ERA	6,1	<0,1	6,3	<0,1	<0,1

Die Elementverhältnisse wurden mittels XPS an der mit Argonionen gereinigten Probenoberfläche bestimmt. Da die Elementbestimmung an der Oberfläche durchgeführt wurde, ist der Sauerstoff- und Kohlenstoffanteil, bedingt durch das Ausschleusen, verhältnismäßig hoch. Es ist jedoch erkennbar, dass dieser Anteil nach der Kristallisation merklich abnimmt. Die EDX-Analyse von kristallisierten Absorbern, die mit dem LPCVD- und PVD-Verfahren abgeschieden wurden, zeigt im Bereich der Nachweisgrenze von <0,1% keine erkennbaren Verunreinigungen. Aus den in Abbildung 6.38 gezeigten Spektren ist hauptsächlich Kohlenstoff als potenzielle Verunreinigung zu erkennen. Es liegt jedoch nahe, dass diese Spitzen im Spektrum auf indirekte Anregungen der unter dem Silizium befindlichen Schichten zurückzuführen sind. Die Kohlenstoffspitze der Probe HTD13 wird wahrscheinlich durch das SiC verursacht, wohingegen bei Probe X27,2b zu dem SiC eine Sauerstoffspitze aus der SiO<sub>2</sub> Schicht hinzu kommt. Etwaige metallische Verunreinigungen oder Chlor werden, prinzipbedingt durch die Abscheidungsverfahren, bei den Absorbern aus dem LPCVD- und PVD-Verfahren nicht beobachtet.

## 6. Schichtuntersuchungen und Ergebnisse



(a) Probe HTD13: Corning1737/SiC/5 $\mu$ m PVD-Silizium

(b) Probe X27,2b: Corning1737/SiO<sub>2</sub>/SiC/7 $\mu$ m LPCVD-Silizium

Abbildung 6.38.: EDX-Spektren von der Oberfläche kristallisierter Siliziumabsorber.

Aufschluss über die Verteilung von Verunreinigungen in Abhängigkeit der Tiefe liefern die in Abbildung 6.39 dargestellten SIMS-Tiefenprofile. Der Fokus lag in diesem Fall auf Verunreinigungen, die durch den Kristallisationsprozess vom Glas in den Absorber gelangen. Hierbei sind sowohl Aluminium als auch Bor und Barium die metallischen Hauptbestandteile der Gläser, die eine Verunreinigung der LPCVD-abgeschiedenen Absorber verursachen können. Das Spektrum der Probe HT228 zeigt deutlich erkennbare Verunreinigungen durch die im Glas enthaltenen Metalle Bor, Barium und Aluminium. Es kann also davon ausgegangen werden, dass die zum Zweck der Diffusionsbarriere aufgebrauchte SiO<sub>2</sub>-Schicht und die Phosphorschicht während der Kristallisation keinen ausreichenden Schutz vor den Verunreinigungen aus dem Glas bieten. Im Absorber von Probe X7c hingegen liegen die Verunreinigungen von Barium und Aluminium unterhalb der Nachweisgrenze des Massenspektrometers. Die zusätzlich aufgebrauchte SiC-Schicht erfüllt hinsichtlich dieser Verunreinigungen ihren Zweck. Erstaunlicherweise ist das Konzentrationsniveau von Bor bei Probe X7c auf einem ähnlichen Niveau wie bei HT228, was auf eine Durchlässigkeit von SiC gegenüber diesem Stoff hindeutet. In Hinblick auf den bei X7c und HT228 verwendeten Dotierstoff Phosphor, der durch die Kristallisation aus dem Phosphorfilm gelöst wurde, bedeutet die ähnliche Konzentration an Bor eine weitestgehende Kompensation der Dotierung. Aus diesem Grund wurde im weiteren Verlauf die Absorberdotierung auf Bor umgestellt. In Darstellung (a) ist neben den Verunreinigungen durch das Glassubstrat auch das sich aus dem Phosphorfilm und der Kristallisation einstellende Phosphor-Dotierprofil erkennbar. Die zum Substrat hin ansteigende Dotierstoffkonzentration zeigt eine ge-

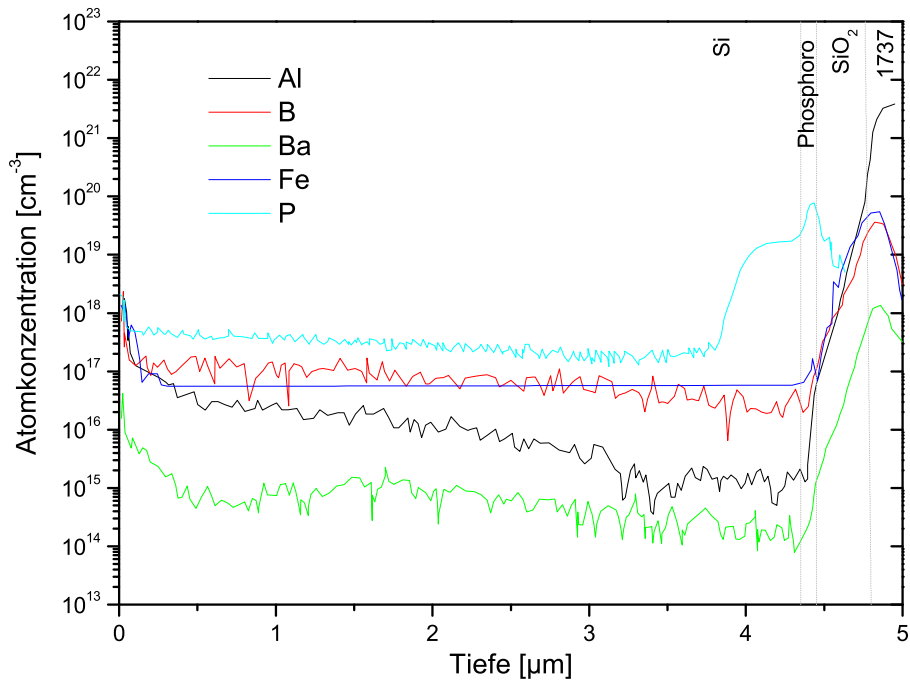
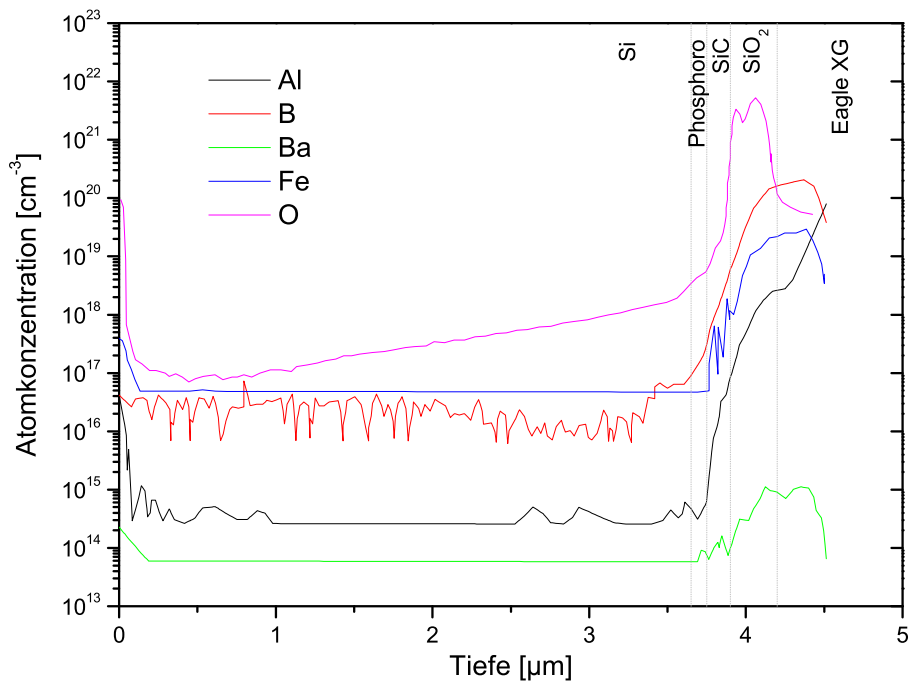
(a) Probe HT228: Schichtpaket Corning 1737/ $\text{SiO}_2$ /Phosphoro/c-Si(b) Probe X7C: Schichtpaket Eagle XG/ $\text{SiO}_2$  /SiC/Phosphoro/c-Si

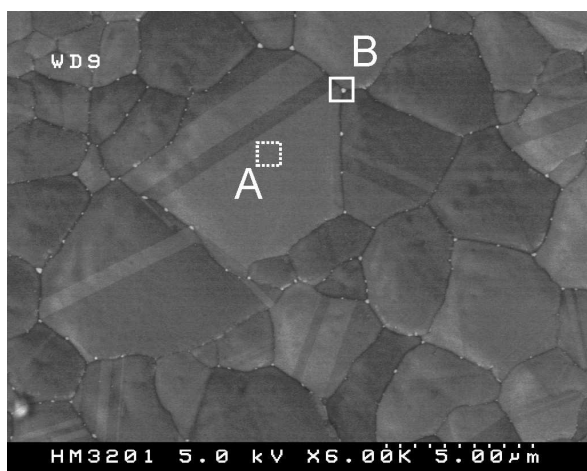
Abbildung 6.39.: SIMS-Tiefenprofile von kristallisierten Schichtpaketen mit Siliziumabsorber aus dem LPCVD-Prozess.

## 6. Schichtuntersuchungen und Ergebnisse

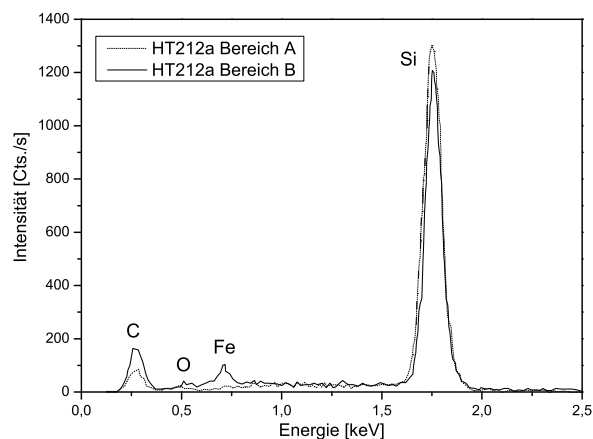
eignete Implementierung eines Rückseitendriftfeldes. Das sich einstellende Dotierprofil deckt sich bezüglich Form und Konzentration im Wesentlichen mit den Überlegungen aus Kapitel 4.3.5, wobei das Rückseitendriftfeld tiefer eindiffundiert ist als erwartet. Eine möglicherweise durch die Diffusionsbarriere begünstigte Verunreinigung ist das in (b) dargestellte Sauerstoffkonzentrationsprofil. Hierbei ist abschließend nicht geklärt, ob der Sauerstoff aus dem Substrat stammt oder der Absorber schon vor der Kristallisation eine ähnlich hohe Konzentration besaß.

### Dekorierte Korngrenzen

Aus dem XPS-Tiefenprofil des unkristallisierten, PECVD abgeschiedenen Absorbers hat sich ergeben, dass sich der hauptsächliche Anteil an Eisenverunreinigungen in der Grenzfläche zwischen Diffusionsbarriere und Silizium befindet. Das Profil wurde bereits in Kapitel 6.2.2 diskutiert. Das EDX-Spektrum nach Abbildung 6.40 zeigt, dass sich auch nach der Kristallisation in den einkristallinen Körnern (Pos. A) keine nachweisbaren Eisenverunreinigungen befinden.



(a) REM-Aufnahme der Oberfläche mit Analysepositionen



(b) Resultierendes Spektrum zeigt Fe-Verunreinigungen an der Korngrenze

Abbildung 6.40.: EDX-Spektrum von kristallisiertem PECVD-Silizium auf dem Kristall A und an der Korngrenze B.

Das an Pos. B bestimmte Spektrum an der Korngrenze zeigt jedoch eine nachweisliche Eisenkonzentration, was den Schluss zulässt, dass Eisen während der Kristallisation und Erstarrung bevorzugt an den Korngrenzen aus der Tiefe an die Oberfläche transportiert wird. Die überstrahlende Helligkeit der Korngrenzen in der REM-Aufnahme deutet auf eine höhere elektrische

Leitfähigkeit hin und ist damit ein weiteres Zeichen für metallische Verunreinigungen. Die Auswirkungen auf die elektrischen Eigenschaften durch die mit Eisen dekorierten Korngrenzen sind neben des Herabsetzens der Lebensdauer ein paralleler Kurzschluss der einkristallinen Körner.

### 6.3.3. Photoelektrische Eigenschaften

Die erzielbare Leerlaufspannung und Effizienz der Solarzelle hängt von der effektiven Lebensdauer der Überschussladungsträger ab, die durch den Photoeffekt generiert werden. Rekombinationsmechanismen, wie sie in Abschnitt 2.2.2 beschrieben wurden, können die Lebensdauer der Ladungsträger reduzieren. Ziel der photoelektrischen Untersuchungen war es, kristallisierte Schichten schon vor der aufwändigen Zellpräparation auf ihre Eignung dahingehend zu untersuchen.

