

Amorphe Siliziumoxidschichten zur Oberflächenpassivierung und Kontaktierung von Heterostruktur-Solarzellen aus amorphem und kristallinem Silizium

Von der Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik
der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen
zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors
der Ingenieurwissenschaften genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Diplomingenieur
Florian Einsele
aus Nürtingen

Berichter:

Universitätsprofessor Dr. rer. nat. habil. Uwe Rau
Universitätsprofessor Dr. phil. Heinrich Kurz

Tag der mündlichen Prüfung:
5. Februar 2010

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek online verfügbar.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	1
Abstract	3
1 Einleitung	5
1.1 Aufbau der Heterostruktursolarzelle	5
1.2 Ziel der Arbeit	9
1.3 Gliederung der Arbeit	10
2 Herstellungs- und Messtechnik	11
2.1 Herstellungsverfahren	11
2.2 Charakterisierungsmethoden	17
2.3 Die Wasserstoff-Effusion	31
3 Wasserstoff-Effusion an Passivierstrukturen	41
3.1 Berechnung der Ausdiffusion von Wasserstoff	41
3.2 Einfluss des Sauerstoffgehalts	54
3.3 Einfluss der Bordotierung	58
4 Amorphe Passivierschichten für kristallines Silizium	71
4.1 Grundlagen der Passivierung	71
4.2 Charakterisierung der Passivierschichten	77
4.3 Infrarot-Schwingungsspektroskopie	83
4.4 Einfluss des Sauerstoffgehalts	94
4.5 Einfluss der Passivierschichtdicke	97
5 Leitwert des Heterostruktur-Rückkontakts	101
5.1 Tunnelkontakt zwischen p-Typ Si und n-Typ ZnO:Al	101

5.2	Einfluss der Passivierschichtdicke	103
5.3	Bestimmung der Valenzbanddiskontinuität	108
5.4	Wechselwirkung von Passivierung und Leitwert	113
6	Solarzellen mit funktionalen a-SiO_x:H-Schichten	117
6.1	Prozessablauf der Zellherstellung	117
6.2	Solarzellen mit a-SiO _x :H-Emittern (OE)	122
6.3	Solarzellen mit a-SiO _x :H-Rückkontakten (OR)	133
6.4	Zusammenfassung	139
7	Ausblick	141
A	Bestimmung der Basisdotierung	143
B	Bestimmung des Serienwiderstands	145
	Literaturverzeichnis	147
	Lebenslauf	159
	Danksagung	161

Zusammenfassung

Atomarer Wasserstoff spielt eine wichtige Rolle bei der Oberflächenpassivierung von kristallinem Silizium durch amorphe Siliziumschichten. Um diese Rolle näher zu untersuchen, stellt die vorliegende Arbeit die Wasserstoff-Effusion an dünnen amorphen Schichten aus Silizium ($a\text{-Si:H}$) und Siliziumoxid ($a\text{-SiO}_x\text{:H}$) vor. Der Sauerstoffgehalt der unterstöchiometrischen $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ -Schichten liegt in einem Bereich bis 10 at.-%. Die Effusion gibt Aufschluss über den Gehalt und die thermische Stabilität von Wasserstoff, und sie liefert eine Aussage über die Mikrostruktur der Schichten. Die mathematische Beschreibung des Diffusionsprozesses von atomarem Wasserstoff ergibt einen analytischen Ausdruck für die Effusionsrate R_E über der im Experiment linear ansteigenden Temperatur T . Eine Anpassung der berechneten Effusionsrate R_E an gemessene Effusionsspektren liefert damit den Diffusionskoeffizienten des atomaren Wasserstoffs in den $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ -Schichten.

Mit zunehmendem Sauerstoffgehalt nimmt der Diffusionskoeffizient von Wasserstoff in den $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ -Schichten ab. Diese Tatsache lässt sich auf eine höhere Si-H-Bindungsenergie durch rückgebundenen Sauerstoff zurückführen, was zu einer höheren Wasserstoffstabilität in den Schichten führt. Dieses Ergebnis bestätigt sich in einer Zunahme der thermischen Stabilität der Passivierung von p-Typ c-Si mit $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ mit zunehmendem Sauerstoffgehalt bis 5 at.-%. Die Passivierung erreicht dabei sehr niedrige Grenzflächen-Rekombinationsgeschwindigkeiten von $S < 10 \text{ cm/s}$. Allerdings nimmt die Passivierqualität mit weiter zunehmendem Sauerstoffgehalt bis 10 at.-% deutlich ab. Die Infrarotspektroskopie von Si-H-Schwingungen und die Effusion zeigen hier die Zunahme wasserstoffreicher, miteinander verbundener Leerstellen im Material. Diese Mikrostruktur führt zu einem hohen Anteil von molekularem Wasserstoff (H_2) in den Schichten, der für die Absättigung von Defekten an der c-Si-Grenzfläche nicht geeignet ist. Durch ein Ausheizen der Schichten bei Temperaturen um 400°C entweicht H_2 aus den Leerstellen, wodurch Si-Si-Bindungen im Material rekonstruieren. Anschließend wird der Wasserstofftransport in den Schichten durch die Diffusion von atomarem

Wasserstoff bestimmt, der dazu geeignet ist, Grenzflächendefekte abzusättigen. Dies zeigt sich in einer deutlichen Erhöhung der Passivierqualität ausgeheizter Schichten. Der Heterostruktur-Rückkontakt für Solarzellen auf p-Typ c-Si besteht aus einer ganzflächigen, undotierten Passivierschicht, auf die eine bordotierte p-Typ-Kontaktschicht folgt. Diese Schicht erzeugt bei hoher Dotierung einen Rückseitenfeldeffekt, der Minoritätsladungsträger von der defektreichen Grenzfläche reflektiert und damit die Rekombination verringert. Eine undotierte Passivierschicht aus a-Si:H verbessert die Passivierqualität durch die Absättigung von Grenzflächendefekten. Die Effusion an Schichtstapeln aus undotierter und dotierter Schicht zeigt, dass die dotierte Schicht die Wasserstoffdiffusion in der undotierten Schicht erhöht. Die dotierte Schicht verschiebt auch in der undotierten Schicht das Fermi-niveau in Richtung Valenzbandkante. Diese Verschiebung erhöht den Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff, was auf eine effektive Verringerung der Si-H-Bindungsenergie zurückgeführt wird. Die dotierte Schicht führt damit in der Passivierschicht zu einer Erhöhung der Beweglichkeit des atomaren Wasserstoffs, der für die Passivierung der Grenzflächendefekte erforderlich ist.

Die Dicke der Passivierschicht hat kritischen Einfluss auf die Passivierung und den elektrischen Leitwert des Rückkontakts. Während die Passivierqualität mit der Dicke kontinuierlich zunimmt, fällt der Leitwert ab einer kritischen Dicke im Bereich von $d = 4$ nm bis 8 nm abrupt ab. Temperaturabhängige Messungen liefern eine thermische Aktivierung des Leitwerts mit einer Aktivierungsenergie von $E_A \simeq 0,5$ eV, welcher der Valenzbanddiskontinuität ΔE_V zwischen a-Si:H und c-Si zugeordnet wird. Diese hohe Barriere erfordert einen Tunnelprozess für die Majoritätsladungsträger und erklärt damit die abrupte Abnahme des Leitwerts mit zunehmender Dicke der Passivierschicht. Die a-SiO_x:H-Passivierschichten zeigen auf p-Typ c-Si einen sperrenden Übergang am Rückkontakt, was auf eine durch den Sauerstoff hervorgerufene n-Typ-Leitung des a-SiO_x:H zurückgeht. Ganzflächige Rückkontakte erfordern folglich eine lokale Durchkontaktierung der a-SiO_x:H-Schichten. Die Schichten bieten sich daher als passivierende Zwischenschichten an der Solarzellen-Vorderseite zwischen p-Typ Basis und n-Typ Emitter an.

Um die Eignung solcher zweistufigen Emitterstrukturen aus undotiertem und phosphordotiertem n-Typ a-SiO_x:H zu untersuchen, werden symmetrische Teststrukturen auf p-Typ c-Si hergestellt. Es zeigen sich niedrige und thermisch stabile Emitter-Sperrsättigungsstromdichten, die hohe Leerlaufspannungen von über 700 mV für Solarzellen erlauben. Der Wirkungsgrad von damit hergestellten Solarzellen ist jedoch noch durch den hohen Kontaktwiderstand zwischen n-Typ a-SiO_x:H und ZnO:Al an der Vorderseite und einen nicht optimierten Rückkontakt begrenzt.

Abstract

Atomic hydrogen plays a dominant role in the passivation of crystalline silicon surfaces by layers of amorphous silicon. In order to research into this role, this thesis presents the method of hydrogen effusion from thin amorphous films of silicon (a-Si:H) and silicon oxide (a-SiO_x:H). The oxygen concentration of the sub-stoichiometric a-SiO_x:H films ranges up to 10 at.-%. The effusion experiment yields information about the content and thermal stability of hydrogen and about the microstructure of the films. A mathematical description of the diffusion process of atomic hydrogen yields an analytical expression of the effusion rate R_E depending on the linearly increasing temperature T in the experiment. Fitting of the calculated effusion rates R_E to measured effusion spectra yields the diffusion coefficient of atomic hydrogen in a-SiO_x:H.

With increasing oxygen concentration, the diffusion coefficient of hydrogen in the a-SiO_x:H films decreases. This is attributed to an increasing Si-H bond energy due to back bonded oxygen, resulting in a higher stability of hydrogen in the films. This result is confirmed by an increasing thermal stability of the p-type c-Si passivation with a-SiO_x:H of increasing oxygen concentrations up to 5 at.-%. The passivation reaches very low recombination velocities of $S < 10$ cm/s at the interface. However, for higher oxygen concentrations up to 10 at.-%, the passivation quality decreases significantly. Here, infrared spectroscopy of Si-H vibrational modes and hydrogen effusion show an increase of hydrogen-rich interconnected voids in the films. This microstructure results in a high amount of molecular hydrogen (H₂) in the layers, which is not suitable for the saturation of c-Si interface defects. Annealing of the films at temperatures around 400 °C leads to a release of H₂ from the voids, as a result of which Si-Si bonds in the material reconstruct. Subsequently, hydrogen migration in the films is dominated by the diffusion of atomic hydrogen being suitable for the saturation of interface defects. This shows in a distinct increase of the passivation quality of annealed films.

The heterostructure back contact for solar cells on p-type c-Si consists of an undoped, full area passivation film, followed by a boron doped p-type contact layer. If highly

doped, this layer generates a back surface field effect which decreases the recombination by reflecting minority charge carriers from the defect rich interface. An undoped passivation layer of a-Si:H improves the passivation by saturating interface defects. Effusion measurements on stacks of undoped and doped layers show an increase of the hydrogen diffusion in the undoped layer due to the presence of the doped layer. The doped layer shifts the Fermi level of the undoped layer towards the valence band edge. This shift increases the diffusion coefficient of hydrogen due to an effective reduction of the Si-H bond energy. As a consequence, the presence of the doped contact layer increases the mobility of atomic hydrogen in the passivation layer, with atomic hydrogen being necessary for the passivation of interface defects.