#### Photolumineszenz

Die Photolumineszenzmessung wurde als Indiz für photoelektrische Aktivität einer Schicht hinzugezogen, die gegebenenfalls eine weiterführende Prozessierung zur Solarzelle rechtfertigte. Abbildung 6.41 zeigt die Photolumineszenzspektren unterschiedlicher Proben. Als Referenz wurde ein

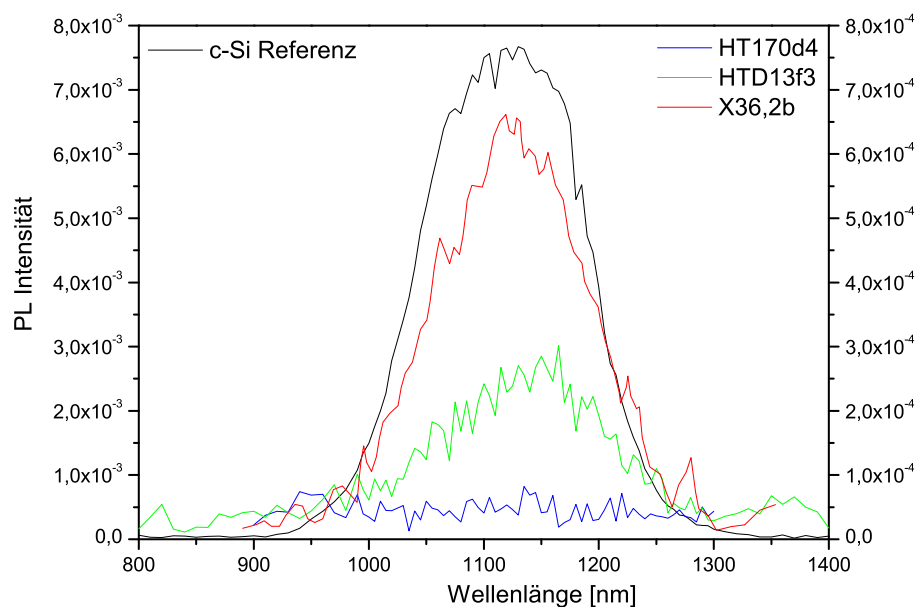


Abbildung 6.41.: PL-Spektren der kristallisierten Proben HT170d: 1737/SiC/Si(PECVD), HTD13f: 1737/SiC/Phosphoro/Si(PVD), X36,2b: EagleXG/SiC/Boro/Si(LPCVD).

## 6. Schichtuntersuchungen und Ergebnisse

einkristalliner floatgezogener Siliziumwafer verwendet, um die Vergleichbarkeit der Messungen gewährleisten zu können. Im Verlauf zu Probe X36,2b konnte eine sukzessive Erhöhung der Photoaktivität erreicht werden. Der kristallisierte Absorber aus PECVD-Silizium von Probe HTD170d zeigt keine PL-Aktivität, was auf erhöhte Verunreinigungen mit Eisen und Sauerstoff hindeutet, die als Störstellen fungieren. Die vergleichsweise hohe Photolumineszenz der Probe X36,2b gegenüber HTD13f ist weniger auf das Absorbermaterial, als vielmehr auf eine vollständigere Kristallisation zurückzuführen. Es ist davon auszugehen, dass durch einen höheren Kristallisationsgrad die Anzahl der Korngrenzen abnimmt und damit die Grenzflächenrekombination reduziert wird. Zusätzlich dazu wurde für Probe X36,2b die Dotierung von Phosphor auf Bor umgestellt, was durch die Eigendotierung (siehe 6.3.2) aus dem Glas nicht zu einer entgegengesetzten Dotierung führt.

### TPCD

Die durch einen Laserpuls veränderte elektrische Leitfähigkeit der kristallisierten Proben wurde durch das TPCD-Verfahren untersucht. Prinzipiell lässt sich aus der Abklingcharakteristik des resultierenden Signals die effektive Lebensdauer der generierten Ladungsträger quantitativ bestimmen. Die in Abbildung 6.42 beispielhaft aufgeführten Abklingkurven von kristal-

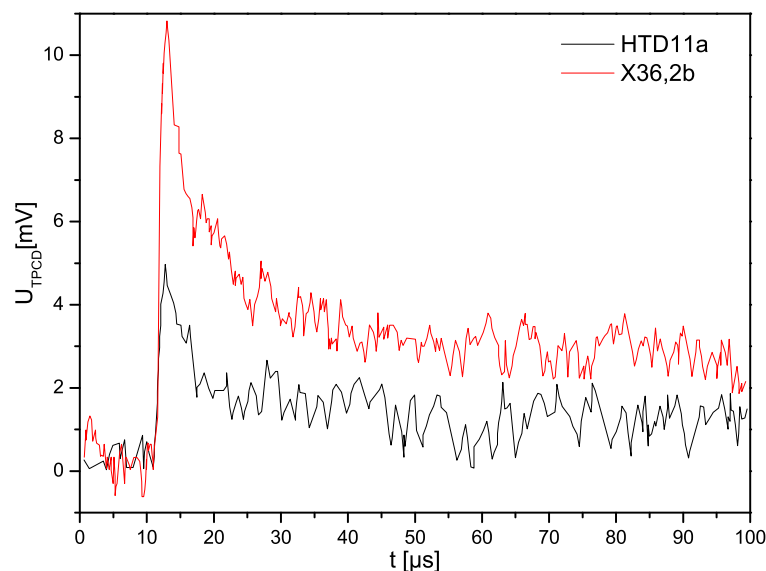


Abbildung 6.42.: TPCD-Signalantwort auf einen Laserpuls der Proben HTD11a: 1737/SiC/Si(PVD) und X36,2b: EagleXG/SiC/Boro/Si(LPCVD)

lisierten Proben zeigen jedoch ein sehr geringes Signal-zu-Rauschverhältnis,

was eine quantitative Analyse nicht ermöglicht. Dennoch lässt sich anhand des qualitativen Verlaufes erkennen, dass Probe X36,2b im Vergleich zu HTD11a ein deutlich langsames Abklingverhalten besitzt. Dies ist auf eine geringere Rekombinationsrate und die damit verbundene Minimierung von Störstellen im Kristall zurückzuführen. Auch hier macht sich der zunehmende Kristallisationsgrad bemerkbar. Zusätzlich zu dem Photolumineszenzverfahren wurde dieses Verfahren eingesetzt, um die Zellpräparation zu rechtfertigen.

## 6.4. Charakterisierung der Solarzellen

Um die elektrische Charakterisierung der Gesamtzelle vornehmen zu können, sind im Anschluss an die Absorberkristallisation und Emitterabscheidung weitere Prozessschritte erforderlich. Dies sind, je nach verwendetem Zellkonzept (siehe Kapitel 3), Strukturierungsverfahren zum Vereinzeln von Zellen und Metallisierungsverfahren, die das Kontaktieren von Basis und Emitter ermöglichen. Dem Vereinzeln kommt eine große Bedeutung zu, da bestimmte Bereiche auf einem kristallisiertem Absorber als Zelle charakterisiert werden können. Dadurch können inhomogen kristallisierte Randbereiche oder Partikelverunreinigungen gezielt ausgeblendet werden. Für die Strukturierung wurden Standardverfahren der Halbleiterbauelementherstellung verwendet. Mittels UV-Fotolithografie werden die gewünschten Strukturen auf die Fläche mit Hilfe einer Fotopositivmaske übertragen. Hierbei kommt ein UV-empfindlicher Fotopositivlack zum Einsatz, dessen belichtete Flächen sich in alkalischem Medium entwickeln lassen. Die auf diese Weise maskierten Bereiche werden mittels Silizium Nass- oder Trockenätzverfahren auf den Absorber in die Tiefe übertragen. Auf gleiche Weise lässt sich die anschließende Metallisierung der Front- und Rückseitenkontakte strukturieren. Hierbei werden metallisierte Bereiche maskiert und anschließend geätzt. Im Lift-Off-Verfahren erfolgt die Metallisierung, nachdem der Fotolack strukturiert wurde. Durch anschließendes Entfernen des Fotolacks durch Lösungsmittel wird das darauf befindliche Metall mit abgehoben, mit dem Vorteil, dass keine metallselektive Ätze benötigt wird. Die verwendeten Verfahren werden ausführlich in der Literatur beschrieben [20, 34].

### 6.4.1. Rückseitenkonzept

Die in Abbildung 6.43 wiedergegebene schematische Darstellung zeigt den implementierten Aufbau für das Rückseitenkonzept. Neben den in (b) dargestellten Masken für die hier vorgestellte Zelle X10,2b wurden weitere Designvarianten entworfen, die dem Anhang entnommen werden können. Die einzelnen Schichten wurden mit den in Kapitel 4 beschriebenen Verfahren hergestellt.

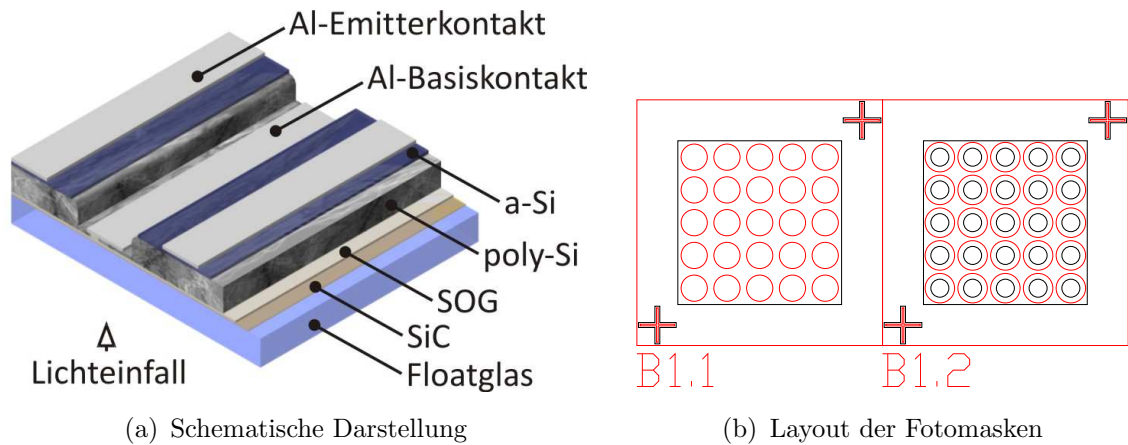


Abbildung 6.43.: Aufbau der Zelle X10,2b für das rückseitenbeleuchtete Konzept.

Folgende Aufstellung gibt die Prozessfolge für die Realisierung des Aufbaus wieder:

Funktion	Material	Verfahren	Temp.	Dicke
1. Glassubstrat	Eagle XG	Alumosilikatglas Fa. Corning		1,1 mm
2. Diffusionsbarriere	SiO <sub>2</sub>	PECVD	400°C	200 nm
	SiC	Sputtern	RT	200 nm
3. Dotierquelle	SOG	Phosphorosilicafilm	RT	
		Verdichten im Rohrofen	600°C	50 nm
4. Absorber	Si	LPCVD	650°C	8 μm
5. Kristallisation		ERA IV E=0,46 J/mm <sup>2</sup>	800°C	
6. Emitter	a-Si:H(B)	PECVD mit BCl <sub>3</sub>	400°C	100 nm
7. Strukturieren		Belacken/Belichten	RT	
		Maske B1.1		
		Absorber Plasmaätzen	RT	-7 μm
		Maske B1.2		
8. Metallisieren	Al	Aluminium Aufdampfen	RT	200 nm
		Aluminium Lift-Off	RT	

Die auf diese Weise hergestellten Solarzellen wurden an der TUHH an einem vereinfachtem Sonnensimulator vermessen. Wesentlicher Unterschied zu dem Sonnensimulator des HMI ist die verwendete Lichtquelle. Es wurde eine handelsübliche Halogenlampe verwendet, die zwar kein ideales AM1,5 Spektrum erzeugt, jedoch in guter Näherung dem Spektrum eines schwarzen Körpers mit 3500K entspricht [51]. Die Strahlungsleistungsdichte auf der

## 6. Schichtuntersuchungen und Ergebnisse

Solarzelle wurde mit einem Bolometer bestimmt und betrug  $3150 \text{ W/m}^2$ . Abbildung 6.44 zeigt die ermittelte Hell- und Dunkelkennlinie einer einzelnen kreisförmigen Mesastruktur mit einer Fläche von  $1 \text{ mm}^2$ . Wenngleich

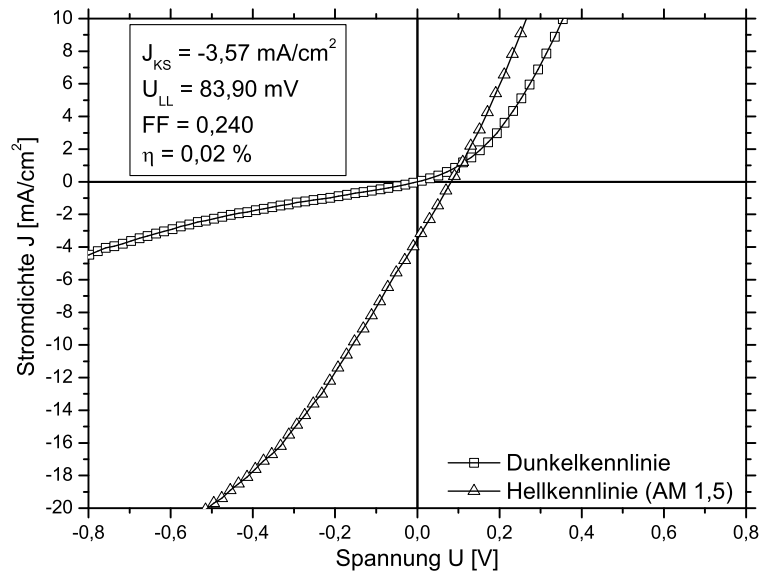


Abbildung 6.44.: Stromdichte  $J$  in Abhängigkeit der Spannung  $U$  der präparierten Zelle X10,2b.

der Wirkungsgrad sowie Kurzschlussstrom  $I_{KS}$  und Leerlaufspannung  $U_{LL}$  noch sehr gering ausfallen, so ist doch eine eindeutige Fotoaktivität erkennbar. Gründe für die geringe elektrische Leistung liegen zum einen an der konzeptionellen Realisierung als auch an den Eigenschaften der Schichten. So wurden hinsichtlich des optischen Reflektionsverhaltens die Schichten in keiner Weise optimiert. Das wirkt sich, insbesondere bei dem rückseitigen Durchleuchten, sowohl am Glas als auch an der Aluminiumkontaktierung durch starke Reflektionen aus. Der fast lineare Verlauf der Hellkennlinie weicht stark von einer idealen Diodenkennlinie ab und deutet auf sehr hohe Reihen- und geringe Parallelwiderstände. Dies ist zum großen Teil mit den Schichteigenschaften zu erklären. Zum einen handelt es sich bei dem verwendeten Hetero-Emitterabscheidung um einen nur gering optimierten Prozess, der zu Testzwecken in der Si-PECVD der TUHH durchgeführt wurde, zum anderen wurde die Grunddotierung des Absorbers mit Phosphor als Dotierquelle durchgeführt. Prinzipiell bietet Phosphor den großen Vorteil, dass dieser Verunreinigungsatome aus dem Glas einfängt (gettert), jedoch hat sich in dem hier verwendeten Zusammenhang eine Neutralisation der Absorberdotierung ergeben. An den in Kapitel 6.3.2 dargestellten SIMS-Tiefenprofilen von Absorbern zeigt sich trotz der Verwendung der Zwischenschicht aus phosphorhaltigen Dotierfilmen eine Borkonzentration mit ähnlicher Konzen-

tration im Absorber wie Phosphor. Offensichtlich ist die ansonsten gegen metallische Verunreinigungen wirksame SiC-Diffusionsbarriere kaum in der Lage, das im Glas befindliche Bor aufzuhalten. Neben der direkt daraus resultierenden geringen Leerlaufspannung wirken sich die hohen Verunreinigungen und Gitterstörungen auch auf den Strom aus.

## 6.4.2. Frontseitenkonzept

Obwohl die Verwendung einer Pufferschicht zwischen Metall und Absorber (Siehe Abbildung 6.37) einen vielversprechenden Ansatz zur Vermeidung der Silizidbildung darstellt, lag der Fokus dieser Arbeit in der Verwendung von elektrisch isolierendem SiC als Diffusionsbarriere. Aus diesem Grund wurde das Frontseitenkonzept in leicht abgewandelter Form für die Herstellung von Solarzellen verwendet. Der modifizierte Aufbau ist in Abbildung 6.45 (a) schematisch und (b) als Foto der implementierten Zellen dargestellt.

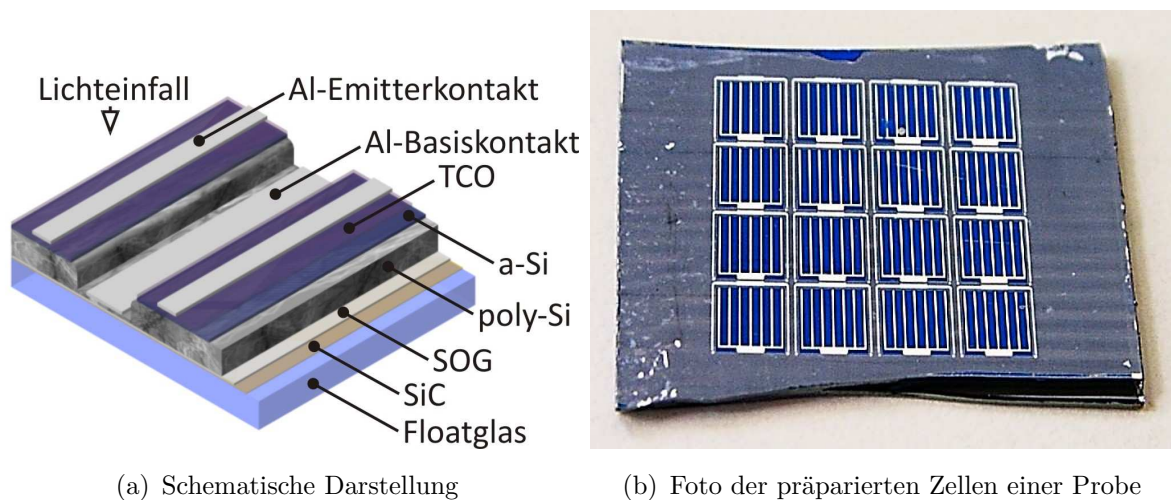


Abbildung 6.45.: Aufbau der Zellen für das frontseitenbeleuchtete Konzept.

Der Rückseitenkontakt liegt in einer Mesaätzung umliegend um die Absorberfläche. Der Emitter ist vollflächig von einem transparenten, elektrisch leitfähigem Oxid bedeckt und durch Aluminiumfingerstrukturen frontseitig kontaktiert. Die folgende Tabelle zeigt die in Kooperation mit dem Projektpartner Helmholtz Zentrum Berlin SE1 realisierten Prozessschritte:

## 6. Schichtuntersuchungen und Ergebnisse

Funktion	Material	Verfahren	Temp.	Dicke
1. Glassubstrat	Eagle XG	Alumosilikatglas Fa. Corning		1,1 mm
2. Diffusionsbarriere	SiO <sub>2</sub>	PECVD	400°C	150 nm
	SiC	Sputtern	RT	150 nm
3. Dotierquelle	SOG	Phosphorosilicafilm	RT	
		Verdichten im Rohrofen	600°C	50 nm
4. Absorber	Si	LPCVD	650°C	7 μm
5. Kristallisation		ERA IV E≈0,5 J/mm <sup>2</sup>	800°C	
6. Emitter	a-Si:H(B)	PECVD am HZB	290°C	30 nm
		SiH <sub>4</sub> mit B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>		
7. TCO	ZnO:Al	Transparent leitfähiges Oxid HZB	RT	80 nm
8. Strukturieren		Belacken/Belichten	RT	
		Maske HZB	RT	
		Absorber nass Ätzen	RT	-2 μm
9. Metallisieren	Al	Belacken/Belichten	RT	
		Maske HZB	RT	
		Aluminium Aufdampfen	RT	200 nm
		Aluminium Lift-Off	RT	

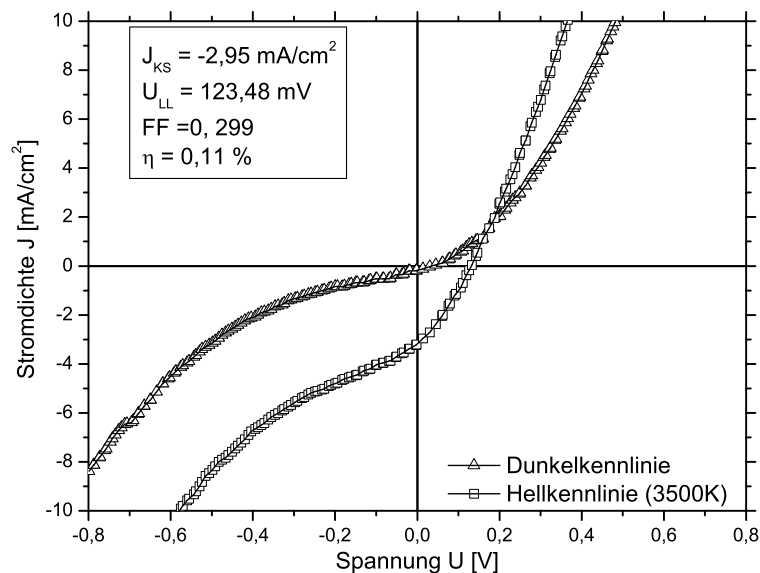


Abbildung 6.46.: Stromdichte  $J$  in Abhängigkeit der Spannung  $U$  der präparierten Zelle X7c.

Sämtliche auf die Kristallisation folgenden Schritte sowie die anschließende Charakterisierung wurden bei dem Projektpartner durchgeführt. Die am Sonnensimulator unter AM1,5 ermittelten I(U)-Kennlinien zeigt Abbildung 6.46. Obwohl bei dieser Zelle ein deutlich verbesserter Emitter zum Einsatz kommt und der Lichteinfall von der Frontseite erfolgt, ist der Wirkungsgrad mit 0,11% sehr niedrig. Auch in diesem Fall deutet die sehr geringe Leerlaufspannung von 120 mV und die starke Linearität der Kennlinie auf eine Kompensation der Phosphordotierung des Absorbers durch das im Glas enthaltene Bor, welches durch die Zwischenschicht hindurch diffundiert. Daraufhin wurde die Grunddotierung des Absorbers auf Bor umgestellt, indem anstelle des Phosphorsilicafilms ein Borosilicafilm zum Einsatz kam. Analog dazu wurde die Dotierung des Heteroemitters mit Phosphor durchgeführt. Die folgende Tabelle zeigt den diesbezüglich variierten Prozessablauf der Probe X42,2b:

<b>Funktion</b>	<b>Material</b>	<b>Verfahren</b>	<b>Temp.</b>	<b>Dicke</b>
1. Glassubstrat	Eagle XG	Alumosilikatglas Fa. Corning		1,1 mm
2. Diffusionsbarriere	SiO <sub>2</sub>	PECVD	400°C	150 nm
	SiC	Sputtern	RT	150 nm
3. Dotierquelle	SOG	Borosilicafilm	RT	
		Verdichten im Rohofen	600°C	50 nm
4. Absorber	Si	LPCVD	650°C	7 μm
5. Kristallisation (5.1. Absättigen)		ERA IV E≈0,5 J/mm <sup>2</sup>	800°C	
	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> -Passivierung PECVD	650°C	
	H <sub>2</sub>	Tempern	350°C	
6. Emitter	a-Si:H(B)	PECVD am HZB	290°C	30 nm
		SiH <sub>4</sub> mit B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>		
7. TCO	ZnO:Al	Transparent leitfähiges Oxid HZB	RT	80 nm
8. Strukturieren		Belacken/Belichten	RT	
		Maske HZB	RT	
		Absorber nass Ätzen	RT	-2 μm
9. Metallisieren		Belacken/Belichten	RT	
		Maske HZB	RT	
	Al	Aluminium Aufdampfen	RT	200 nm
		Aluminium Lift-Off	RT	

## 6. Schichtuntersuchungen und Ergebnisse

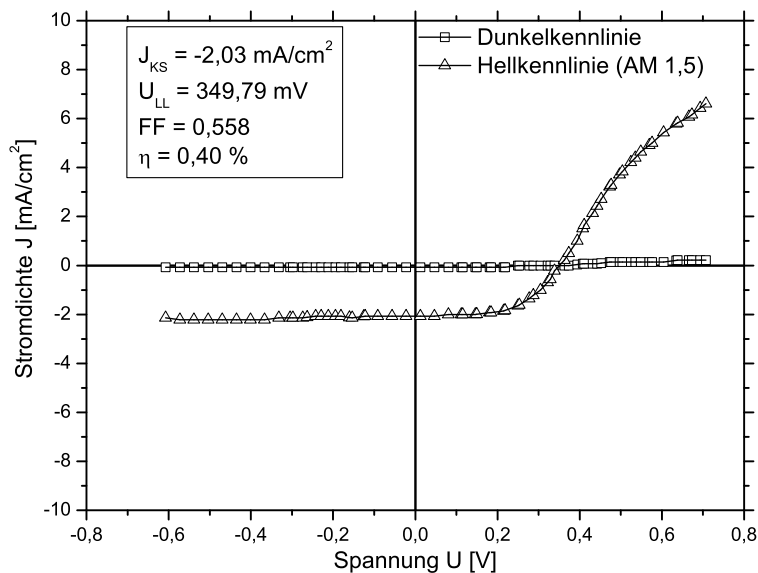


Abbildung 6.47.: Stromdichte  $J$  in Abhängigkeit der Spannung  $U$  der präparierten Zelle X42,2b.

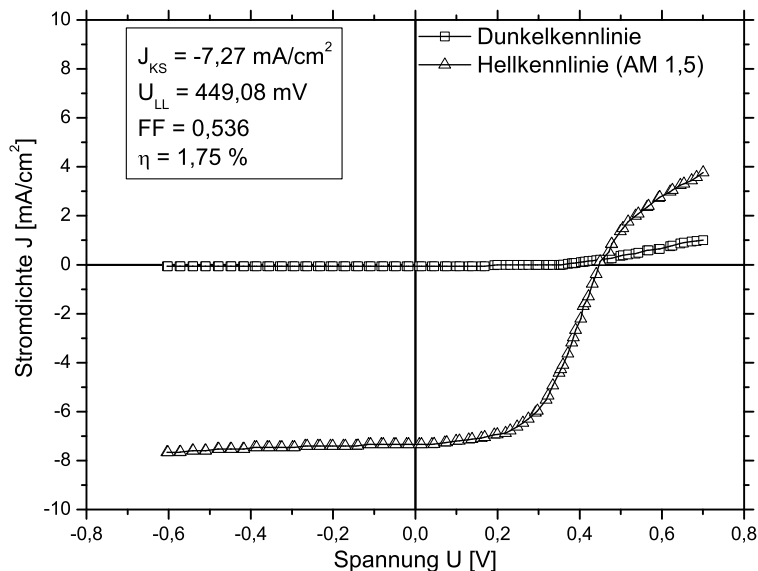


Abbildung 6.48.: Stromdichte  $J$  in Abhängigkeit der Spannung  $U$  der präparierten Zelle X42,2b nach der Wasserstoff-Absättigung.

Die am Sonnensimulator ermittelten Dunkel- und Hellkennlinien nach Abbildung 6.47 zeigen eine deutlich sichtbare Diodencharakteristik. Im Vergleich zu dem Phosphor dotierten Absorber beträgt die Leerlaufspannung das dreifache, was auf die definierten Dotierungen zurückzuführen ist. Der geringe Kurzschlussstrom zeigt, dass die Defektdichte sehr hoch ist, also sehr viele Korngrenzen und Rekombinationszentren vorhanden sind, die sich nachteilig auf die Ladungsträgerlebensdauer auswirken. Eine signifikante Erhöhung des Kurzschlussstromes und damit des Wirkungsgrades wird durch

die Absättigung der offenen Bindungen an Korngrenzen durch Wasserstoff erreicht. Abbildung 6.48 zeigt die Kennlinien der gleichen Probe deren Absorber für 10 Minuten einer plasmaunterstützten Wasserstofftemperatur bei  $650^{\circ}\text{C}$  und anschließender Temperung in Wasserstoffatmosphäre bei etwa  $350^{\circ}\text{C}$  für 3 Minuten unterzogen wurde. Der Kurzschlussstrom konnte durch diese Maßnahme um Faktor 3,5 gegenüber der nicht abgesättigten Probe erhöht werden. Der maximale Wirkungsgrad dieser Zelle beträgt 1,75%.