The thickness of the passivation layer critically affects both the passivation and the electrical conductance of the back contact. Whereas the passivation quality steadily improves with increasing thickness, the conductance drops when exceeding a critical thickness in a range of 4 to 8 nm. Temperature dependent measurements yield a thermal activation of the conductance with an activation energy of $E_A \simeq 0.5$ eV, which is attributed to the valence band offset ΔE_V between a-Si:H and c-Si. This high barrier requires a tunneling process for majority charge carriers and explains the abrupt decrease of conductance with increasing passivation layer thickness. Passivation layers of a-SiO_x:H form a blocking junction on p-type c-Si, which is explained by an oxygen induced n-type conduction of a-SiO_x:H. Therefore, full area contacts require local through-connections of the a-SiO_x:H layers. However, these films offer themselves as passivating interlayers at the solar cell front side between p-type base and n-type emitter.

Symmetrical test structures on p-type c-Si allow for studying two-stage emitter structures consisting of undoped and phosphorous doped a-SiO_x:H layers. Low and thermally stable emitter saturation current densities result, allowing for high open circuit voltages of above 700 mV in solar cells. However, the efficiency of solar cells with these emitter structures is limited by a high contact resistance between n-type a-SiO_x:H and ZnO:Al at the front side as well as a non-optimized back contact.

Kapitel 1

Einleitung

Die Photovoltaik ist im Begriff, sich als wirtschaftliche, umweltfreundliche und dezentrale Methode der elektrischen Stromerzeugung zu etablieren. Dabei machen derzeit und voraussichtlich auch in absehbarer Zukunft Solarzellen aus kristallinem Silizium den größten Teil des Markts aus. Technologische Fortschritte und Verbesserungen im Herstellungsprozess unterliegen jedoch stets einer kritischen Kostendeckelung wegen der zwangsläufig niedrigen Stückkosten für Solarzellen. Eine vielversprechende Möglichkeit zur kostengünstigen Prozessintegration bietet das Heterostrukturkonzept mit dünner undotierter Schicht: HIT (heterostructure with intrinsic thin layer) [1]. Hier werden dünne amorphe Siliziumschichten (a-Si) auf die kristallinen Substrate (c-Si) aufgebracht. Der Schlüssel zu hohen Zellwirkungsgraden liegt dabei in einer sehr hohen Qualität der Grenzflächen, was durch die namensgebende, dünne undotierte a-Si-Schicht direkt an der Oberfläche des kristallinen Siliziumwafers erreicht wird. Auf n-Typ Silizium-Substraten wurde damit inzwischen ein Zellwirkungsgrad von 22,3 % auf einer Fläche von etwa 100 cm^2 gezeigt [2]. In der konventionellen Solarzellentechnologie dominieren p-Typ-Substrate, weshalb die in der vorliegenden Arbeit verfolgte Entwicklung von Heterostruktur-Konzepten auf p-Typ c-Si eine einfachere Implementierung in bestehende Herstellungsprozesse ermöglicht.

1.1 Aufbau der Heterostruktursolarzelle

Bild 1.1 skizziert den Querschnitt durch eine Heterostruktursolarzelle auf p-Typ Silizium. Das kristalline Siliziumsubstrat sorgt wie bei der konventionellen Silizium-Solarzelle für die Lichtabsorption. Im Gegensatz zur klassischen Technologie kommt

das Heterostrukturkonzept ohne Hochtemperaturschritte aus. Die Prozesstemperaturen für die Herstellung der funktionalen Schichten liegen typischerweise unterhalb von 250 °C, so dass die Struktur des kristallinen Siliziums nicht beeinflusst wird. Da die Qualität der hergestellten Bauelemente wesentlich von den Eigenschaften der Heterogrenzfläche zwischen amorphem und kristallinem Silizium abhängt, ist eine sorgfältige chemische Vorbehandlung der Substrate notwendig [3,4].

Passivierung Der erste Schritt für eine hocheffiziente Heterostruktur-Solarzelle besteht in einer sehr guten elektronischen Passivierung der Heterogrenzflächen [1,5–14]. Zu diesem Zweck eignen sich amorphe, undotierte (i) a-Si:H-Schichten, die mit Sauerstoff, Kohlenstoff oder Stickstoff legiert werden können. Aufgabe der Passivierschichten ist es, die an der Grenzfläche vorhandenen offenen Bindungen der Si-Atome abzusätti-

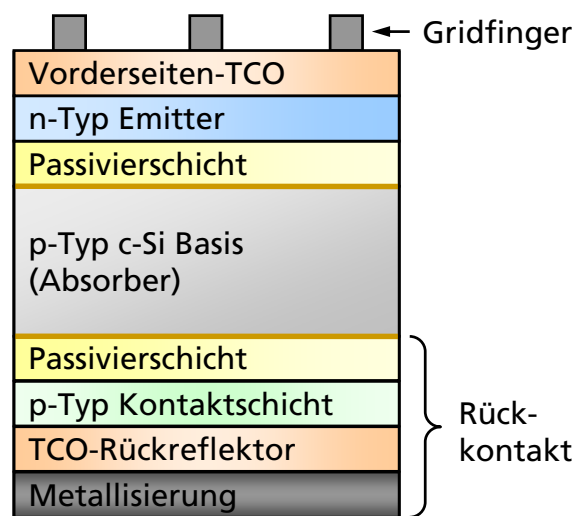


Bild 1.1: Schemazeichnung einer Heterostruktursolarzelle auf p-Typ c-Si. Die Passivierschichten auf beiden Seiten des c-Si-Substrats führen zu niedriger Rekombination und erlauben damit hohe Leerlaufspannungen der Zellen. Am Rückkontakt sorgt eine hochdotierte p-Typ-Kontaktschicht für den elektrischen Kontakt zum transparenten leitfähigen Oxid (TCO), das als optischer Reflektor wirkt und ganzflächig metallisiert wird. Eine n-Typ dotierte Emitterschicht stellt mit dem p-Typ-Substrat den pn-Übergang her. Das Vorderseiten-TCO sorgt für eine ausreichende elektrische Querleitfähigkeit und wirkt gleichzeitig als Antireflexschicht. Eine Gridmetallisierung sorgt für die elektrische Kontaktierung der Vorderseite.

gen, die ansonsten zu unerwünschten rekombinationsaktiven Zuständen innerhalb der Bandlücke führen [15]. Der Wasserstoff spielt in (i) a-Si:H-Schichten eine wesentliche Rolle, indem er einerseits die Defektdichte im Volumen reduziert und andererseits an der a-Si/c-Si-Grenzfläche zur Absättigung der offenen Si-Bindungen führt [16, 17]. Aufgrund ihrer niedrigen spezifischen Leitfähigkeit spielt jedoch die Dicke der typischerweise weniger als zehn Nanometer dünnen Schichten eine kritische Rolle für den Stromtransport im Rückkontakt [11, 12, 18].

Emitter Auf der dem Licht zugewandten Seite der Solarzelle (im Bild 1.1 oben) folgt eine hochdotierte n-Typ-Schicht, die gemeinsam mit dem p-Typ-Absorber den für die Ladungsträgertrennung benötigten pn-Übergang bildet. In Analogie zum Bipolartransistor nennt man den kristallinen Absorber auch *Basis* und die n-Typ-Schicht *Emitter*. Die starke Dotierung des Emitters führt zu einer sehr geringen Ladungsträgerlebensdauer. Durch Lichtabsorption generierte Ladungsträger rekombinieren daher sehr schnell und tragen zu den Verlusten im Bauelement bei. Um diese parasitäre Lichtabsorption zu verringern, wählt man die Dicke des Emitters möglichst gering im Bereich weniger zehn Nanometer. Daraus folgt jedoch ein hoher Schichtwiderstand, so dass eine direkte Kontaktierung des Emitters mit einer Gridmetallisierung zu hohen resistiven Verlusten in der Stromsammlung führen würde.

Transparenter Vorderseitenkontakt Aus diesem Grund bringt man auf den Emitter eine transparente leitfähige Oxid (transparent conductive oxide, TCO) auf, das die beiden gegensätzlichen Eigenschaften elektrische Leitfähigkeit bei gleichzeitig hoher optischer Transparenz gut vereinigt [10, 19, 20]. Durch Anpassung der Dicke d des TCOs erreicht man zudem eine Reduzierung der Oberflächenreflexion R und damit eine Verbesserung der Lichteinkopplung. Dazu müssen Dicke d und Brechungsindex n der Schicht die Bedingung

$$nd = \frac{2k + 1}{4} \lambda \quad (1.1)$$

erfüllen, wobei $k \geq 0$ eine ganze Zahl und λ die Lichtwellenlänge ist. Da die Sonne in einem breiten Wellenlängenspektrum einstrahlt, wird die Schicht auf die Wellenlänge $\lambda = 550 \text{ nm}$ der maximalen Einstrahlung optimiert. Der Brechungsindex n des hier verwendeten ZnO:Al beträgt bei $\lambda = 550 \text{ nm}$ $n \simeq 1,8$ bis 2 [21, 22]. Um optische Verluste durch Absorption zu minimieren, wählt man den Faktor $k = 0$ so, dass die Schichtdicke d möglichst gering ist und erhält $d \simeq 70 \text{ nm}$ bis 80 nm als optimale Dicke für die ZnO-Schicht.

Grid-Metallisierung Die Metallisierung der Vorderseite geschieht mit einem Silber-Grid, das auf das TCO aufgedampft wird. Am einfachsten geschieht dies durch eine Schattenmaske, deren Nachteile in einer Beschränkung der minimalen Fingerbreite und des Abstands zwischen den Fingern liegen. Für Hocheffizienzzellen benutzt man daher eine durch Lithographie definierte Gridmetallisierung mit entsprechend hohem technischem Aufwand [23].

Rückseitenkontaktschicht Im Heterostruktur-Rückkontakt nach Bild 1.1 folgt auf die undotierte Passivierschicht zunächst eine dotierte Schicht desselben Dotiertyps wie die Basis (hier p-Typ). Diese Schicht erleichtert zum einen den elektrischen Kontakt für die Majoritätsladungsträger (Löcher) über die undotierte Schicht. Im Fall eines zusätzlichen Rückseiten-TCOs muss sie gleichzeitig einen niederohmigen Kontakt dazu herstellen. Auf der anderen Seite bildet sich durch die hohe Dotierung dieser Schicht ein Rückseitenfeldeffekt (back surface field, BSF) aus. Die hohe Dotierung führt zu einer Bandverbiegung und damit zur Reflexion der Minoritätsladungsträger (Elektronen) von der Rückseite, was die Rekombination an der Grenzfläche reduziert.

Rückseitenreflektor Auf die p-Typ-Kontaktschicht folgt optional eine weitere TCO-Schicht, deren Aufgabe durch die Optik vorgegeben ist. Durch geeignete Dickenanpassung wirkt sie als Reflektor für nicht von der Basis absorbiertes Licht und wirft diesen Anteil des Spektrums zurück in den c-Si-Absorber [10]. Der dadurch effektiv verlängerte Lichtweg führt zu einer Erhöhung der Kurzschlussstromdichte der Solarzelle. In diesem Fall sind die Anforderungen an die TCO-Leitfähigkeit geringer als an der Vorderseite, da hier der Stromtransport lediglich in senkrechter Richtung durch die Schicht hindurch relevant ist. Allerdings muss die n-Typ-leitende ZnO:Al-Schicht einen niederohmigen Tunnelkontakt zur hochdotierten p-Typ-Rückkontaktschicht herstellen. Den Abschluss des Rückkontakts bildet eine ganzflächige Metallisierung.