Das spektrale Absorptionsverhalten der Probe X42,2b wurde anhand der Quanteneffizienzmessung untersucht. Da bei dieser Messung die Sammeleffizienz der Solarzelle in Abhängigkeit der Wellenlänge wiedergegeben wird, sollte bei einer perfekten Anpassung auf das emittierte Sonnenspektrum, wie in Kapitel 5.2.4 beschrieben, die Absorption in diesem Wellenlängenbereich 100% betragen. Abbildung 6.49 zeigt die für die Probe X42,2b ermittelte interne und externe Quanteneffizienz sowie die Reflektion. Abbildung 6.50

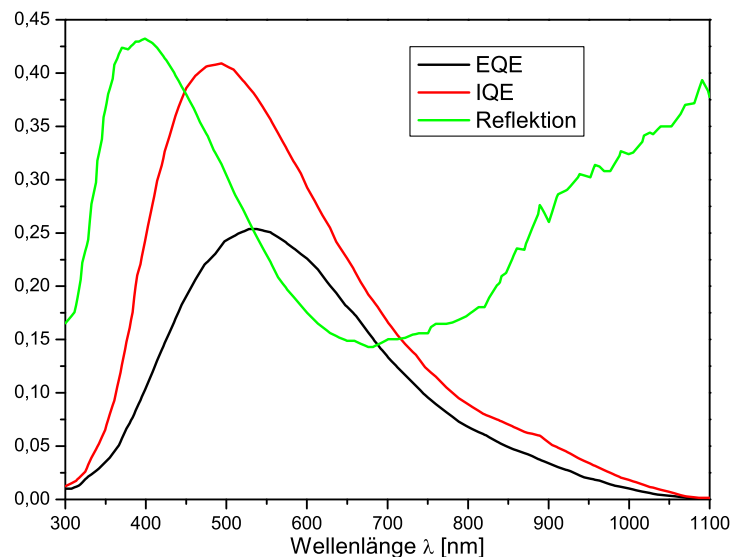


Abbildung 6.49.: Interne (IQE) und externe Quanteneffizienz (EQE) sowie Reflektion der Zelle X42,2b.

zeigt die externen Quanteneffizienzen für unterschiedliche Proben, die zu Zellen präpariert wurden. Anhand der hohen Differenz zwischen IQE und EQE lässt sich erkennen, dass durch Reflektionen und Abschattungen an der Oberfläche ein Großteil der Photonen den eigentlichen Absorber nicht erreichen. Insbesondere bei geringen, hochenergetischen, Wellenlängen zeigt die spektrale Absorptionskurve eine ausgeprägte Reflektion, was einen Großteil der eingestrahnten Energie nicht für die Absorption verfügbar macht.

## 6. Schichtuntersuchungen und Ergebnisse

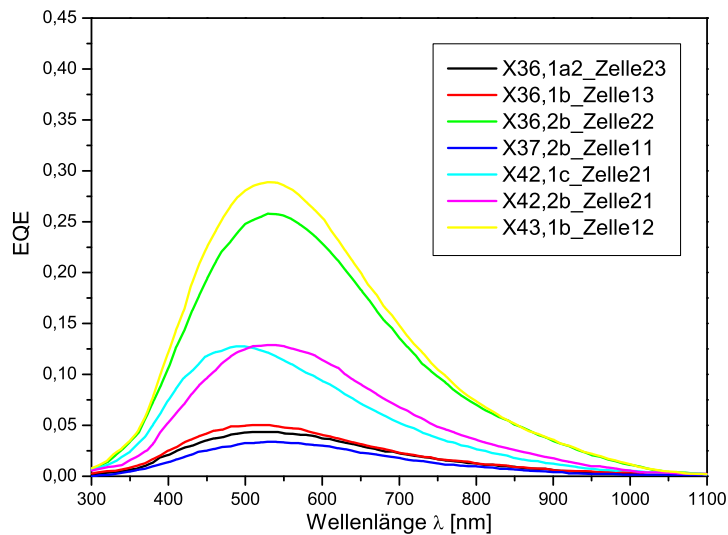


Abbildung 6.50.: Externe Quanteneffizienz (EQE) von präparierten Solarzellen.

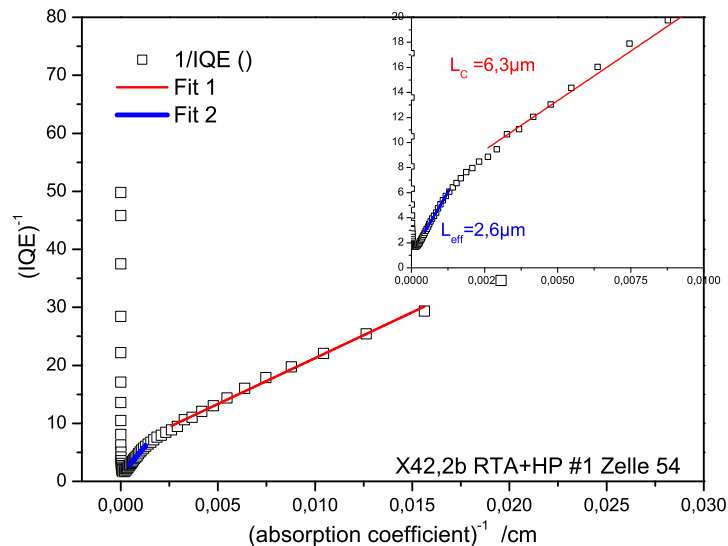


Abbildung 6.51.: Bestimmung der Diffusionslänge aus der inversen IQE von Probe X42,2b.

Die zu langwelligem Licht stark abfallenden Quanteneffizienzkurven zeigen die hohe optische Durchlässigkeit in Folge der geringen Schichtdicke. Für große Wellenlängen ist der Absorber praktisch transparent. Die höchste spektrale Empfindlichkeit der Zellen liegt mit 500-550 nm im grünen Lichtspektralbereich. Die maximale interne Quanteneffizienz von 0,25 zeigt, dass die Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger zu gering ist, was sich direkt auf den Kurzschlussstrom auswirkt. Die Diffusionslänge lässt sich anhand der Steigung der invers aufgetragenen internen Quanteneffizienz bestimmen und beträgt nach Abbildung 6.51 etwa  $6,3 \mu\text{m}$ .

Neben der Verbesserung der Ladungsträgerlebensdauer durch weitere Optimierung des Aufschmelzprozesses hinsichtlich der Defektdichte und der Dotierung spielt auch die optische Vergütung eine entscheidende Rolle. Wie bereits erwähnt wurde der Aufbau weder mit einer definierten Antireflexschicht noch mit „Light Trapping“-Maßnahmen versehen, was die hohe Transmission und Reflektion über weite Spektralbereiche erklärt. Die Messungen zeigen die Notwendigkeit, bei dünnschichtkristallinem Silizium durch geeignete Maßnahmen wie Texturierung und Reflektionsschichten die Absorptionslänge zu vergrößern. Obwohl diese Maßnahmen konzeptionell vorgesehen sind, war es innerhalb dieser Arbeit noch nicht möglich, dies zu berücksichtigen.



## 7. Zusammenfassung und Ausblick

Solarzellenmodule auf Basis von mono- oder polykristallinen Siliziumwafern haben gegenwärtig einen hohen technologischen Stand erreicht. Sowohl die stabilen Zellwirkungsgrade als auch die Fertigungsqualität der Module erlauben den Herstellern langfristige Garantiezusicherungen, die dem Anwender neben der ohnehin gewährleisteten frühzeitigen energetischen Amortisierung in Deutschland durch das erneuerbare Energiengesetz auch eine lohnende finanzielle Investition ermöglicht. Im Vergleich mit anderen Formen der Stromproduktion sind die Anfangskosten der Fotovoltaik jedoch immer noch zu hoch, um bei den gegenwärtigen Strompreisen konkurrenzfähig zu sein. Die wesentlichen Kosten und Energieaufwendungen einer Solarzelle auf Waferbasis skalieren direkt mit der Menge an eingesetztem Reinstsilizium. Eine weitere Reduktion der Waferdicke oder der Sägeverluste ist nur noch in sehr begrenztem Maße möglich. Ein signifikantes Verringern des Materialeinsatzes lässt sich nur durch den Einsatz von materialfremden Substraten erreichen, die lediglich die mechanische Stabilität gewährleisten sollen. In dieser Arbeit wurden Substrate aus gezogenen Flachgläsern gewählt, die sowohl in der Energiebilanz als auch vom Kosteneinsparpotenzial deutlich unter dem Niveau von hochreinem Silizium liegen. Durch den Einsatz von Siliziumabscheidungsverfahren wird nur soviel Material auf dem Substrat erzeugt, wie für die elektrische Funktion erforderlich ist. Durch den Einsatz des Zonenziehprozesses entstehen polykristalline Schichten, wodurch die Materialeigenschaften denen des Wafers angeglichen werden können. Polykristalline Schichten mit Korngrößen oberhalb der Schichtdicke lassen sich nur durch ein Aufschmelzen des Siliziums erreichen. Obwohl der Erweichungspunkt der eingesetzten Flachgläser deutlich unterhalb der Siliziumschmelztemperatur liegt, wird durch den Linienelektronenstrahlprozess die zum Aufschmelzen erforderliche Temperatur in dem abgeschiedenen Silizium erreicht, ohne das darunter befindliche Glas zu beschädigen. Neben einer geeigneten Prozessführung für die Kristallisation sind zusätzliche zu dem Silizium weitere aufeinander abgestimmte Schichten erforderlich, um die Funktion der Zelle zu gewährleisten.

## 7. Zusammenfassung und Ausblick

Der Fokus dieser Arbeit lag darauf, Konzepte für Solarzellenschichtpakete zu entwerfen und diese anschließend zu realisieren. Es wurde ein Rückseiten- und ein Vorderseitenkonzept erarbeitet, wobei die grundsätzlichen Anforderungen an den Schichtaufbau für beide Konzepte sehr ähnlich sind. Sie bestehen jeweils aus einem Substrat, einer Zwischenschicht, einem Absorber, einem Emitter und einer Kontaktierung. Für die mehrfachen Anforderungen an die Zwischenschicht, die sowohl Verunreinigungen aus dem Glas zurückhalten, als auch der Siliziumschmelze widerstehen und gegebenenfalls elektrisch leitfähig sein soll, wurden Wolfram, Wolframnitrid und Siliziumkarbid als Materialien gewählt. Der eigentliche Lichtabsorber aus Silizium wurde wahlweise in einem LPCVD-, PECVD- oder PVD Prozess hergestellt, da hier der Fokus auf einer schnellen und kostengünstigen Lösung lag, um hochreines Silizium abzuscheiden. Der abschließende Emitter und die Kontaktierung wurden mit einem am Helmholtz Institut für solare Energiesysteme in Berlin entwickelten a-Si Heteroemitter mit TCO/Aluminium Kontaktierung ausgeführt, der auf Siliziumwafern erfolgreich erprobt wurde. Für die Realisierung der einzelnen Schichten wurden innerhalb dieser Arbeit mehrere Dünnschichtprozesse entwickelt, charakterisiert und hinsichtlich des Einsatzes in der Zelle optimiert. Die Ergebnisse der einzelnen Untersuchungen können wie folgt zusammengefasst werden:

### 1. Wolfram und Wolframnitrid aus dem Sputterprozess

Verwendet wurde ein Wolframtarget in einer Argon Sputtergasatmosphäre. Im DC-Magnetronverfahren ließen sich bei 500W Plasmaleistung maximale Aufwachsrate von 170 nm/min. erzielen. Die abgeschiedenen Schichten wachsen bei einem Prozessdruck von 4 Pa in kolumnaren bis spitz zulaufenden Kristallen spannungsfrei auf dem Glassubstrat auf. Da die abgeschiedenen Wolframschichten beim Kristallisieren zum Einlagern in den Siliziumabsorber neigen, wurde eine Passivierung des Wolframs mit Stickstoff vorgenommen. Wolframnitrid wurde im reaktiven Sputterprozess durch Zugabe von Stickstoff in der Argonatmosphäre hergestellt und bildet ab einem N<sub>2</sub>-Anteil von 34% die W<sub>2</sub>N-Phase aus. Einerseits besitzt diese Phase eine höhere Schmelztemperatur, andererseits einen höheren elektrischen Widerstand als reines Wolfram. Wolframnitridschichten mit hohem W<sub>2</sub>N-Anteil besitzen einen vergleichsweise hohen spezifischen elektrischen Widerstand von bis zu 3 mΩcm im Vergleich zu 50 μΩcm des α-Wolframs, bei dem Stickstoff lediglich auf Zwischengitterplätze eingelagert wird.

## 2. Wolfram aus dem PECVD-Prozess

Das PECVD abgeschiedene Wolfram wurde aus dem Präkursor  $WF_6$  bei Temperaturen um  $360^\circ C$  unter Plasmaeinwirkung hergestellt. Die reaktionsbegrenzte Abscheidung besitzt mit  $10-25 \text{ nm/min}$ . eine deutlich geringere Aufwachsrate als das Sputterverfahren, jedoch weist das Gefüge eine körnigere Struktur auf, was die Barriereneigenschaften verbessert. Je nach Prozessbedingungen lassen sich Schichten aus zwei unterschiedlichen Kristallphasen herstellen, die anhand des Schichtwiderstandes unterhalb von  $20 \mu\Omega\text{cm}$  in  $\alpha$ - und oberhalb von  $45 \mu\Omega\text{cm}$  in  $\beta$ -Wolfram eingeteilt werden können. Die Elektronenstrahlkristallisation führt im Falle des  $\beta$ -Wolframs zu einer Phasenwandlung zum  $\alpha$ -Wolfram.

## 3. Siliziumkarbid aus dem Sputterprozess

Durch Hochfrequenzsputtern von einem stöchiometrisch zusammengesetztem SiC-Target erhält man bei einem Prozessdruck von  $3-5 \text{ Pa}$  spannungsfreie SiC-Schichten von leicht bräunlicher Färbung mit einem etwa  $3\%$  höheren Kohlenstoffanteil als Silizium. Die sehr gut haftenden und kratzfesten Schichten haben ein amorphes Gefüge, welches erst bei der Elektronenstrahlkristallisation mit einer Energiedichte von  $1,3 \text{ J/mm}^2$  kristalline Phasen ausbildet. Die typische Energiedichte für die Absorberkristallisation liegt mit  $0,5 \text{ J/mm}^2$  deutlich unter diesem Wert, so dass die amorphe Struktur des SiC auch nach dem Aufschmelzen des Absorbers erhalten bleibt. Anhand von XPS-Tiefenprofilen konnte die Wirksamkeit der Diffusionsbarriereigenschaften gegen Verunreinigungen aus dem Glas nachgewiesen werden.

## 4. Siliziumabscheidung

Siliziumschichten aus dem PECVD Prozess unter Verwendung des Präkursors Trichlorsilan konnten mit maximalen Abscheideraten von  $100 \text{ nm/min}$ . hergestellt werden und wiesen Verunreinigungen unter  $1 \text{ At}\%$  auf. Die Struktur ist mikrokristallin, wobei die Korngröße mit steigender Temperatur zunahm. Bei einer Abscheidetemperatur von  $550^\circ C$  betrug diese im Durchschnitt etwa  $10 \text{ nm}$ . die Abscheiderate und Ausbeute nahm mit steigender Temperatur zu, jedoch wurde ab  $600^\circ C$  eine massive Eisenverunreinigung beobachtet, das aus der Prozesskammer gelöst wurde. Das aus dem LPCVD- oder PVD-Verfahren abgeschiedene Silizium ist prinzipbedingt nicht verunreinigt. Obwohl die Abscheiderate des LPCVD-Verfahrens mit  $50 \text{ nm/min}$ . unter Verwendung von Monosilan geringer ist, so ist durch die Parallelprozes-

sierung von Substraten sowohl die Energiebilanz als auch die Prozessdauer im Durchschnitt deutlich geringer. Voraussetzung ist die Temperaturbeständigkeit der Substrate von etwa 700°C, was bis vor kurzem bei gezogenen Flachgläsern nicht der Fall war. Silizium aus dem PVD-Verfahren zeigte ebenfalls eine hohe Qualität, war jedoch innerhalb dieser Arbeit nur in begrenztem Maße verfügbar.

### 5. Kristallisation

Nicht zuletzt durch den Aufbau eines Mehrkammersystems mit technisch verbesserter Elektronenstrahlkristallisation, die durch eine präzise arbeitenden SPS gesteuert wurde, konnte eine deutliche Optimierung der kristallisierten Absorber erreicht werden. Leistungsdichte und Zuggeschwindigkeit konnten mit Hilfe einer Messanordnung bei homogenem Strahlprofil maximiert werden, was zu einer geringeren Substratbelastung führte. Durch die hohe Reproduzierbarkeit war es möglich, schmale Prozessfenster in Abhängigkeit der zu kristallisierenden Absorberdicke zu identifizieren. Für 12  $\mu\text{m}$  dickes Silizium auf Glas konnte der Energiebereich auf 0,45-0,47  $\text{J}/\text{mm}^2$  eingegrenzt werden, für 7  $\mu\text{m}$  beträgt dieser 0,48-0,49  $\text{J}/\text{mm}^2$ . Proben, die mit höherer Energiedichte kristallisiert wurden, zeigen hohe Oberflächenspannungen und laufen zu Tropfen zusammen, wohingegen bei niedrigeren Energiedichten kein Aufschmelzen möglich war. Auf SiC konnten polykristalline Schichten mit Korngrößen im Bereich der Schichtdicke von bis zu 8  $\mu\text{m}$  Durchmesser nachgewiesen werden. Auf Wolfram lagen die durch WSi-Keime induzierten Korngrößen bei mehreren Millimetern. Durch das Einlegieren von Wolfram zeigten diese Absorber jedoch keine Fotoaktivität.

Durch die Wolframsilizidproblematik wurden Zellen ausschließlich auf Basis von SiC beschichtetem Glas hergestellt. Hierbei wurden Schichtpakete aus EagleXG Glas, SiC, Spin-On Glas (SOG), p-Si, a-Si und Kontaktierung verwendet, die mit Hilfe von fotolithografischen Verfahren strukturiert wurden. Die Spin-On Glasschicht diente als Dotierquelle während der Kristallisation. Neben der Absorbergrunddotierung stellte sich durch den hohen Dotierstoffgehalt im SOG ein Konzentrationsgefälle ein, das durch SIMS Tiefenprofilanalysen als Rückseitendriftfeld identifiziert werden konnte. Die anfängliche Verwendung von phosphorhaltigen SOG-Filmen wurde im späteren Verlauf auf Bor umgestellt. Der Grund hierfür lag in der beobachteten Durchlässigkeit von SiC für das im Glas enthaltene Bor, was die Phosphordotierung aus dem SOG neutralisierte. Schichtpakete mit bordotiertem

Absorber konnten am Helmholtz Institut Berlin um den Heteroemitter und die Kontaktschicht ergänzt und zu Zellen komplettiert werden. Der maximal ermittelte Wirkungsgrad lag bei 1,75%.

Im Vergleich zu kommerziell erhältlichen polykristallinen Zellen auf Waferbasis erscheint dies sehr gering. In Anbetracht der Optimierungsmöglichkeiten ist der erhaltene Wirkungsgrad allerdings anders zu bewerten. So zeigen externe Quanteneffizienzmessungen Werte von maximal 0,25 und deuten damit auf hohe Reflektionen bei kleinen und hohe Transmissionen bei großen Wellenlängen hin. Dies deutet auf ein enormes Verbesserungspotenzial bezüglich Lighttrapping, Abschattung und Antireflexschicht ohne das Konzept in Frage stellen zu müssen. Eine homogene, reproduzierbare Dotierstoffkonzentration ist mit den verwendeten Dotierfilmen nur bedingt möglich. Die Dotierstoffzugabe während der Abscheidung würde hier eine wesentliche Verbesserung darstellen, was in der verwendeten LPCVD-Anlage aus technischen Gründen nicht möglich war. Ein in dieser Arbeit aus Zeitgründen nur angedeuteter Ansatz ist die Verwendung von Rückseiten aus Wolfram in Verbindung mit einer Pufferschicht aus  $\text{SiO}_2$ , um die Wolframsilizidbildung zu unterdrücken. Bei Strukturierung der Pufferschicht ließen sich die auf die kristallisierte Korngröße positiv auswirkenden Eigenschaften mit einer hohen Absorberreinheit kombinieren.

Obwohl die Ergebnisse viele Fragen offen lassen, konnte wirksam demonstriert werden, dass polykristalline Dünnschichtsiliziumsolarzellen mit Korngrößen im Schichtdickenbereich auf Substraten mit deutlich geringerem Schmelzpunkt als Silizium realisierbar sind. Herausragend ist hierbei das enorme Potenzial bezüglich Siliziumeinsparung und Skalierbarkeit. Im Gegensatz zu Wafertransferverfahren ist die Hochskalierung zu größeren Flächen nicht ausgeschlossen. Die Reduktion von Silizium und energieaufwändigen Prozessen erhöht bei fortschreitender Optimierung das Verhältnis von Energieertrag zu Energieaufwand und liefert damit einen Ansatz zur signifikanten Verbesserung der Wirtschaftlichkeit und zur Massenverbreitung der Fotovoltaik.



# A. Tabellen

Tabelle A.1.: Übersicht über die untersuchten Schichtsysteme auf CORNING 1737F Glassubstraten

Proben-Nr.	Zwischenschicht(en) (nm)	Dotierfilm (nm)	Si-Basis ( $\mu\text{m}$ )			Struktur		Elektrische Eigenschaften		
			PECVD	PVD	LPCVD	IAD	Raman	PL	TPCD	$U_{LL}$ (mV)
HT173b			4,5				++	-	--	
HT173d							+++	-	--	
HT177a			8				+++	++	--	
HT177c							+++	-	--	
HT170d			10				+	++	--	
HT170k							+++	++	+++	76
HT170i							+	++	+++	
HT89A	SiC / 300		10				--	-	--	
HTD11a							+	++	+++	
HTD13d							+	-	--	
HTD17c							+	-	--	
HTD11b	SiC / 150		15				++	+	+++	
HTD11d							++	+	--	
HTD13f							+++	++	--	122
HT228							+++	++		
HT226a	SiO <sub>2</sub> / 330	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> / 100		3,5			+++	++	--	
HT226c				7			+++	++	--	29
				12			+++	++	--	
HT218c	SiO <sub>2</sub> / 330	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> / 150		3,5			+++	+++		
HT257a	SiO <sub>2</sub> / 330	SiC / 300		7			+++	+	+++	
HT257c							+++	++	--	
HT55f	SiC / 150						+++	-	--	
HT55e				5,3			+++	-	--	
HT55k				7,6			+++	-	--	
HT169e			10				++	++	--	
HT170j			13				+	++	--	
HT87j			10				+	-	--	
HT87g							--	--	--	
HT89b	SiC / 300		10				-	++	--	
HT89C1							--	--	--	

Tabelle A.2.: Übersicht über die untersuchten Schichtsysteme auf CORNING EagleXG Glassubstraten

Proben-Nr.	Zwischenschicht(en) (nm)		Dotierfilm (nm)		Si-Basis ( $\mu\text{m}$ )			Struktur		Elektrische Eigenschaften		
					PECVD	PVD	LPCVD	IAD	Raman	PL	TPCD	$U_{LL}$ (mV)
X26,1c	SiC / 300	SiO <sub>2</sub> / 500					7					--
X27,2												--
X27,2b	SiO <sub>2</sub> / 500	SiC / 300					7					--
X7c	SiO <sub>2</sub> / 150	SiC / 150	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> / 100				7	+++	+			123,4
X43,1b	SiC / 130	SiO <sub>2</sub> / 300	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / 100				8	+++	+++			341,5
X36,2b								+++	+++			316,6
X36,1b	SiC / 260	SiO <sub>2</sub> / 300	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / 100				8	+++	+++			353,2*
X36,1a2								+++	+++			330,0*
X37,2b	SiC / 260		B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / 100				8	+++	+++			324,8
X42,2b								+++	+++			349,8*
X42,1c	SiC / 500		B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / 100				8	+++	+++			322,4*
X44,2a	W / 1000		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> / 100				8	++	+++			--

Tabelle A.3.: Erläuterungen zur Probenübersicht

Raman	+++	kristallin, keine amorphe Schulter
	++	kristallin, keine amorphe Schulter, Asymmetrie
	+	kristallin, keine amorphe Schulter, $\mu$ -c-Si-Schulter
	-	kristallin, keine amorphe Schulter, Schulter zu höherem Raman-shift
	- -	kristallin, mit amorpher Schulter
	- - -	amorph
PL	+++	c-Si PL-Signal deutlich messbar
	++	c-Si PL-Signal messbar
	+	c-Si PL-Signal angedeutet
	-	kein c-Si PL-Signal meßbar
	- -	a-Si PL-Signal meßbar
TPCD	+++	Lebensdauersignal messbar
	- -	Lebensdauersignal nicht messbar
*		vor der H <sub>2</sub> -Passivierung

Tabelle A.4.: Bandlücke von Halbleitern für die Fotovoltaik[11].

<b>Material</b>	<b><math>E_G</math> [eV]</b>	<b>Bandübergang</b>
Ge	0,66	indirekt
CuInSe <sub>2</sub>	1,00	direkt
a-Ge:H	1,10	direkt
Si	1,12	indirekt
Cu(InGa)Se <sub>2</sub>	1,12	direkt
GaAs	1,42	direkt
CdTe	1,56	direkt
a-SiGe:H	1,10-1,75	direkt
a-Si:H	1,75	direkt
CdS	2,42	direkt
ZnS	3,68	direkt

Tabelle A.5.: Materialeigenschaften der verwendeten Gläser [86, 87]

<b>Eigenschaft</b>	<b>Einheit</b>	<b>EN DIN 572</b>	<b>Borofloat33</b>	<b>AF45</b>	<b>Corning1737</b>	<b>EagleXG</b>
Therm. Ausd.-koeff. (20-300°C)	$10^{-6}K^{-1}$	9,0	3,3	4,5	3,7	3,2
Dichte	$gcm^{-3}$	2,5	2,2	2,72	2,54	2,38
Elastizitätsmodul	$10^{10}Pa$	7,0	6,4	6,6	7,1	7,36
Spez. Wärmekap. bei 23°C	$Jg^{-1}K^{-1}$	0,72	0,83	0,72	0,71	0,77
Wärmeleitfähigkeit	$Wm^{-1}K^{-1}$	1,0(18°C)	1,1(18°C)	0,92(18°C)	0,91	1,09(23°C)
Mittlerer Brechungsindex	-	1,5	1,47	1,53	1,52	1,52
Emissivität	-	0,837	-	0,91	k.A.	k.A.
Poisson Zahl	-	0,2	0,2	0,235	0,23	0,23
Untere Kühlgrenze	°C	470	518	627	666	669
Transformationspunkt	°C	511	525	663	k.A.	k.A.
Erweichungspunkt	°C	695	820	883	975	971
Herstellung		Float	Float	Draw	Draw	Draw
<b>Zusammensetzung</b>						
$SiO_2$	at%	69-74	81%	49,6	67,9	k.A.
$BaO$	at%	k.A.	k.A.	24,1	2,9	k.A.
$Na_2O$	at%	10-16	4%	k.A.	k.A.	k.A.
$Al_2O_3$	at%	0-3	2%	11,4	16,5	k.A.
$B_2O_3$	at%	k.A.	13%	14,2	k.A.	k.A.
$CaO$	at%	5-14	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.
$As_2O_3$	at%	k.A.	k.A.	0,9	k.A.	k.A.
$MgO$	at%	0-6	k.A.	k.A.	12,7	k.A.