Einfacher Aluminium-Rückkontakt Einen technologisch einfacheren Rückkontakt erhält man mit Aluminium, das direkt auf den p-Typ-Wafer aufgebracht wird. Moderates Ausheizen bei Temperaturen von $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ führt bereits zu einer Reaktion des Siliziums mit dem Aluminium, wobei das Aluminium als Akzeptor wirkt und zu einer hoch p-Typ leitenden Schicht führt [24]. Dieser Effekt tritt bereits bei Temperaturen deutlich unterhalb des eutektischen Punkts einer Al-Si-Legierung auf, der bei $T = 577\text{ }^{\circ}\text{C}$ liegt [25]. Die lokal erhöhte Dotierung führt zu einem BSF-Effekt und damit zu einer Reduzierung der Rekombination an der Solarzellen-Rückseite [26].

1.2 Ziel der Arbeit

Diese Arbeit behandelt die Herstellung und Charakterisierung funktionaler amorpher Siliziumschichten für den Einsatz im Heterostruktur-Zellkonzept. Zentraler Teil der Arbeit ist die Entwicklung und Untersuchung unterstöchiometrischer $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ -Schichten als Passivier- und Kontaktschichten für die Heterostruktursolarzelle.

Die generelle Eignung von sauerstoffhaltigen Siliziumschichten in einer Heterostruktur mit kristallinem Silizium wurde bereits früh gezeigt [27, 28]. Mit einem Material, in dem mikrokristallines Silizium in einer SiO_2 -Matrix eingebettet ist, wurden sehr hohe Leerlaufspannungen von bis zu 720 mV erzielt [29, 30]. Dieses Material benötigt jedoch eine aufwendiges Herstellungsverfahren bei Temperaturen bis 900 °C. Strukturell ähnliche Schichten wurden inzwischen auch in einem Niedertemperaturprozess hergestellt und aufgrund ihrer optischen Eigenschaften erfolgreich als Zwischenreflektoren in Silizium-Dünnschichtsolarzellen implementiert [31, 32]. Die dafür verwendeten Prozessparameter, insbesondere der hohe Wasserstoffanteil im Prozessgas und die hohe Plasmaleistung, eignen sich jedoch nicht zur Oberflächenpassivierung von c-Si.

Daher ist der Einsatz einer zusätzlichen Emitter-Passivierschicht notwendig, wobei mit amorphen, unterstöchiometrischen $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ -Schichten sehr gute Passiviereigenschaften erzielt wurden [33–35]. Die verwendeten Prozessbedingungen zeichnen sich durch eine niedrige Plasmaleistung und einen relativ geringen Anteil an Wasserstoff im Prozessgas aus. Die wesentlichen Vorteile gegenüber (i) $a\text{-Si:H}$ sind einerseits eine Aufweitung der optischen Bandlücke des Materials durch den eingebauten Sauerstoff, was zu einer erhöhten Transparenz der Schichten führt. Auf der anderen Seite unterbindet der Sauerstoff unerwünschtes epitaktisches Wachstum auf der c-Si-Oberfläche, was zu einem stabileren und weiteren Prozessfenster führt [36, 37].

Da der Wasserstoff in amorphen Passivierschichten eine wesentliche Rolle spielt, ist die Wasserstoff-Effusion eine geeignete Methode zur Charakterisierung sowohl von Einzelschichten als auch von Stapeln dünner Schichten für Heterostruktursolarzellen. Die vorliegende Arbeit stellt zum einen die experimentelle Methode vor und leitet anschließend eine mathematische Beschreibung der Ausdiffusion von atomarem Wasserstoff her, womit die Effusionsspektren berechnet werden können. Durch Parameteranpassung an gemessene Spektren lassen sich dann direkt die den Diffusionskoeffizienten bestimmenden Parameter Diffusionsvorfaktor und Diffusionsenergie extrahieren.

Um die Eignung der hergestellten Passivier- und Kontaktschichten für den Heterostruktur-Rückkontakt zu untersuchen, kommen geeignete vereinfachte Teststrukturen zum Einsatz. Diese Experimente geben Aufschluss über die Wechselwirkung von Pas-

sivierung der Grenzfläche auf der einen und elektrischem Kontakt auf der anderen Seite, wobei die Dicke der undotierten Passivierschichten die entscheidende Rolle spielt. Da der eingebaute Sauerstoff in den $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ -Schichten als Donator wirkt, bilden diese Passivierschichten an der Rückseite der p-Typ-Solarzellen einen ungewünschten, zweiten pn-Übergang. Ohne zusätzliche Dotierung zur Kompensation der n-Leitung eignen sich die $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ -Schichten auf p-Typ c-Si daher nur für die Passivierung des Emitters. Schließlich diskutiert die Arbeit die technologischen Aspekte der Herstellung einfacher Heterostruktursolarzellen mit phosphordotierten $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ -Emittern und $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ -Passivierschichten [38, 39].

1.3 Gliederung der Arbeit

Nach dem einleitenden Kapitel 1 stellt Kapitel 2 die Methoden zur Herstellung und Charakterisierung der dünnen amorphen Siliziumschichten sowie der Teststrukturen vor. Kapitel 3 leitet zunächst eine mathematische Beschreibung der Ausdiffusion von atomarem Wasserstoff aus dünnen Schichten her und stellt anschließend die experimentellen Ergebnisse aus den Effusionsuntersuchungen vor. Kapitel 4 präsentiert nach einer kurzen Diskussion der Rekombinationsmechanismen die experimentellen Ergebnisse der Oberflächenpassivierung mit amorphem Silizium. Anschließend stellt Kapitel 5 Experimente und Auswertungen zum elektrischen Transport im Heterostruktur-Rückkontakt vor. Dabei werden temperaturabhängige Messungen der Leitfähigkeit zur Bestimmung der Valenzbanddiskontinuitäten benutzt. Das abschließende Kapitel 6 beschreibt zunächst die Methoden zur Herstellung einfacher Heterostruktur-Solarzellen und stellt anschließend Ergebnisse von Zellen mit funktionalen $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ -Schichten vor.

Kapitel 2

Herstellungs- und Messtechnik

Dieses Kapitel stellt die experimentellen Methoden dieser Arbeit vor. Im ersten Abschnitt werden die Verfahren zur Plasmaabscheidung dünner Si-Schichten sowie zur Herstellung der transparenten leitfähigen Oxide und zur Metallisierung vorgestellt. Die folgenden Abschnitte beschäftigen sich mit den Methoden zur elektrischen und optischen Charakterisierung der hergestellten Schichten, Teststrukturen und Solarzellen. Abschließend wird die Methode der Wasserstoff-Effusion zur Untersuchung der dünnen Si-Schichten vorgestellt.

2.1 Herstellungsverfahren

Der erste Abschnitt beschreibt die chemische Vorbehandlung der kristallinen Siliziumsubstrate. Anschließend wird das Verfahren der plasmaunterstützten Gasphasenabscheidung (plasma enhanced chemical vapour deposition, PECVD) zur Herstellung dünner Siliziumschichten vorgestellt. Das als TCO eingesetzte ZnO:Al wird mit einem Sputterverfahren (physical vapour deposition, PVD) deponiert, während die elektrischen Kontakte durch Verdampfen von Metallen hergestellt werden.

2.1.1 Chemische Vorbehandlung der Silizium-Substrate

Die Qualität der a-Si/c-Si-Grenzfläche ist für die hergestellten Heterostruktur-Proben von großer Bedeutung, da Defekte und Verunreinigungen zu rekombinationsaktiven Zuständen und hohen Sperrsättigungsstromdichten bei Dioden und Solarzellen führen. Daher müssen die c-Si-Wafer vor der Deposition der passivierenden Schichten gereinigt werden. Das klassische Verfahren dazu ist die RCA-Reinigung auf Basis von Wasser-

stoffperoxid (H_2O_2) [40,41]. Dabei werden in einem aufwendigen zweistufigen Prozess organische und metallische Verunreinigungen entfernt. Ein anschließendes Tauchbad in verdünnter Flusssäure (HF) entfernt das während der Reinigung auf der Si-Oberfläche aufgewachsene chemische Oxid. Gleichzeitig werden die offenen Si-Bindungen durch Wasserstoff terminiert. Diese Terminierung ist jedoch nicht stabil, so dass die Zeitdauer zwischen Reinigung und Deposition möglichst niedrig gehalten werden sollte.

Standard-Reinigungsprozess Anstelle des aufwändigen RCA-Prozesses genügt meist ein vereinfachter Reinigungsprozess. Wichtig ist jedoch die Reinheit der verwendeten Chemikalien und Gefäße, weshalb die Reinigung in einer Reinraumumgebung stattfinden sollte. Versuche, die Substratvorbehandlung lediglich auf einen HF-Dip in einem Chemielabor zu reduzieren, führten zu unzuverlässigen und nicht reproduzierbaren Ergebnissen. Daher werden die Si-Substrate im Reinraum des Instituts für Bio- und Nanotechnologie (IBN) am Forschungszentrum Jülich in einer industriellen Waferreinigungsanlage gereinigt. Dabei werden die Wafer automatisiert in einer Ätzlösung aus Wasserstoffperoxid und Schwefelsäure gereinigt und anschließend in 1 %-igem HF gedippt. Eine Übersicht über nasschemische und weitere Reinigungsverfahren für Silizium findet sich in der Arbeit von Bayerstadler [42].

2.1.2 Plasmaunterstützte Gasphasenabscheidung

Die übliche Methode zur Herstellung dünner Siliziumschichten ist die Abscheidung aus einer Gasphase (chemical vapor deposition, CVD) von Silan (SiH_4) und Wasserstoff (H_2). Die plasmaunterstützte Gasphasenabscheidung (plasma enhanced CVD, PECVD) hat den Vorteil deutlich reduzierter Depositionstemperaturen und kommt daher für die Herstellung der Schichten zum Einsatz. Dabei sorgt ein hochfrequentes Plasma in der Reaktorkammer für die Zersetzung der Prozessgase. Die entstehenden Zerfallsprodukte von SiH_4 und der entstehende atomare Wasserstoff H sorgen so bereits bei moderaten Depositionstemperaturen von $T_S \leq 200^\circ\text{C}$ zu einem Aufwachsen qualitativ hochwertiger Siliziumschichten auf dem Substrat. Wegen dem hohen Gehalt an Wasserstoff werden die Schichten als amorphes hydrogenisiertes Silizium (a-Si:H) bezeichnet. Der Wasserstoff ist notwendig, um eine ausreichende elektronische Qualität des Materials zu erreichen, was hauptsächlich durch die Absättigung offener Si-Bindungen (dangling bonds) geschieht, die ungewünschte Zustände innerhalb der Bandlücke erzeugen. Die niedrigen Substrattemperaturen der PECVD ermöglichen außerdem den Einsatz einer weiten Reihe von Substratmaterialien.