Tabelle A.6.: Materialeigenschaften der eingesetzten Materialien. [60, 10, 88]

	<b>Si</b>	<b>Si-Schmelze</b>	<b>W</b>	<b>SiC</b>	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub></b>
Wärmeleitfähigkeit $\lambda$	147	43-67	173	230-490	14,0	18,5
W/m·K	20°C		20°C	20°C	20°C	20°C
Spez. elektr. Widerstand $\rho$	$2,3 \cdot 10^{11}$	-	5,4	$10^8$	$10^{21}$	$10^{20}$
$\mu\Omega \text{ cm}$						
Ausdehnungskoeffizient $\alpha$	2,33	$1,14-1,5 \cdot 10^{-10}$	4,5	2,77	0,5	2,8
$10^{-6} \text{K}^{-1}$	25°C		0-100°C	20°C	-	-
Schmelzpunkt T	1415	-	3410	2830	1700	1900
°C						
Gitterkonstante a	5,43	-	-	4,36	-	7,75
Å						
Dichte $\rho$	2,32	2,42-2,57	19,3	3,2	2,65	3,44
g/cm <sup>3</sup>						
Elastizitätsmodul $E$	166	-	411	-	-	-
GPa <sup>2</sup>						
Poissonzahl $\nu$	0,29	-	0,28	-	-	-
Wärmekapazität $\lambda$	-	-	-	-	-	-
Brechungsindex $n \lambda$	4,0	-	-	2,7	1,5	2,1
bei 589nm						



# B. Abbildungen

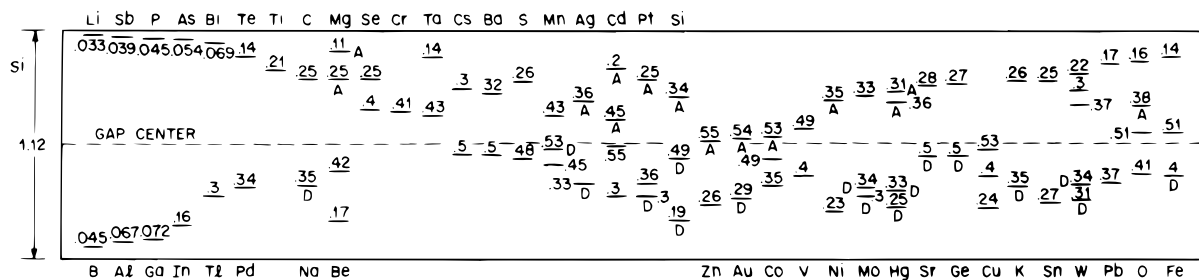


Abbildung B.1.: Störstellenniveaus in Silizium nach [10].

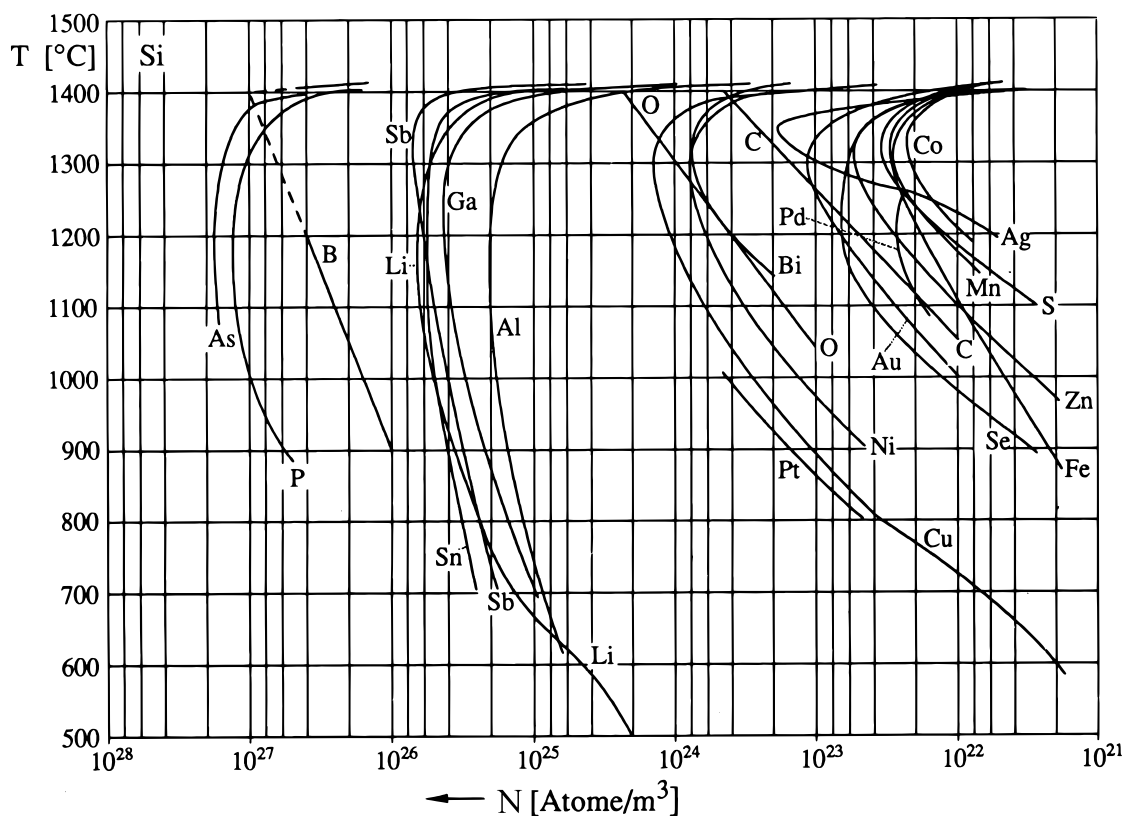


Abbildung B.2.: Löslichkeit von Fremdatomen in festem Silizium [10].

## B. Abbildungen

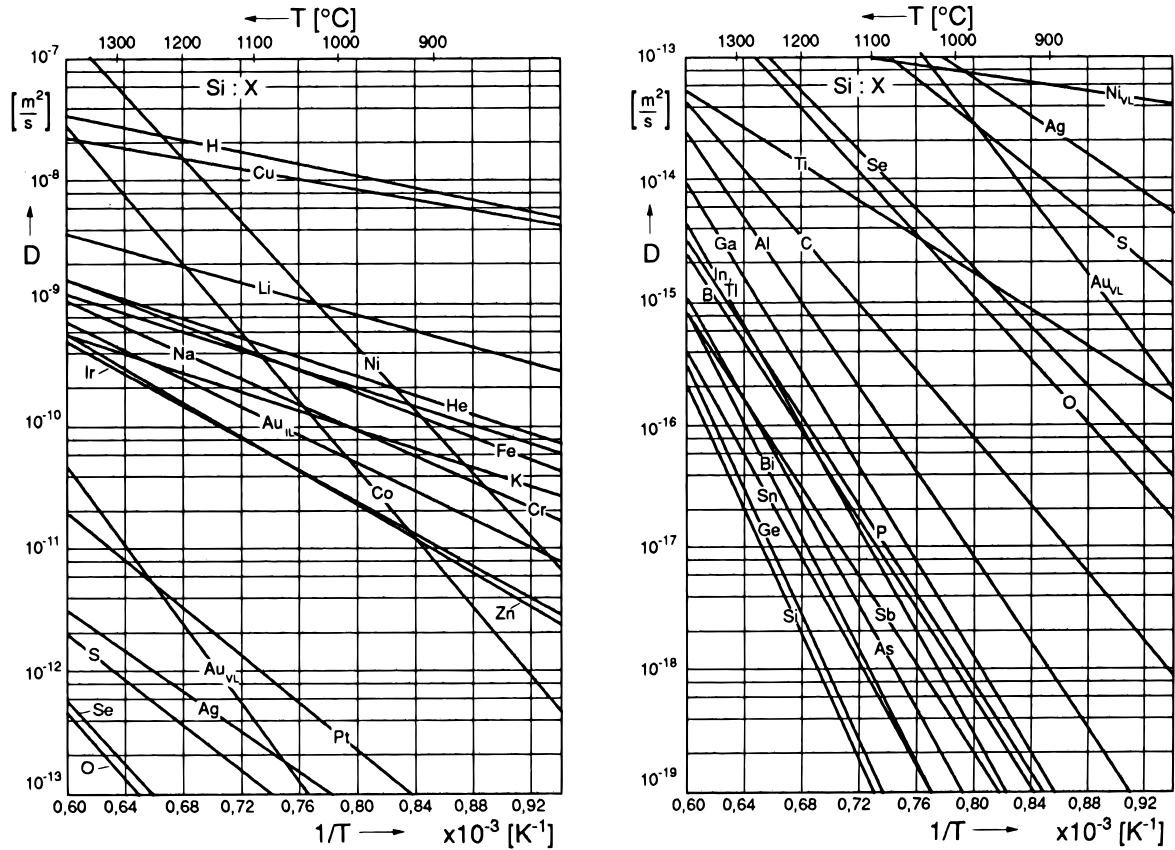


Abbildung B.3.: Diffusionskoeffizient in Silizium in Abhängigkeit der Temperatur [88].

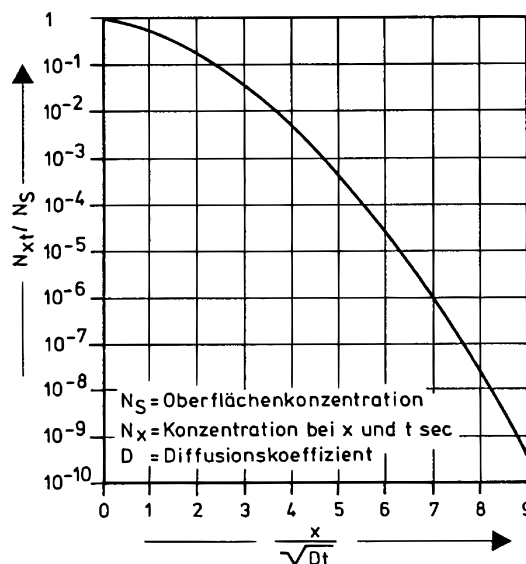


Abbildung B.4.: Lösung der komplementären Fehlerfunktion für die Diffusion nach Gleichung 2.47 [11].

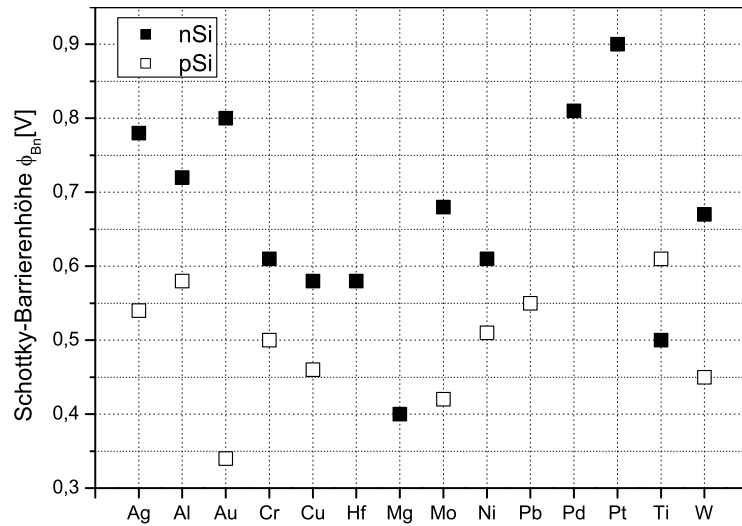


Abbildung B.5.: Gemessene Schottkybarrierenhöhen auf p- und n-Silizium nach Sze [10].

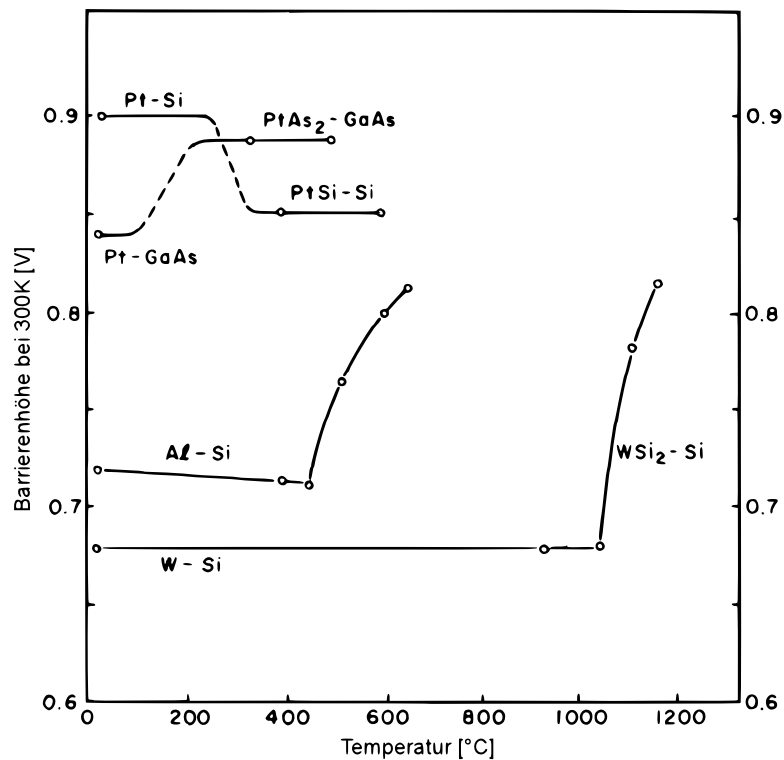


Abbildung B.6.: Änderung der Schottkybarrierenhöhe durch Tempern [10].

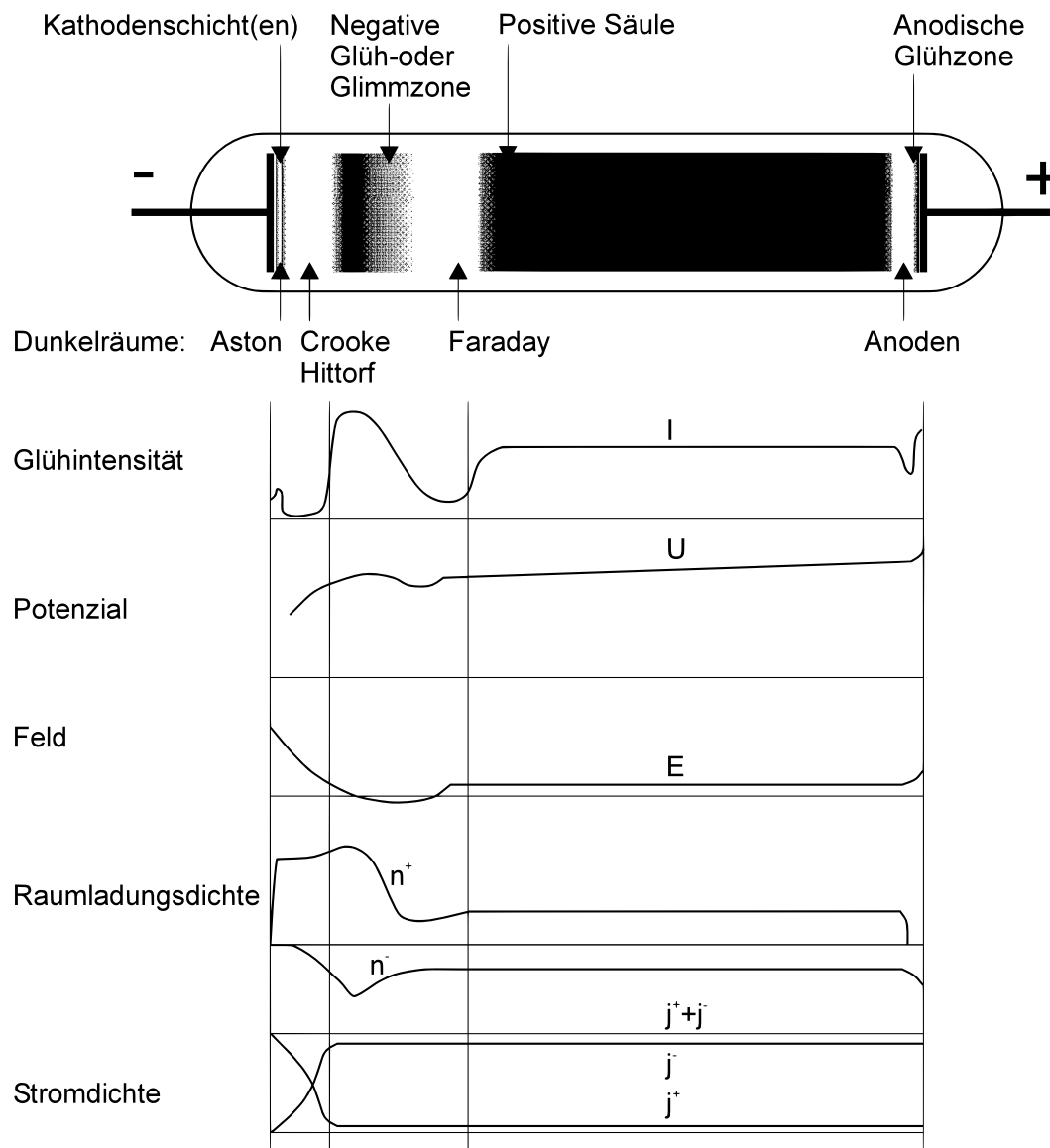


Abbildung B.7.: Erscheinungsbild einer Glimmentladung und Verlauf der physikalischen Parameter nach [89].

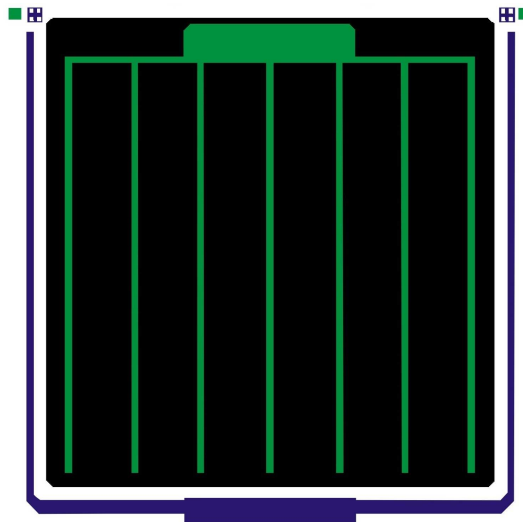


Abbildung B.8.: Fotomaske für die Strukturierung der Solarzellen am HZB.  
 Schwarz: Mesa  $12,2\text{mm}^2$ , Grün: Emmitterkontakt  $1,6\text{mm}^2$ ,  
 Blau: Absorberkontakt  $0,9\text{mm}^2$ .

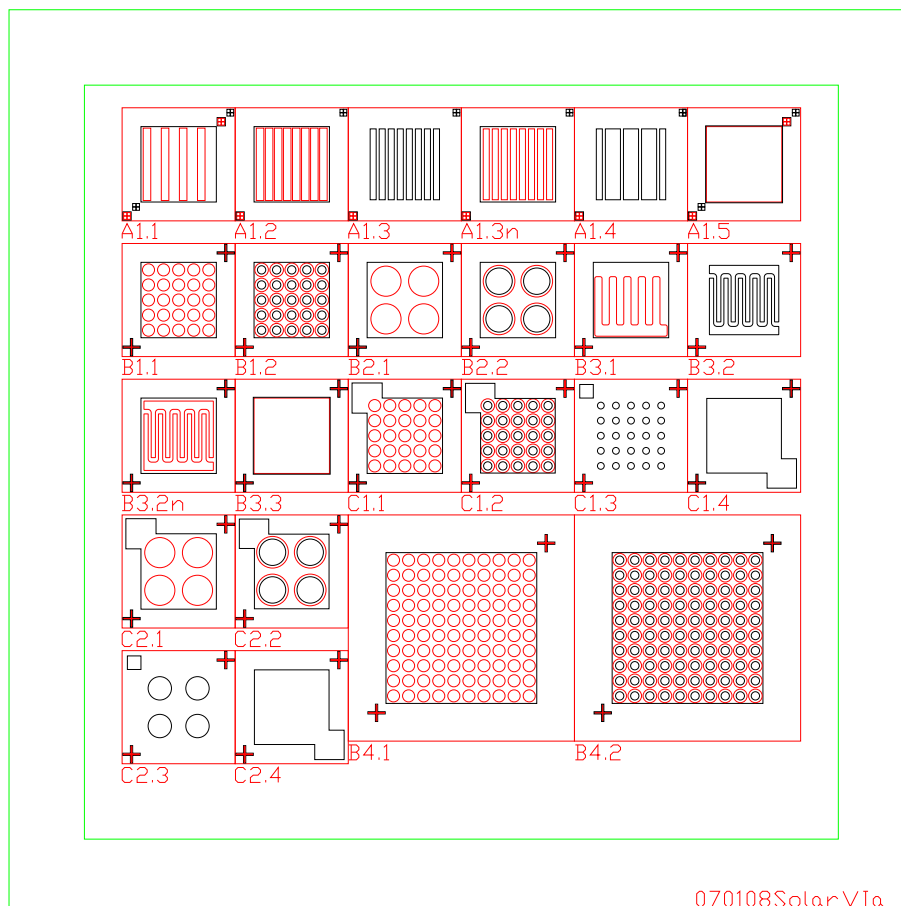


Abbildung B.9.: Fotomaske für die Strukturierung der Solarzellen an der  
 TUHH.



## C. Adressen

### **Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie (HZB)**

Wilhelm-Conrad-Röntgen-Campus

Abteilung SE1

Kekuléstraße 5

12489 Berlin (Adlershof)

Telefon: +49(0)30/8062-0

### **Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie (HZB)**

Ehemaliges ISL-Berlin

Lise-Meitner-Campus

Glienicker Straße 100

14109 Berlin (Wannsee)

Telefon: +49(0)30/8062-0

### **RTG Mikroanalyse GmbH Berlin**

Schwarzschildstraße 1

12489 Berlin

Telefon: +49(0)30/6392-1146

### **OFG Analytik GmbH**

Mendelstraße 11

48149 Münster

Telefon: +49(0)251/980-1203

### **FEP Fraunhofer-Institut für Elektronenstrahl- und Plasmatechnik**

Winterbergstraße 28

01277 Dresden

Telefon: +49 (0)351/2586-0



# Literaturverzeichnis

- [1] BWK: *Primärenergieverbrauch*. BWK, 61:38, 2009.
- [2] INTERNATIONAL ENERGY AGENCY: *New Energy Realities*. Press release (08)21, 2008.
- [3] BWK: *Primärenergieverbrauch*. BWK, 60:67–79, 2008.
- [4] A. LUQUE, S. HEGEDUS: *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*. Wiley-VCH, 2003.
- [5] BECQUEREL, HENRI: *Recherches sur l'absorption de la lumière*. Gauthier-Villars Paris, 1888.
- [6] D.M. CHAPIN, C.S. FULLER und G.L. PEARSON: *A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power*. Journal of Applied Physics, 25:676–677, 1954.
- [7] BAEHR, H.D. und K. STEPHAN: *Wärme- und Stoffübertragung*. Springer, 2006.
- [8] KITTEL, CHARLES: *Einführung in die Festkörperphysik 8.Auflage*. R. Oldenbourg Verlag, 1989.
- [9] MEISSNER, DIETER: *Solarzellen*. Vieweg, 1993.
- [10] SZE, S.M.: *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley & Sons, 1981.
- [11] A. GOETZBERGER, B. VOSS und J. KNOBLOCH: *Sonnenenergie: Photovoltaik*. B.G. Teubner, 1997.
- [12] GREEN, MARTIN A.: *Resistivity Dependence of Silicon Solar Cell Efficiency and Its Enhancement Using Heavily Doped Back Contact Region*. IEEE Transaction on Electron Devices, 23:11–16, 1976.

- [13] SHOCKLEY, WILLIAM und HANS J. QUEISSER: *Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells*. Journal of Applied Physics, 32:510–519, 1961.
- [14] J. ZHAO, A. WANG und M.A. GREEN: *24,5% Efficiency Silicon PERT Cells on MCT Substrates and 24,7% Efficiency PERL Cells on FZ Substrates*. Progress in Photovoltaics, 7:471, 1999.
- [15] BRENDDEL, ROLF: *Thin-Film Crystalline Silicon Solar Cells*. Wiley-VCH, 2003.
- [16] SHOCKLEY, W. und W.T. READ: *Statistics of the Recombination of Holes and Electrons*. Phys.Rev., 87:835, 1952.
- [17] HALL, R.N.: *Electron-Hole Recombination in Germanium*. Phys.Rev., 87:387, 1952.
- [18] C.T. SAH, R.N. NOYCE und W. SHOCKLEY: *Carrier Generation and Recombination in p-n Junction and p-n Junction Characteristics*. Proceedings of the Institute of Radio Engineers IRE, 45:1228–1243, 1957.
- [19] IKEN, JÖRN: *Ziehen oder Sägen - ein Systemvergleich*. Sonne Wind & Wärme, 6:104, 2006.
- [20] I. RUGE, H. MADER: *Halbleiter-Technologie 3.Auflage*. Springer-Verlag, 1991.
- [21] C.R. WRONSKI, D.E. CARLSON und R.E. DANIEL: *Electrical properties of a-Si solar cells*. Appl.Phys.Lett., 29:602, 1976.
- [22] WRONSKI, C.R.: *Electronic Properties of Amorphous Silicon Solar Cell Operation*. Transaction on Electron Devices, 4:351–357, 1977.
- [23] KUNZE, THOMAS: *Elektronenstrahlkristallisierte Silizium-Dünnschichtsolarzellen auf Graphit*. Doktorarbeit, Technische Universität Hamburg-Harburg, 2001.
- [24] REBER, S. et al.: *Progress in Crystalline Silicon Thin-Film Solar Cell Work at Fraunhofer ISE*. In: *20th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, 2005.
- [25] MATSUYAMA, T. et al.: *Preparation of high-quality n-type poly-Si films by solid phase crystallization*. Jpn. J. Appl. Phys., 29:2372, 1990.