Die Depositionsanlage Die Herstellung der Proben erfolgt an einer Mehrkammer-Depositionsanlage. Die Anlage besteht aus mehreren Reaktorkammern, die rings um eine zentrale Transferkammer angeordnet sind. Die Be- und Entladung mit Substraten erfolgt über eine zusätzliche Schleusenkammer. Sämtliche Kammern sind durch Schleusenventile hermetisch voneinander getrennt und werden separat über jeweils eine Vor- und eine Turbomolekularpumpe evakuiert. Dieser Aufbau führt auch bei häufigem Be- und Entladen der Kammern zu dauerhaft sehr niedrigen Basisdrücken von typisch $p < 10^{-6}$ Pa. Der geringe Basisdruck führt dazu, dass der Einbau von Restgas-Anteilen wie Sauerstoff (O) und Kohlenstoff (C) in die Schichten minimiert wird. Der Probentransport zwischen den Kammern innerhalb der Anlage erfolgt mittels eines vollautomatisierten Roboterarms. Die Anlage besitzt drei PECVD-Kammern, wobei jeweils eine Kammer für undotierte, p- sowie n-Typ dotierte Schichten genutzt wird, um Kreuzkontaminationen durch die verwendeten Prozessgase zu vermeiden. Das Substrat liegt in einem nach unten offenen Substrathalter, daher wächst die Schicht während der Deposition von unten her auf dem Substrat auf. Dies hat den Vorteil, dass sich ein unter bestimmten Prozessbedingungen bildender Siliziumstaub nicht auf dem Substrat niederschlägt. Daneben ist das Substrat weitgehend vor einem Partikelniederschlag innerhalb der Anlage geschützt. Zwischen Substrat und Gegenelektrode befindet sich eine schwenkbare Blende, die das Substrat vom Plasma abschirmt und eine sehr genaue Definition der Wachstumsdauer ermöglicht.

Schichtdeposition Für die Deposition werden die Prozessgase über Massenflussregler definiert im gewünschten Verhältnis in die Kammer eingelassen. Ein Regelventil sorgt für den gewünschten Gasdruck p während der Deposition, der im Bereich von $p = 10$ bis 50 Pa liegt. Zwischen Substrat und Gegenelektrode (Abstand d) wird ein hochfrequentes elektrisches Wechselfeld der Frequenz ν_p angelegt und durch elektrostatische Entladung mittels eines Piezozünders zum Brennen gebracht. Durch Zugabe weiterer Gase neben SiH_4 und H_2 können die Siliziumschichten dotiert bzw. in ihrer Zusammensetzung verändert werden.

Tabelle 2.1 gibt einen Überblick über die an der Clusteranlage zur Verfügung stehenden Gase und ihre Auswirkungen auf die Schichten. Durch Zugabe von Trimethylboran ($\text{B}(\text{CH}_3)_3$) oder Phosphin (PH_3) erreicht man eine p- bzw. n-Typ Leitung der Schichten. Dabei führt $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ zu einem zusätzlichen Einbau von Kohlenstoff (C) in die Schichten, was zu einer Aufweitung der optischen Bandlücke führt [43]. Dies ist für Dünnschichtsolarzellen vorteilhaft, kann jedoch für andere Anwendungen unerwünscht sein. Alternativ lassen sich p-Typ a-Si:H Schichten mit Diboran (B_2H_6) herstellen. Amorphes Silizium

lässt sich mit Sauerstoff (O) und Kohlenstoff (C) legieren, was man durch Zugabe von Kohlendioxid (CO_2) bzw. Methan (CH_4) erreicht. Monomethylsilan (SiCH_3) enthält Si und C in gleicher Menge und eignet sich daher zur Herstellung stöchiometrischer SiC-Schichten.

Tab. 2.1: Die an der IEF5-Depositionsanlage zur Verfügung stehenden Prozessgase. Phosphin (PH_3) ist zu 5 % in Silan (SiH_4), Trimethylboran zu 2,54 % in Helium gemischt.

Prozessgas	Formelzeichen	Funktion
Silan	SiH_4	Basisgas
Wasserstoff	H_2	Schichtwachstum, -morphologie
Phosphin	PH_3	P-Dotierung (n-Typ)
Trimethylboran (TMB)	$\text{B}(\text{CH}_3)_3$	B-Dotierung (p-Typ), C-Einbau
Kohlendioxid	CO_2	O-Legierung
Methan	CH_4	C-Legierung
Monomethylsilan (MMS)	SiCH_3	stöchiometrisches SiC

Parametervariation Zur Beeinflussung des Schichtwachstums stehen bei der PECVD eine ganze Reihe an Parametern zur Verfügung. Tabelle 2.2 gibt einen Überblick über die wichtigsten Parameter, typische Wertebereiche und die grundsätzlichen Auswirkungen auf die hergestellten Schichten. Eine wichtige Rolle bei der Schichtentwicklung spielt der Übergang von amorphem zu mikrokristallinem Wachstum. Dabei ist unter anderem die Silankonzentration $c_s = [\text{SiH}_4] / ([\text{SiH}_4] + [\text{H}_2])$ als das Verhältnis der Gasflüsse von $[\text{SiH}_4]$ und $[\text{H}_2]$ entscheidend. Generell führen geringe Silankonzentrationen c_s und hohe Plasmaleistungsdichten P zu einem erhöhten kristallinen Volumenanteil der Schichten [44, 45]. Die Schichthomogenität als Grundvoraussetzung für eine geeignete Deposition lässt sich durch gleichzeitige Variation von Depositionsdruck p und Elektrodenabstand d optimieren. Die Plasmaanregungsfrequenz ν_p liegt üblicherweise bei der für industrielle Anwendungen reservierten Frequenz von $\nu_p = 13.56$ MHz (radio frequency, RF). Die Deposition bei höheren Frequenzen bis zu $\nu_p = 120$ MHz (very high frequency, VHF) führt insbesondere bei mikrokristallinen Schichten zu einer verbesserten Materialqualität bei hohen Depositionsraten, wie sie für die industrielle Herstellung von Dünnschichtsolarzellen gewünscht sind [46–48].

Tab. 2.2: Parameterübersicht für die Plasmadeposition (PECVD), typische Wertebereiche und die wichtigsten Auswirkungen der Parameter auf die hergestellten Schichten.

Parameter	Zeichen	typ. Werte	Einheit	Wirkung
Plasmaleistungsdichte	P	10 – 100	mW/cm ²	Wachstumsrate
Plasmafrequenz	ν_p	13.56 – 120	MHz	Morphologie
Elektrodenabstand	d	8 – 30	mm	Homogenität
Depositionsdruck	p	10 – 500	Pa	Homogenität, Rate
Gasflüsse	[Gas]	0,1 – 500	sccm	Zusammensetzung
Silankonzentration	c_S	1 – 100	%	Morphologie
Substrattemperatur	T_S	150 – 250	°C	Morphologie

PECVD-Passivierschichten Die Anforderungen an undotierte Siliziumschichten für Heterostruktursolarzellen unterscheiden sich in weiten Teilen von denen an die intrinsischen Absorberschichten für die Dünnschichtphotovoltaik. Bei letzterer konzentriert sich die Entwicklung auf hohe, für den industriellen Einsatz relevante Abscheideraten bei einer möglichst geringen Volumendefektdichte des Materials [49]. Für die wenige Nanometer dünnen Passivierschichten im Heterostrukturkonzept spielt die Qualität der a-Si/c-Si-Grenzfläche eine entscheidende Rolle. Gleichzeitig ist eine niedrige Abscheiderate erwünscht, um die Dicke der Schicht möglichst genau einstellen zu können und trotz der relativ kurzen Depositionszeiten einen möglichst stabilen Prozess zu erhalten. Die Depositionsrate kann durch einen hohen Wasserstoffanteil im Prozessgas (geringe Silankonzentration) reduziert werden. Dabei beobachtet man jedoch schnell eine deutliche Verschlechterung der Grenzflächenqualität. Dies wird dadurch erklärt, dass unter diesen Prozessbedingungen ein quasi-epitaktisches Wachstum während der ersten Monolagen stattfindet und eine sehr defektreiche Inkubationsschicht entsteht [36,50]. Dünne Passivierschichten mit sehr guter Grenzflächenqualität benötigen daher im Allgemeinen eine sehr hohe Silankonzentration von bis zu $c_S = 100\%$ [51]. Die notwendige Reduzierung der Depositionsrate muss also durch die Reduzierung der ins Plasma eingekoppelten elektrischen Leistung P erfolgen. Andere Konzepte verwenden ein sogenanntes Remote-Plasma, wobei das Plasma nicht unmittelbar am Substrat brennt [52]. Dies reduziert zum einen den Ionenbeschuss während der Deposition und senkt zum anderen die Wachstumsrate.

2.1.3 Weitere Depositionsverfahren

Sputtern von transparenten leitfähigen Oxiden Als transparente leitfähige Schicht (transparent conductive oxides, TCO) eignet sich gesputtertes Al-dotiertes ZnO:Al aus einem PVD-Prozess [19, 20, 53, 54]. Es verbindet die eigentlich gegensätzlichen Eigenschaften guter optischer Transmission und hoher elektrischer Leitfähigkeit. Der wesentliche Unterschied der PVD-Technik (Sputtern) zur CVD-Technik besteht darin, dass der Ausgangsstoff nicht gasförmig sondern als festes, sogenanntes „Target“ vorliegt. In der Prozesskammer wird zwischen Target und Substrat ein Argon-Plasma gezündet, welches hochenergetische Ar-Ionen erzeugt. Die Ionen schießen auf das Target und lösen Atome heraus, die sich auf dem Substrat als Schicht niederschlagen. Die Dotierung der deponierten Schicht wird durch die Dotierung des Targets vorgegeben und liegt typischerweise bei 1 bis 2 at-% Al. Um die Transparenz der optisch aktiven Schicht zu erhöhen, gibt man dem Argon Sauerstoff zu, welcher die Leitfähigkeit der Schicht und damit die optische Absorption durch freie Ladungsträger reduziert. Dies führt zu einer besseren Transmission der Schichten.

Metallisierung Als Kontaktmetalle kommen für die Teststrukturen und Solarzellen Silber (Ag) und Aluminium (Al) zum Einsatz. Silber wird aus einem durch Stromfluss erhitzten Wolfram-Schiffchen verdampft, wobei die zu metallisierende Fläche der im Vakuum befindlichen Probe durch eine Schattenmaske definiert wird. Die Aluminium-Metallisierung wird durch die aufwendigere Methode der Elektronenstrahlverdampfung hergestellt. Dabei befindet sich das Metall in einem Tiegel und wird durch einen gerichteten Elektronenstrahl erhitzt. Das verdampfende Metall schlägt sich dann auf dem Substrat nieder, wobei die Fläche wieder durch eine Schattenmaske bestimmt wird. Die Elektronenstrahlverdampfung eignet sich zur Bedampfung mit allen Metallen.

2.2 Charakterisierungsmethoden

Dieser Abschnitt stellt Methoden zur elektrischen und optischen Charakterisierung von Halbleiterschichten, Teststrukturen und Solarzellen. Dazu gehören die elektrische Leitfähigkeit von Einzelschichten sowie Strom- und Spannungskennlinien. Transmissions- und Reflexionsmessungen dienen der optischen Charakterisierung von Einzelschichten und Bauelementen. Die photothermische Deflektionsspektroskopie ist eine hochempfindliche Methode zur Bestimmung des Absorptionskoeffizienten. Aus der Messung der effektiven Lebensdauer der Minoritätsladungsträger im c-Si-Absorber lassen sich Rückschlüsse auf die Grenzflächenqualität der Heterostruktur ziehen. Die Quantenausbeute-Messung liefert schließlich die spektrale Empfindlichkeit von Solarzellen.

2.2.1 Elektrische Leitfähigkeit von Einzelschichten

Die wesentliche Eigenschaft eines halbleitenden Materials ist seine spezifische elektrische Leitfähigkeit $\sigma = \rho^{-1}$, die gleich dem Kehrwert des spezifischen Widerstands ρ ist und als

$$\sigma_n = q\mu_n n \quad (2.1)$$

bzw.

$$\sigma_p = q\mu_p p \quad (2.2)$$

gleich dem Produkt aus Ladungsträgerbeweglichkeit μ_n bzw. μ_p und Ladungsträgerkonzentration n bzw. p ist. Dabei handelt es sich um einen Majoritätsladungsträgertransport, d.h. im p-Typ Material bestimmen die Löcher (μ_p und p), im n-Typ Material die Elektronen (μ_n und n) die spezifische Leitfähigkeit σ_n bzw. σ_p . Die Ladungsträgerkonzentrationen lassen sich durch Dotierung der Schichten einstellen.

Schichtwiderstand $R_{\square}$ Betrachtet man allgemein einen quaderförmigen Leiter der Länge l , Breite w und Dicke d , dann erhält man den Widerstand

$$R = \rho \frac{l}{wd} = R_{\square} \frac{l}{w} \quad (2.3)$$

für den Stromfluss parallel zur Länge l . Für eine dünne Schicht ($l, w \gg d$) bietet es sich an, den spezifischen Widerstand ρ und die Dicke d in einer neuen Größe, dem Schichtwiderstand

$$R_{\square} = \rho/d \quad (2.4)$$

zusammenzufassen. Dabei besitzt der Schichtwiderstand $R_{\square}$ die Einheit $[\Omega]$, und wird daher häufig zur Unterscheidung vom Widerstand R in „Ohms per square“ $[\Omega/\square]$ angegeben. Diese Bezeichnung lässt sich darauf zurückführen, dass ein quadratisches Flächenstück ($w = l$) mit dem Schichtwiderstand $R_{\square}$ unabhängig von $w = l$ zwischen gegenüberliegenden Kanten stets den Widerstand $R = R_{\square}$ aufweist.

Für Solarzellen von Bedeutung ist der Schichtwiderstand $R_{\square}$ der dem Licht zugewandten Seite, auf der der Strom durch metallische Gridfinger abgeführt wird. Der Schichtwiderstand muss ausreichend klein sein, um ohmsche Verluste beim lateralen Stromtransport möglichst niedrig zu halten. Typische Werte liegen um $R_{\square} \approx 50 \Omega$. Bei der klassischen c-Si-Solarzelle erreicht man diese Werte alleine durch die Phosphordotierung des n-Typ Emitters an der Vorderseite. Das Heterostrukturkonzept benötigt wegen der geringeren spezifischen Leitfähigkeit σ des n-Typ a-Si:H-Emitters eine zusätzliche TCO-Schicht, um einen ausreichend geringen Schichtwiderstand $R_{\square}$ zwischen den Gridfingern zu erreichen.

Messung an koplanaren Kontakten Die spezifische Leitfähigkeit von dünnen Schichten auf Glas kann mittels koplanar aufgedampfter Ag-Kontakte ermittelt werden. Bild 2.1 zeigt links den schematischen Probenaufbau mit zwei Metallkontakten. Eine zwischen den Kontakten angelegte Spannung U erzeugt einen lateralen elektrischen Strom I im Schichtvolumen zwischen den gegenüberliegenden Kanten der Kontakte. Näherungsweise ist der Querschnitt $A = bd$ des Strompfads der Länge l gleich dem Produkt aus Kontaktkantenbreite b und Schichtdicke d . Mit dieser Geometrie und dem aus Strom und Spannung errechneten Leitwert $G = UI$ erhält man die spezifische Leitfähigkeit

$$\sigma = Gl/A. \quad (2.5)$$

Um den Einfluss von Oberflächeneffekten möglichst gering zu halten, werden die Proben im Vakuum gemessen und vor der Messung bei Raumtemperatur während 30 min bei $T = 160^\circ\text{C}$ ausgeheizt.

Die elektrische Leitfähigkeit ist im Allgemeinen temperaturabhängig. Wenn sie einer thermischen Aktivierung mit einer Aktivierungsenergie E_A folgt, dann erfüllt sie die Form

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_A}{kT}\right), \quad (2.6)$$

was einer Geraden in der Arrheniusdarstellung $\ln(\sigma)$ über $1/T$ entspricht. Die Aktivierungsenergie E_A lässt sich dann als Abstand $E_C - E_F$ bzw. $E_F - E_V$ zwischen Fermi-niveau E_F und Leitungsbandkante E_C bzw. Valenzbandkante E_V interpretieren.

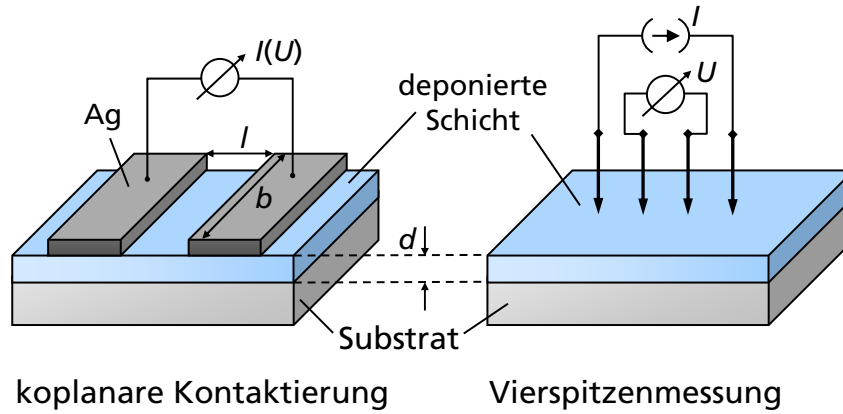


Bild 2.1: Bestimmung der Schichtleitfähigkeit σ an Schichten der Dicke d in koplanarer Kontaktanordnung (links) und direkte Messung des Schichtwiderstands $R_{\square}$ hochleitfähiger Schichten nach der Vierspitzenmethode (rechts).

Vierspitzenmessung Für hochdotierte, gut leitende Schichten eignet sich die Messung an koplanaren Kontakten nur bedingt, da hier der Kontaktwiderstand nicht vernachlässigt werden kann. Die Vierspitzenmessung erlaubt die direkte Bestimmung des Schichtwiderstands $R_{\square} = \rho/d$, wobei die Kenntnis der Schichtdicke d nicht erforderlich ist. In Bild 2.1 ist rechts die Vierspitzen-Messanordnung skizziert. Die Schicht wird von vier in Reihe und in gleichen Abständen angeordneten Messspitzen kontaktiert. Durch die äußeren Kontakte wird ein Strom I eingeprägt, während die beiden inneren Kontakte über ein hochohmiges Messgerät eine Potentialdifferenz U erfassen. Aus geometrischen Überlegungen erhält man so direkt den Schichtwiderstand [55]

$$R_{\square} = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{U}{I} \approx 4,53 \frac{U}{I}. \quad (2.7)$$

Prägt man also z.B. einen Strom $I = 45,3 \text{ mA}$ über die äußeren Spitzen ein, dann entspricht eine zwischen den inneren Spitzen gemessene Spannung $U = 1 \text{ V}$ einem Schichtwiderstand $R_{\square} = 100 \text{ } \Omega$.

2.2.2 Transmission, Reflexion und Absorptionskoeffizient

Aus Messungen an einem kalibrierten Spektrometer erhält man die spektrale Transmission $T(\lambda)$ und Reflexion $R(\lambda)$ einer Schicht über der Wellenlänge λ . Um Streulicht zu erfassen, verwendet man einen Aufbau mit Ulbrichtkugel. Bei der Transmissionsmessung befindet sich die Probe vor dem optischen Eingang der Ulbrichtkugel, welche das

transmittierte Licht erfasst und auf den Detektor leitet. Für die Messung der Reflexion bringt man die Probe an einer dem optischen Eingang gegenüberliegenden Öffnung an, die während der Transmissionsmessung von einem Weißstandard verschlossen war. In diesem Fall erfasst die Ulbrichtkugel die von der Probe reflektierte Strahlung. Aus den erhaltenen Spektren lässt sich schließlich die Absorbanz $A(\lambda) = 1 - T(\lambda) - R(\lambda)$ der Probe bestimmen.

Absorptionskoeffizient Das Lambert-Beersche Gesetz beschreibt die Absorption elektromagnetischer Strahlung in einer Schicht. Danach nimmt der Strahlungsfluss

$$\Phi = \Phi_0 \exp(-\alpha d) \quad (2.8)$$

beim Durchlaufen einer absorbierenden Schicht exponentiell mit der Schichtdicke d und dem Absorptionskoeffizienten α von einem Ausgangswert Φ_0 ausgehend ab. Da der Quotient $\Phi/\Phi_0 = T/(1 - R)$ aus den Transmissions- und Reflexionsspektren bekannt ist, lässt sich daraus der Absorptionskoeffizient

$$\alpha(\lambda) = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{1 - R}{T} \right) \quad (2.9)$$

berechnen. Im Energiebereich unterhalb der Bandlücke E_g nimmt die Transmission stark zu und der Absorptionskoeffizient α wird sehr klein. In diesem Bereich wird die Ermittlung von α nach Gl. (2.9) ungenau und kleine Messfehler führen zu starken Variationen. Allerdings ist die Absorption unterhalb der Bandlücke durch freie Ladungsträger ein wichtiger Indikator für die Qualität der Schicht. Zur genauen Bestimmung sehr geringer Absorptionskoeffizienten eignet sich stattdessen die

Photothermische Deflektionsspektroskopie (PDS) Die PDS ist eine hochempfindliche Methode zur Bestimmung sehr kleiner Absorptionskoeffizienten α [56]. Das Messprinzip nutzt die starke Temperaturabhängigkeit des Brechungsindex n von flüssigem Tetrachlormethan (CCl_4), wie in Bild 2.2 dargestellt. Die Probe befindet sich in dieser Flüssigkeit und wird von monochromatischem Licht bestrahlt. Trotz des geringen Absorptionskoeffizienten α genügt die in der Probe entstehende Absorptionswärme, das sie umgebende CCl_4 geringfügig zu erwärmen. Unmittelbar neben der Probe wird ein Laserstrahl entlanggeführt, der aufgrund der lokalen Variation des CCl_4 -Brechungsindex abgelenkt wird. Ein Detektor erfasst diese Ablenkung als Messgröße, aus der mittels Kalibrierung der Absorptionskoeffizient bestimmt wird.