- [26] BASORE, PAUL A.: *Large-Area Deposition for Crystalline Silicon on Glass Modules*. In: *3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Osaka, 2003*.
- [27] YAMAMOTO, K. et al.: *Thin film polycrystalline Si solar cell on glass substrate by a novel low temperature process*. Jpn. J. Appl. Phys., 33:L1751, 1994.
- [28] BERGMANN, R.: *Crystalline Si thin-film solar cells: a review*. Appl. Phys., A69:187–194, 1999.
- [29] TAYANAKA, H. und T. MATSUSHITA: *Proceedings of the 6th Sony Research Forum*. Technischer Bericht, Sony, 1996.
- [30] BRENDDEL, ROLF: *A novel process for ultrathin monocrystalline silicon solar cells on glass*. In: *Proceedings 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 1997*.
- [31] JANZEN, G.: *Plasmatechnik*. Hüthig, 1992.
- [32] FRIDMAN, A. und L.A. KENNEDY: *Plasma Physics and Engineering*. Taylor&Francis, 2004.
- [33] HINDS, W.C.: *Aerosol Technology 2nd Edition*. Wiley-VCH, 1999.
- [34] D. WIDMANN, H. MADER und H. FRIEDRICH: *Technologie hochintegrierter Schaltungen*. Springer, 1988.
- [35] VOSSEN, J.L. und W. KERN: *Thin Film Processes*. Academic Press, 1978.
- [36] THORNTON, J.A.: *The microstructure of sputter-deposited coatings*. J.Vac.Sci.Technol.A, 4:3059–3065, 1986.
- [37] THORNTON, J.A.: *Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings*. J.Vac.Sci. Technol., 11:666–670, 1974.
- [38] VOSSEN, J.L. und W. KERN: *Thin Film Processes II*. Academic Press, 1991.
- [39] SZE, S.M.: *VLSI Technology*. McGraw-Hill, 1983.
- [40] R. J. SHUL, S. J. PEARTON: *Handbook of Advanced Plasma Processing Techniques*. Springer, 2000.

- [41] KUSHNER, M.J.: *A model for the discharge kinetics and plasma chemistry during plasma enhanced chemical vapor deposition of amorphous silicon*. Journal of Applied Physics, 63:2532–2551, 1988.
- [42] HINGST, W.: *Elektronenstrahlkristallisation dünner Siliziumschichten*. Doktorarbeit, Technische Universität Hamburg-Harburg, 1987.
- [43] H.-J. FITTING, H. GLAEFEKE und W. WILD: *Electron Penetration and Energy Transfer in Solid Targets*. Physica Status Solidi (A), 43:185–190, 1977.
- [44] GROTH, C.: *Zonenschmelzverfahren zur Herstellung von kristallinen Silizium-Dünnschichten auf Floatglassubstraten für Solarzellen*. Doktorarbeit, Technische Universität Hamburg-Harburg, 2009.
- [45] HEEMEIER, JENS: *Metallnitride als Diffusionsbarrieren und Rückseitenkontaktierung für polykristalline Silizium-Solarzellen auf Glas*. Doktorarbeit, Technische Universität Hamburg-Harburg, 2006.
- [46] SPEAR, W.E. und P.G. LE COMBER: *Substitutional doping of amorphous silicon*. Solid State Communications, 17:1193–1196, 1975.
- [47] FLÜCKIGER, R. et al.: *Preparation Of Undoped and Doped Microcrystalline Silicon ( $\mu\text{c-Si:H}$ ) by VHF-GD for p-i-n Solar Cells*. In: *Photovoltaic Specialists Conference, 1993., Conference Record of the Twenty Third IEEE*, 1993.
- [48] MAYDELL, K.V. et al.: *Basic electronic properties and technology of TCOa-SiH(n)c-Si(p) heterostructure solar cells a german network project*. In: *20th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, 2005.
- [49] WÜRFEL, PETER: *Physics of Solar Cells*. Wiley-VCH, 2005.
- [50] NÖLLE, G.: *Technik der Glasherstellung*. Wiley-VCH, 1997.
- [51] GROMBALL, FRANK KARL: *Elektronenstrahl-rekristallisierte Siliziumschichten für Solarzellen auf Glas*. Doktorarbeit, Technische Universität Hamburg-Harburg, 2006.
- [52] RILEY, P.E. et al.: *Implementation of Tungsten Metallization in Multilevel Interconnection Technologies*. IEEE Transaction on Semiconductor Manufacturing, 3:150–157, 1990.

- [53] HECKER, M. et al.: *Effect of annealing on the microstructure of ultra-thin tungsten nitride diffusion barriers for copper metallization*. Microelektronik Engineering, 64:269–277, 2002.
- [54] AMKREUTZ, D.: *PECVD - Wolframschichten für rekristallisierte Silizium-Solarzellen*. Studienarbeit Technische Universität Hamburg-Harburg, 2005.
- [55] J.K. CHU, C.C. TANG und D.W. HESS: *Plasma-enhanced chemical vapour deposition of tungsten films*. Appl.Phys.Lett., 41:75–77, 1982.
- [56] M.F. BAIN, B.M. ARMSTRONG und H.S. GAMBLE: *Encroachment on silicon substrate by PECVD deposited tungsten at low temperatures and the effect of WF5 on selectivity*. In: *Plasma Processing XIII Proceedings of the international symposium p.80-89*, 2000.
- [57] ASM INTERNATIONAL: *Binary Alloy Phase Diagrams Second Edition on CD-ROM*. ASM International, 1996.
- [58] Z. YUAN, W.L. HUANG und K. MUKAI: *Wettability and reactivity of molten silicon with various substrates*. Journal of Applied Physics, 78:617–622, 2004.
- [59] NIKOLOPOULOS, P. et al.: *Wettability and interfacial energies in SiC-liquid metal systems*. Journal of Materials Science, 27:139–145, 1992.
- [60] BULLOT, J. und M.P. SCHMIDT: *Physics of Amorphous Silicon-Carbon Alloys*. Phys. Stat. Sol. B, 143:345, 1987.
- [61] MUKHERJEE, S.P. und P.E. EVANS: *Studies on diffusion of boron through silicon oxide films*. Thin Solid Films, 14:299–303, 1972.
- [62] KLEIN, L.C.: *Sol-Gel Processing of Silicates*. Ann.Rev.Mater.Sci., 15:227–248, 1985.
- [63] B.M. DAVIES, K.H. PANNELL und S.P. ALBRIGHT: *Diffusion barrier of sol-gel derived silica for sprayed tin oxide film on soda-lime glass*. J.Mater.Res., 9:226–228, 1994.
- [64] C.T. SAH, H. SELLO und D.A. TREMERE: *Diffusion of phosphorus in silicon oxide film*. J. Phys. Chem. Solids, 11:288–298, 1959.

- [65] VOGT, M. und K. DRESCHER: *Barrier behaviour of plasma deposited silicon oxide and nitride against Cu diffusion*. Applied Surface Science, 91:303–307, 1995.
- [66] WILSON, P.R.: *The diffusion of boron in the Si—SiO<sub>2</sub> system*. Solid-State Electronics, 15:961–970, 1972.
- [67] ROSTALSKY, MARTIN: *Plasmagestützte Abscheidung und Elektronenstrahlkristallisation von Silizium-Schichten zur Herstellung von Solarzellen*. Doktorarbeit, Technische Universität Hamburg-Harburg, 2002.
- [68] *Emulsitone, 19 Leslie Court, Whippany, New Jersey 07981, Download 8.6.08 <http://www.emulsitone.com/>*.
- [69] CONRAD, E. et al.: *Development and optimization of a-Si:H/c-Si heterojunction solar cells completely processed at low temperatures*. In: *21th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, 2006.
- [70] SCHMIDT, M. et al.: *Physical aspects of a-Si:H/c-Si hetero-junction solar cells*. Thin Solid Films, 515:7475–7480, 2007.
- [71] HÖCK, E.: *Wasserstofftemperung und Charakterisierung von amorphen und mikrokristallinen Silizium-Solarzellen*. Studienarbeit Technische Universität Hamburg-Harburg, 2008.
- [72] SLAYTER, E.M. und H.S. SLAYTER: *Light and electron microscopy*. Cambridge Univ. Press, 1992.
- [73] HUNGER, H.-J.: *Werkstoffanalytische Verfahren*. Dt. Verl. für Grundstoffindustrie, 1995.
- [74] INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA: *Powder diffraction file 2*, 1995.
- [75] ALLMANN, R.: *Röntgen-Pulver-Diffraktometrie*. Verlag Sven von Loga, 1994.
- [76] KRISCHNER, H. und B. KOPPELHUBER-BITSCHNAU: *Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode*. Vieweg, 1994.
- [77] M. GRASSBAUER, H.J. DUDEK und M.F. EBEL: *Angewandte Oberflächenanalyse*. Springer-Verlag, 1986.

- [78] STONEY, G.C.: *The tension of metallic films deposited by electrolysis*. Proceedings R. Soc. London Ser. A, 82:172, 1909.
- [79] MANDZUKA, L.: *Investigation of reactive cathode sputtered Tungsten nitride layers for Recrystallised Silicon Solar Cell applications*. Studienarbeit Technische Universität Hamburg-Harburg, 2007.
- [80] CLARK, T.: *Optimierte Wolframabscheidung*. IEEE Transaction on Electron Devices, 20:44–48, 1990.
- [81] M.F. BAIN, B.M. ARMSTRONG und H.S. GAMBLE: *Deposition of tungsten by plasma enhanced chemical vapour deposition*. Journal de Physique IV, 8:827–833, 1999.
- [82] HODSON, C.M.T. und J. WOOD: *Effect of Process Parameters on Plasma-Enhanced Chemical Vapour Deposition of Tungsten*. Electronic Letters, 23:733–735, 1987.
- [83] GMELIN, L. et al.: *Gmelin handbook of inorganic and organometallic chemistry*. Deutsche Chemische Gesellschaft, 1956.
- [84] NELLES, NICOLE: *Elektronenstrahlrekristallisierte Silicium-Solarzellen auf Glas-Substraten: Betrachtung von Struktur und Grenzflächen*. Doktorarbeit, Technische Universität Hamburg-Harburg, 2008.
- [85] D.J. SILVERSMITH, D.D. RATHMAN und R.W. MOUNTAIN: *Oxide barriers to the formation of refractory silicides*. Thin Solid Films, 93:413–419, 1982.
- [86] *Schott AG, Schott Borofloat33 Brochure and AF45 Material Information, Grünenplan (2008)*.
- [87] *Corning Inc. Display Technologies, Material Info Corning1737 and Eagle XG, Tokyo (2008)*.
- [88] SCHAUMBURG, H.: *Werkstoffe*. Teubner, 1990.
- [89] BOENIG, H. V.: *Fundamentals of Plasma Chemistry and Technology*. Technomic Publishing Company, 1988.



# Verwendete Abkürzungen

<b>AM</b>	Air Mass
<b>APCVD</b>	Atmospheric Pressure Chemical Vapour Deposition
<b>BSE</b>	Back Scatter Electrons
<b>BSF</b>	Back Surface Field
<b>CIGS</b>	Kupfer Indium Gallium Diselenid
<b>CIS</b>	Kupfer Indium Diselenid
<b>CPS</b>	Counts Per Second
<b>CVD</b>	Chemical Vapour Deposition
<b>EDX</b>	Energiedispersive Röntgenanalyse
<b>EEG</b>	Erneuerbare Energien Gesetz
<b>EFG</b>	Edge defined Film fed Growth
<b>ELTRAN</b>	Epitaxial Layer TRANSfer
<b>EQE</b>	Externe Quanteneffizienz
<b>ERA</b>	Elektronenstrahlrekristallisationanlage
<b>ESB</b>	Ersatzschaltbild
<b>FEM</b>	Finite Element Methode
<b>HF</b>	Hochfrequenz
<b>HZB</b>	Helmholtz-Zentrum Berlin
<b>IEA</b>	Internationale Energieagentur
<b>IQE</b>	Interne Quanteneffizienz
<b>ITO</b>	Indiumzinnoxid
<b>KS</b>	Kurzschluss, geschlossener Kontakt
<b>LL</b>	Leerlauf, offener Kontakt
<b>LPCVD</b>	Low Pressure Chemical Vapour Deposition
<b>Mpp</b>	Maximum power point
<b>PDF</b>	Powder Diffraction Files
<b>PECVD</b>	Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition
<b>PV</b>	Fotovoltaik
<b>PVD</b>	Physical Vapour Deposition
<b>REM</b>	Rasterelektronenmikroskop
<b>RLZ</b>	Raumladungszone
<b>SIMS</b>	Säkundärionenmassenspektroskopie
<b>SOG</b>	Spin On Glass
<b>SR</b>	String Ribbon
<b>SRH</b>	Shockley-Read-Hall Effekt
<b>TCS</b>	Trichlorsilan
<b>TEOS</b>	Tetraethylorthosilikat
<b>TCO</b>	Transparent Conductive Oxide
<b>VEST</b>	Via hole Etching for the Separation of Thin films
<b>VIS</b>	Für menschliches Auge sichtbares Farbspektrum (visible)
<b>ZMR</b>	Zone Melting Recrystallisation

## Eigene Veröffentlichungen

L. Fu, F. Gromball, C. Groth, K. Ong, N. Linke, J. Müller, *Influence of the energy density on the structure and morphology of polycrystalline silicon films treated with electron beam*, Materials Science & Engineering B (Solid-State Materials for Advanced Technology), Switzerland (2007), Vol 136, No.1, p 87-91

K. Ong, C. Groth and J. Müller, *Properties of In-line Processed Electron Beam Recrystallised Silicon Solar Cells on Glass*, Proceedings 21th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Dresden, Germany (2006) 2CV.5.18

C. Groth, K. Ong, *Silicon Thin Films from Trichlorosilane for Electron Beam Recrystallized Solar Cells*, AVS 52nd International Symposium, Boston, USA (2005)

K. Ong, C. Groth, F. Gromball, J. Müller, *In-Line Processing of Electron Beam Recrystallised Silicon Solar Cells on Glass*, Proceedings 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Barcelona, Spain (2005) 2CV.4.37

F. Gromball, K. Ong, C. Groth, L. Fu, J. Müller, E. Strub, W. Bohne, J. Röhrich, *Impurities in Electron Beam Recrystallised Silicon Absorbers on Glass*, Proceedings 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Barcelona, Spain (2005) 2DV.2.40