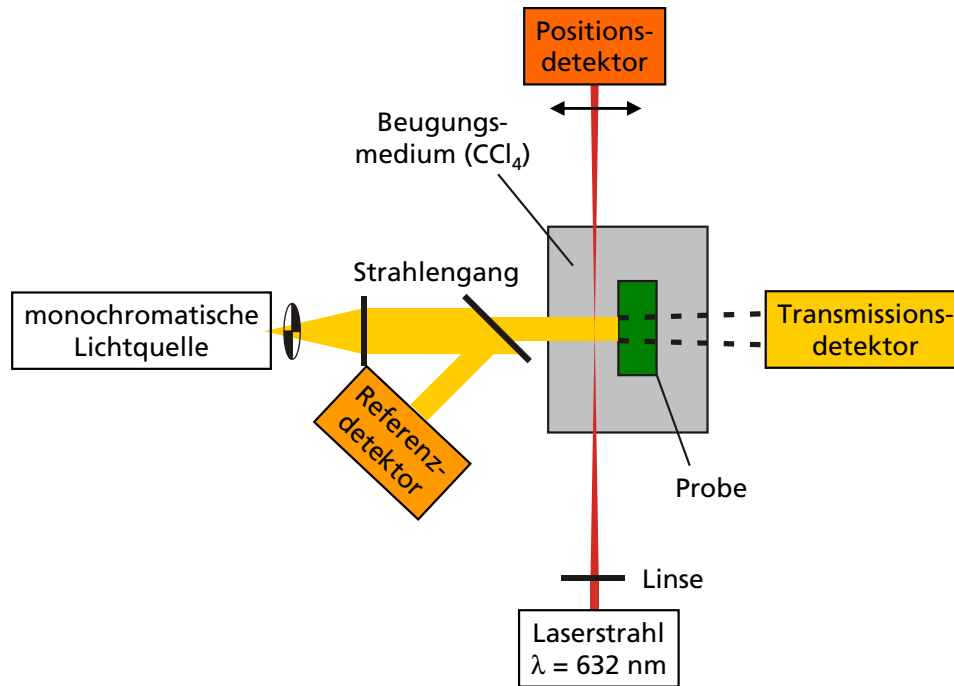


Bild 2.2: Schematische Darstellung der photothermischen Deflektionsspektroskopie (PDS). Monochromatisches Licht erwärmt die Probe und das sie umgebende CCl_4 , was zur Ablenkung eines Referenzlaserstrahls führt.

2.2.3 Infrarot-Schwingungsspektroskopie

Aus dem optischen Absorptionsspektrum dünner Schichten im infraroten Spektralbereich erhält man Informationen über charakteristische Molekülschwingungen im Material. Üblicherweise trägt man den Absorptionskoeffizienten $\alpha(k)$ über der Wellenzahl $k = 1/\lambda$ gleich der reziproken Wellenlänge λ auf. Strahlung der Energie E regt die Moleküle an, wenn die molekulare Resonanzfrequenz

$$k_{\text{res}} = h/E, \quad (2.10)$$

wobei h das Plancksche Wirkungsquantum ist. Diese Anregung führt zur Absorption und damit zu charakteristischen Absorptionsbanden im Spektrum des Absorptionskoeffizienten $\alpha(k)$. Der relevante Bereich liegt zwischen $k = 500 \text{ cm}^{-1}$ und 4000 cm^{-1} , was dem infraroten Spektralbereich mit Wellenlängen von $\lambda = 2,5 \text{ }\mu\text{m}$ bis $20 \text{ }\mu\text{m}$ entspricht. Wegen statistischer Schwankungen zeigen die Absorptionsbereiche meist einen

Verlauf, der sich durch eine Gaußverteilung anpassen lässt. Als Maß für die Intensität der Absorption wird die integrierte Absorption

$$I = \int \frac{\alpha(k)}{k} dk \quad (2.11)$$

angegeben. Zusammen mit der Stärke A der Molekülschwingung erhält man die atomare Dichte

$$N = AI \quad (2.12)$$

der beteiligten Moleküle bzw. Atome [57].

Fouriertransformierte IR-Spektroskopie (FTIR) Das zur Messung der Infrarotabsorption verwendete Spektrometer nutzt ein Michelson-Interferometer zur schnellen Erfassung des kompletten Infrarotspektrums. Dabei nutzt man die Fouriertransformation, um aus dem Orts- in den Frequenzraum ($x \rightarrow k$) zu transformieren, weshalb die Methode *fouriertransformierte IR-Spektroskopie (FTIR)* heißt. Bild 2.3 skizziert den inneren Aufbau eines FTIR-Spektrometers. Ein halbdurchlässiger Spiegel teilt den von einer IR-Strahlungsquelle emittierten Strahl. Einer der beiden Strahlen durchläuft die Probe und wird abgeschwächt. Anschließend werden die beiden Strahlen überlagert und das

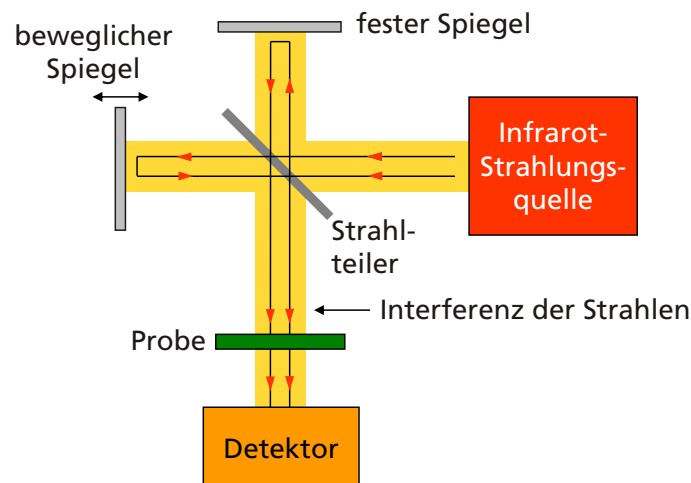


Bild 2.3: Skizze des FTIR-Messaufbaus. Mit Hilfe eines Strahlteilers und eines beweglichen Spiegels wird ein Interferenzspektrum der Infrarotstrahlung erzeugt, die von der Probe teilweise absorbiert und von einem Detektor erfasst wird.

Interferenzspektrum gebildet. Durch die Bewegung eines der beiden Spiegel erhält man das gesamte Spektrum.

Korrekturfaktor für dünne Schichten Für die quantitative Analyse der IR-Messung sollten die Schichten eine ausreichende Schichtdicke von $d \approx 1 \mu\text{m}$ aufweisen. Aufgrund niedriger Wachstumsraten kann es nötig sein, dünnere Schichten zu charakterisieren. Der aus der Messung erhaltene Absorptionskoeffizient α sollte dann um den empirisch gefundenen Korrekturfaktor

$$\kappa = 1 / (1,72 - 0,0011kd) \quad (2.13)$$

korrigiert werden, sobald $\kappa < 1$ ist [58]. Diese Korrektur, die insbesondere für kleine Wellenzahlen k relevant ist, liefert den korrigierten Absorptionskoeffizienten $\alpha' = \kappa\alpha$.

2.2.4 Effektive Lebensdauer der Minoritätsladungsträger

Die Bestimmung der effektiven Lebensdauer τ_{eff} der Minoritätsladungsträger erfolgt an einem *Sinton Consulting WCT-120* Messaufbau [59]. Der in Bild 2.4 schematisch dargestellte Aufbau funktioniert nach dem Prinzip der quasistatischen Messung des Abfalls der Photoleitfähigkeit (quasi steady-state photoconductance decay, QSSPC) eines Halbleiters. Dieses Prinzip nutzt die Tatsache, dass im Silizium durch einen Lichtpuls injizierte Überschussladungsträger der Dichte Δn zu einer Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit

$$\sigma_0 = q(\mu_n n_0 + \mu_p p_0) \quad (2.14)$$

um die optisch angeregte Photoleitfähigkeit

$$\Delta\sigma = q(\mu_n + \mu_p)\Delta n \quad (2.15)$$

führen. Dabei sind μ_n und μ_p die (im c-Si bekannten) Beweglichkeiten der Elektronen und Löcher, und n_0 sowie p_0 die Elektronen- und Löcherkonzentrationen im thermodynamischen Gleichgewicht.

Effektive Lebensdauer Die optisch angeregten Überschussladungsträger der Dichte Δn im Halbleitermaterial rekombinieren. Dieser Prozess lässt sich durch einen exponentiellen Abfall von $\Delta n(t)$ beschreiben, dessen Zeitkonstante τ_{eff} , die effektive Lebensdauer der Minoritätsladungsträger, während der Messung bestimmt werden soll. Die

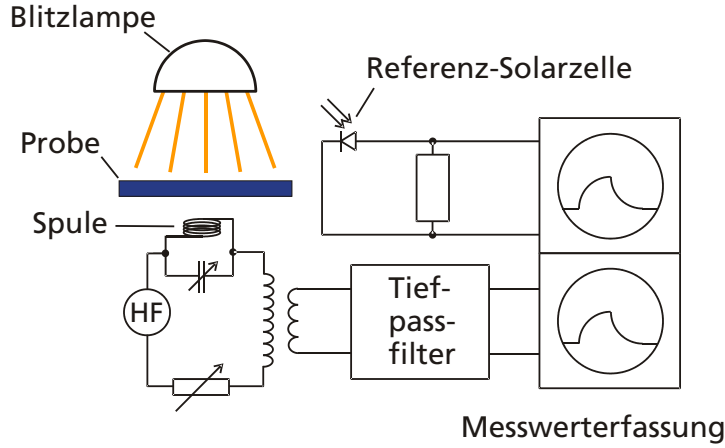


Bild 2.4: Schematische Darstellung des QSSPC-Messaufbaus nach Sinton [59] zur Bestimmung der effektiven Lebensdauer τ_{eff} in Abhängigkeit von der durch Blitzlicht erzeugten Überschussladungsträgerdichte Δn .

Diffusionsgleichung

$$\frac{d\Delta n(t)}{dt} = G - U = G - \frac{\Delta n(t)}{\tau_{\text{eff}}} \quad (2.16)$$

gibt den Zusammenhang zwischen Überschussladungsträgerdichte $\Delta n(t)$, Generationsrate G und Rekombinationsrate $U = \Delta n(t)/\tau_{\text{eff}}$ an. Man erhält durch Umformung die effektive Lebensdauer

$$\tau_{\text{eff}}(\Delta n) = \frac{\Delta n(t)}{G - d\Delta n(t)/dt} \quad (2.17)$$

in Abhängigkeit von der Überschussladungsträgerdichte $\Delta n(t)$.

Quasistatische Messung Bei der quasistatischen Messmethode ist die Dauer t der optischen Anregung durch den Lichtblitz deutlich länger als die effektive Lebensdauer τ_{eff} der Ladungsträger. Die Variation der Beleuchtungsintensität und damit der Generationsrate G geschieht somit auf einer deutlich längeren Zeitskala als die Rekombination der Ladungsträger. Daher kann die zeitlich während des Lichtblitzes variierende Generation G als abschnittsweise konstant für die Ermittlung der effektiven Lebensdauer angesehen werden. Dies erlaubt es, während der Dauer eines Blitzes, für jede hervorgerufene Überschussladungsträgerdichte Δn eine zugehörige effektive Lebensdauer τ_{eff} zu ermitteln und man erhält ein Spektrum effektiver Lebensdauern über $\tau_{\text{eff}}(\Delta n)$.

Messprinzip Der Si-Wafer liegt während der Messung auf einem Probentisch, in dem sich eine durch Wechselspannung angeregte Spule in einer Brückenschaltung befindet. Die im Wafer durch die optisch angeregten Überschussladungsträger Δn hervorgerufene Leitfähigkeitsänderung $\Delta\sigma$ beeinflusst die Induktivität der darunterliegenden Spule und wird als proportionales Spannungssignal $\Delta U \propto \Delta\sigma$ von einer Messelektronik detektiert. Aus den bekannten Beweglichkeiten μ_n und μ_p im kristallinen Silizium erhält man nach Bestimmung des Proportionalitätsfaktors durch Kalibrierung die Überschussladungsträgerdichte Δn nach Gl. (2.15). Zusammen mit der von einer Referenz-Solarzelle bekannter Empfindlichkeit zu jedem Zeitpunkt erfassten Generationsrate G erhält man nach Gl. (2.17) das Spektrum $\tau_{\text{eff}}(\Delta n)$.

Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit Die effektive Lebensdauer τ_{eff} kommt durch die Überlagerung der Volumenlebensdauer τ_b und der Oberflächenlebensdauer τ_s zustande. Wegen der Überlagerung der parallelen Rekombinationspfade begrenzt die kleinere der beiden Größen τ_b und τ_s die effektive Zeitkonstante τ_{eff} und es gilt

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} = \frac{1}{\tau_b} + \frac{1}{\tau_s}. \quad (2.18)$$

Um die Oberflächenrekombination eindeutig charakterisieren zu können, sollte τ_s die begrenzende Größe sein, womit $\tau_b \gg \tau_s$ gefordert ist. Daher kommt für die Passivierungsexperimente hochreines monokristallines Silizium mit einer moderaten Dotierung von $N_D \approx 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ zum Einsatz. Mit $\tau_b \gg \tau_s$ erhält man die Oberflächenlebensdauer

$$\tau_s \simeq \tau_{\text{eff}}. \quad (2.19)$$

Jeder Waferoberfläche lässt sich eine Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit S_1 und S_2 zuordnen. Nach [60] ist für symmetrische Proben mit $S = S_1 = S_2$ die Rekombinationsgeschwindigkeit

$$S = \frac{w}{2} \left[\tau_{\text{eff}} - \frac{1}{D} \left(\frac{w}{\pi} \right)^2 \right]^{-1}. \quad (2.20)$$

in Abhängigkeit von der Waferdicke w und dem Diffusionskoeffizienten D der Minoritätsladungsträger. Im Fall asymmetrischer Proben mit $S_1 \neq S_2$ gilt der Zusammenhang

$$S_1 = \frac{-S_2 + aD \tan(aw)}{\tan(aw) S_2 / (aD) + 1} \quad (2.21)$$

mit

$$a = (D\tau_{\text{eff}})^{-1/2} \quad (2.22)$$

zwischen den Rekombinationsgeschwindigkeiten S_1 und S_2 [61].

Emitter-Sperrsättigungsstromdichte Die Messung der effektiven Lebensdauer τ_{eff} an Teststrukturen mit pn-Übergängen auf beiden Seiten des c-Si-Substrats erlaubt die Bestimmung der Rekombination im Emitter der Solarzelle. Dieser Rekombinationsprozess lässt sich durch eine Emitter-Sperrsättigungsstromdichte J_{0E} ausdrücken [62–64]. Je niedriger J_{0E} , desto geringer ist die Rekombination und desto höher die elektronische Qualität des pn-Übergangs. Geeignete Teststrukturen zur Bestimmung von J_{0E} bestehen aus einem moderat bis niedrig dotierten Si-Basismaterial, auf das beidseitig ein Solarzellen-Emitter aufgebracht oder eindiffundiert wird. Die an diesen Proben ermittelte effektive Lebensdauer $\tau_{\text{eff}}(\Delta n)$ in Abhängigkeit von der Überschussladungsträgerdichte wird näherungsweise als Überlagerung zweier Rekombinationsprozesse aufgefasst. Die reziproke effektive Lebensdauer

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} = \frac{1}{\tau_b} + 2 \frac{J_{0E}}{q n_i^2 w} (N_A + \Delta n) \quad (2.23)$$

ist dann die Summe der reziproken Volumenlebensdauer τ_b des p-Typ Basismaterials der Dotierung N_A und des zweiten Terms, der die Rekombination im n-Typ Emitter in Abhängigkeit von Δn angibt [63]. In diesem Ausdruck ist n_i die intrinsische Ladungsträgerkonzentration in Silizium und w die Dicke der Basis. Um aus (2.23) die Emitter-Sperrsättigungsstromdichte J_{0E} zu extrahieren, sollte die Probe in Hochinjektion sein, d.h. die Anzahl der generierten Ladungsträger $\Delta n \gg N_A$ deutlich größer sein als die Basisdotierung N_A . Um diese Bedingung zu erreichen, benutzt man niedrig dotiertes, hochreines Silizium. Dessen Volumenlebensdauer $\tau_b \simeq \tau_{\text{Aug}}$ ist in erster Näherung durch die Auger-Lebensdauer τ_{Aug} begrenzt, die wiederum von der dritten Potenz der Injektionsdichte Δn abhängt und daher in Hochinjektion nicht vernachlässigt werden kann. Zieht man die inverse Auger-Lebensdauer τ_{Aug} von der gemessenen effektiven Lebensdauer τ_{eff} ab, dann erhält man in Gl. (2.23) einen linearen Zusammenhang zwischen τ_{eff}^{-1} und Δn . Sowohl aus der Steigung als auch aus dem y-Achsenabschnitt lässt sich schließlich die Emitter-Sperrsättigungsstromdichte J_{0E} extrahieren.

Begrenzung der Leerlaufspannung durch den Emitter Die Emitter-Sperrsättigungsstromdichte J_{0E} kann durch eine einfache Abschätzung der Leerlaufspannung V_{OC} einen Hinweis darauf geben, ob V_{OC} einer damit hergestellten Solarzelle durch die Rekombination im Emitter begrenzt ist. Analog zu Gl. (2.27) ist die Leerlaufspannung

$$V_{\text{OC}} = n_{\text{id}} kT / q \ln \left(\frac{J_{\text{SC}}}{J_{0E}} \right), \quad (2.24)$$

wenn der Sperrsättigungsstrom $J_0 \approx J_{0E}$ durch die Emitterrekombination begrenzt ist.

2.2.5 Strom-/Spannungskennlinien

Die Analyse der Strom-/Spannungskennlinien von Solarzellen mit und ohne Beleuchtung gibt Aufschluss auf die wichtigsten photovoltaischen Kenngrößen. Bei einer idealen Diode hängt die Stromdichte

$$J(U) = J_0 \left[\exp \left(\frac{qU}{n_{id}kT} \right) - 1 \right] \quad (2.25)$$

in Vorwärtsrichtung exponentiell von der angelegten Spannung $U > 0$, sowie von der Temperatur T und einem Diodenidealitätsfaktor n_{id} ab. In Rückwärtsrichtung fließt für ausreichend große negative Spannungen die konstante Sperrsättigungsstromdichte J_0 . Eine ideale Solarzelle generiert unter Beleuchtung eine spannungsunabhängige Photostromdichte J_{SC} , die im Kurzschlussfall für $U = 0$ durch einen äußeren Stromkreis fließt. Die Hellkennlinie

$$J(U) = J_0 \left[\exp \left(\frac{qU}{n_{id}kT} \right) - 1 \right] - J_{SC}. \quad (2.26)$$

ist damit die Überlagerung von Dunkelkennlinie und – wegen der Verbraucherpeilung negativem – Photo- oder Kurzschlussstrom J_{SC} (short circuit, SC). Aus der Hellkennlinie (2.26) folgt die Leerlaufspannung

$$V_{OC} = n_{id}kT/q \ln \left(\frac{J_{SC}}{J_0} + 1 \right) \approx n_{id}kT/q \ln \left(\frac{J_{SC}}{J_0} \right) \quad (2.27)$$

für $J = 0$, wobei die gemachte Näherung wegen $J_{SC} \gg J_0$ zulässig ist. Die von der Solarzelle abgegebene elektrische (flächenbezogene) Leistungsdichte $P = UJ$ besitzt ein Maximum zwischen $U = 0$ und V_{OC} , den Punkt maximaler Leistungsdichte P_{max} . Der Füllfaktor

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{OC}J_{SC}} \quad (2.28)$$

ist ein Maß für die „Rechteckigkeit“ der Kennlinie und kann für eine ideale Solarzelle mit der phänomenologischen Gleichung

$$FF = \frac{v_{OC} - \ln(v_{OC} + 0,72)}{v_{OC} + 1} \quad (2.29)$$

approximiert werden [65]. Dabei ist $v_{OC} = qV_{OC}/n_{id}kT$ die dimensionslose *reduzierte* Leerlaufspannung. Für die ideale Solarzelle hängt der Füllfaktor FF daher direkt nur von der Leerlaufspannung V_{OC} ab, die allerdings über Gl. (2.27) auch vom Kurzschlussstrom J_{SC} abhängt. Der Wirkungsgrad

$$\eta = P_{max}/P_{opt} = FFJ_{SC}V_{OC}/P_{opt} \quad (2.30)$$

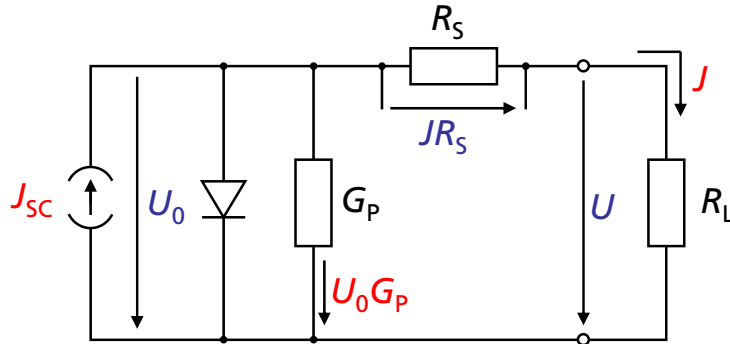


Bild 2.5: Elektrisches Ersatzschaltbild einer Solarzelle mit Serienwiderstand R_S und Shunt-Leitwert G_P sowie angeschlossener externer Last R_L .

einer Solarzelle ist das Verhältnis von abgegebener elektrischer zu eingestrahlter optischer Leistungsdichte P_{opt} und lässt sich durch die drei Zellparameter FF , J_{SC} und V_{OC} berechnen.

Serien- und Parallelwiderstand Unerwünschte, in einem realen Bauelement stets auftretende, parasitäre Widerstände beeinflussen die Zellparameter negativ, insbesondere den Füllfaktor FF . Bild 2.5 zeigt das elektrische Ersatzschaltbild für eine Solarzelle mit einem Serienwiderstand R_S und einem Parallelleitwert („Shunt“) G_P . Die Kennliniengleichung

$$J(U) = J_0 \left[\exp \left(\frac{q(U - JR_S)}{n_{\text{id}} kT} \right) - 1 \right] + (U - JR_S)G_P - J_{\text{SC}}. \quad (2.31)$$

berücksichtigt den Spannungsabfall JR_S über dem Serienwiderstand und den zusätzlichen Strom $(U - JR_S)G_P = U_0 G_P$ über den Shunt. Man sieht unmittelbar, dass R_S keinen Einfluss auf V_{OC} hat, da $JR_S = 0$ für $J = 0$. Allerdings sinkt V_{OC} aufgrund des zusätzlichen Stroms durch G_P . Der Kurzschlussstrom J_{SC} verringert sich um den Faktor $(1 + R_S G_P)^{-1}$ gegenüber einem idealen Bauelement.

Sind R_S und G_P ausreichend klein, dann lässt sich ihr Einfluss auf V_{OC} und J_{SC} vernachlässigen, nicht jedoch die Verringerung des Füllfaktors FF . Ausgehend von einem Füllfaktor FF_0 einer idealen Solarzelle reduziert ein Serienwiderstand R_S den Füllfaktor auf

$$FF_S = FF_0(1 - R_S J_{\text{SC}} / V_{\text{OC}}), \quad (2.32)$$

und ein zusätzlicher Shunt-Leitwert G_P führt schließlich zu

$$FF_{SP} = FF_S \left[1 - \frac{(v_{OC} + 0.7) FF_S V_{OC} G_P}{v_{OC} J_{SC}} \right]. \quad (2.33)$$

Aus den Gln. (2.30), (2.32) und (2.33) ist ersichtlich, dass die Optimierung des Wirkungsgrads η einer Solarzelle neben hoher Leerlaufspannung V_{OC} und Kurzschlussstromdichte J_{SC} insbesondere die Minimierung der parasitären Elemente R_S und G_P erfordert. Der Serienwiderstand R_S lässt sich durch eine gute elektrische Kontaktierung sowie ausreichende Querleitfähigkeit zwischen den Gridfingern (niedriger Emitter-Schichtwiderstand) minimieren. Hohe Parallelleitwerte G_P lassen sich häufig auf eine unzureichende Kantenisolation der Zellfläche zurückführen, was zu Kriechströmen über die Ränder führt. Daneben führen lokale Durchkontaktierungen des Emitters auf die c-Si-Basis zu parasitären Strompfaden und hohen Werten für G_P .

2.2.6 Quantenausbeute von Solarzellen

Elektrische und optische Verluste, die zu einer Reduktion des Kurzschlussstroms J_{SC} führen, zeigen sich in der Messung der spektralen Quantenausbeute einer Solarzelle. Die externe Quantenausbeute

$$EQE(\lambda) = \frac{J_{SC}(\lambda)}{q\phi} \quad (2.34)$$

ist das dimensionslose Verhältnis von wellenlängenabhängiger Kurzschlussstromdichte $J_{SC}(\lambda)$ (geteilt durch die Elementarladung q) zu eingestrahltm Photonenfluss $\phi(\lambda)$. Die EQE gibt an, welchen Anteil der eingestrahltm Photonen (*Lichtquanten*) die Solarzelle als Elektronen (*Ladungsquanten*) an ihren Klemmen zur Verfügung stellt. Über die Photonenenergie

$$E_{ph} = hc_0/\lambda, \quad (2.35)$$

die sich aus dem Planckschen Wirkungsquantum h und der Vakuumlichtgeschwindigkeit c_0 errechnet, erhält man den Zusammenhang zwischen externer Quantenausbeute EQE und spektraler Empfindlichkeit

$$SE(\lambda) = \frac{q\lambda}{hc} EQE(\lambda) \quad (2.36)$$

die in A/W angegeben wird. Der Gesamt-Kurzschlussstrom J_{SC} einer Solarzelle hängt vom optischen Spektrum ab, mit dem die Solarzelle beleuchtet wird. Für ein gegebenes

optisches Leistungsdichtespektrum L_λ [$\text{W cm}^{-2} \text{ nm}^{-1}$] erhält man die Kurzschlussstromdichte

$$J_{\text{SC}} = \int_{\lambda=\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} SE(\lambda) L_\lambda(\lambda) d\lambda \quad (2.37)$$

im Wellenlängenbereich zwischen $\lambda_{\min}$ und $\lambda_{\max}$ durch Integration. Um eine Vergleichbarkeit zu gewährleisten, benutzt man in der Photovoltaik das tabellierte, standardisierte Spektrum *AM1.5G*, das auf eine optische Leistungsdichte von $P = 100 \text{ mW/cm}^2$ normiert ist [66].

Interne Quantenausbeute Berücksichtigt man die Reflexion $R(\lambda)$ der Solarzelle, dann erhält man aus der externen Quantenausbeute EQE die interne Quantenausbeute

$$IQE(\lambda) = \frac{EQE(\lambda)}{1 - R(\lambda)}. \quad (2.38)$$

Die IQE berücksichtigt damit nur denjenigen Anteil des optischen Spektrums, der von der Solarzelle absorbiert wird oder der durch die Solarzelle transmittiert.

Bestimmung der effektiven Diffusionslänge L_{eff} Aus der Analyse der internen Quantenausbeute IQE unter Berücksichtigung der Absorptionslänge $L_\alpha = \alpha^{-1}$ in kristallinem Silizium lässt sich die effektive Diffusionslänge L_{eff} der Minoritätsladungsträger ermitteln [67]. Aus der Darstellung der inversen internen Quantenausbeute

$$IQE^{-1} = 1 + \frac{L_\alpha}{L_{\text{eff}}} \quad (2.39)$$

erhält man L_{eff} als inverse Steigung des Graphen über der Absorptionslänge L_α für den Bereich, in dem L_α größer als die Dicke der Emitterschicht und deutlich kleiner als die Substratdicke ist. Gl. (2.39) gilt für planare Zellen; besitzt die Solarzelle eine Textur, muss die dadurch entstehende Verlängerung des Lichtwegs berücksichtigt werden. Licht der Wellenlänge $\lambda = 900 \text{ nm}$, das senkrecht auf eine texturierte, $\langle 100 \rangle$ -orientierte Si-Oberfläche fällt, wird um einen Winkel $\theta = 41,8^\circ$ zur Oberflächennormalen abgelenkt. Die Wellenlänge von 900 nm wurde dabei so gewählt, dass sie im für die Ermittlung von L_{eff} relevanten Bereich liegt. Die aus der Ablenkung resultierende Verlängerung des optischen Pfads findet in

$$IQE^{-1} = 1 + \frac{L_\alpha \cos(\theta)}{L_{\text{eff}}} \quad (2.40)$$

durch den Term $\cos(\theta)$ Berücksichtigung.

Interpretation der effektiven Diffusionslänge Für eine Solarzelle aus p-Typ Silizium ist die Sperrsättigungsstromdichte

$$J_0 = q n_i^2 \frac{D_n}{L_{\text{eff}} N_A} \quad (2.41)$$

umso kleiner, je größer die effektive Diffusionslänge L_{eff} ist. Dabei ist n_i die intrinsische Ladungsträgerkonzentration, D_n der Elektronen-Diffusionskoeffizient und N_A die Basisdotierung des Siliziums. Nach [67] ist die effektive Diffusionslänge

$$L_{\text{eff}} = L_n \frac{S \sinh(w/L_n) + D_n/L_n \cosh(w/L_n)}{S \cosh(w/L_n) + D_n/L_n \sinh(w/L_n)} \quad (2.42)$$

abhängig von der Diffusionslänge $L_n = \sqrt{D_n \tau_b}$ der Elektronen in der Basis. Mit den durch die Wahl der Silizium-Basis der Dicke w bekannten Größen D_n und N_A erhält man aus L_{eff} die Rekombinationsgeschwindigkeit S an der Rückseite der Solarzelle.

2.3 Die Wasserstoff-Effusion

Elementarer Wasserstoff spielt für die Passivierung von Defekten sowohl im Volumen von a-Si:H-Schichten als auch an der a-Si/c-Si-Grenzfläche eine entscheidende Rolle. Daher kann die thermische Effusion von Wasserstoff aus dünnen a-Si:H-Schichten Aufschlüsse auf die Mechanismen der Wasserstoffpassivierung liefern. Dieser Abschnitt stellt zunächst den Aufbau der Messapparatur und den Ablauf des Experiments vor. Anschließend werden physikalische Modelle für die verschiedenen Mechanismen des Wasserstoff-Transports in den Schichten diskutiert.

2.3.1 Das Effusions-Experiment

Bei der thermischen Gaseffusion heizt man eine Probe im Vakuum auf und misst die austretenden gasförmigen Verbindungen in Abhängigkeit von der Ausheiztemperatur. Im amorphen hydrogenisierten Silizium (a-Si:H) spielt der Wasserstoff eine wichtige Rolle, indem er ungesättigte Si-Bindungen im Material und an Grenzflächen absättigt. Daher ist insbesondere das während des Effusionsexperiments aufgezeichnete Wasserstoff-Spektrum interessant. Das Massenspektrometer erlaubt prinzipiell die Untersuchung beliebiger austretender gasförmiger Verbindungen wie beispielsweise auch CH- oder OH-Verbindungen.

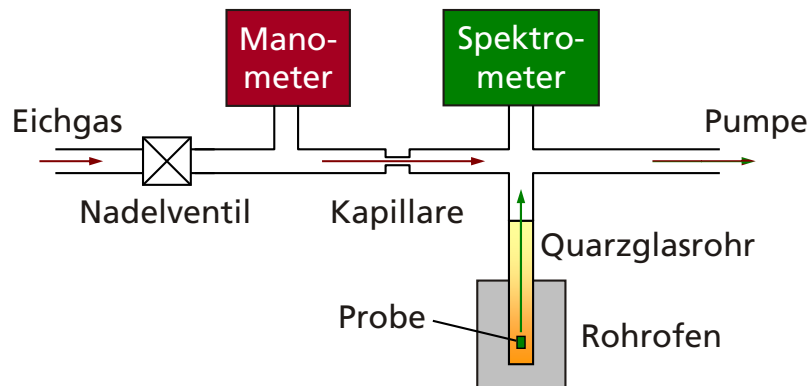


Bild 2.6: Schematische Darstellung des Effusions-Messaufbaus. Über ein Nadelventil strömt das Eichgas in den Bereich links vor der Kapillaren, wo der Partialdruck p von einem Gasreibungsmanometer erfasst wird. Durch die Kapillare strömt das Eichgas in den Probenbereich und dient dort der Kalibrierung der Messung. Die aus der Probe während des Ausheizens austretenden gasförmigen Verbindungen werden vom Massenspektrometer detektiert und von der Turbopumpe abgesaugt.

2.3.1.1 Aufbau der Messapparatur

Bild 2.6 zeigt schematisch den Aufbau der Messapparatur. Die Probe befindet sich in einem zylindrischen Quarzglasrohr, den ein das Rohr umgebender Ofen elektronisch geregelt aufheizt. Die Heizkurve ist so kalibriert, dass die Proben­temperatur linear mit einer variabel einstellbaren Heizrate $\beta = 5$ bis 40 K/min bis auf $T_{\text{max}} = 1050^\circ\text{C}$ ansteigt. Eine Turbomolekularpumpe evakuiert kontinuierlich den Probenraum und sorgt für einen Basisdruck $p \leq 10^{-7} \text{ mbar}$. Die aus der Probe austretenden gasförmigen Verbindungen werden anschließend massenselektiv detektiert.

Massenspektrometer Die verwendete Anlage arbeitet mit einem Quadrupol-Massenspektrometer. Darin emittiert ein Filament Elektronen, welche die zu detektierenden Gasmoleküle ionisieren. Die ionisierten Moleküle durchlaufen einen keramischen Hohlzylinder, der an den Innenflächen vier parallele Elektroden aufweist, wovon die jeweils gegenüberliegenden elektrisch leitend miteinander verbunden sind. Ein Hochfrequenz-generator versorgt die Elektrodenpaare mit einer Wechselspannung $u = u_0 + \hat{u} \sin(\omega t)$ der Kreisfrequenz ω , Amplitude $\hat{u}$ sowie einer überlagerten Trenns­pannung u_0 , deren Polarität sich für die beiden Elektrodenpaare unterscheidet. Die Größe der Trenns­pannung u_0 legt das Masse-Ladungs-Verhältnis m/q der Ionen fest, welche den Zylinder

passieren und auf den Faradaykäfig am anderen Ende der Anordnung gelangen können. Ein *Keithley 615* Elektrometer misst schließlich den Partialionenstrom I_{part} , woraus sich der Partialdruck

$$p_{\text{part}} = I_{\text{part}} / E \quad (2.43)$$

ergibt. Dabei ist E die gasspezifische Empfindlichkeit des Massenspektrometers. Die Turbopumpe weist im relevanten Druckbereich ein sehr konstantes, druckunabhängiges Saugvermögen auf. Darüber hinaus nimmt man an, dass der Gasfluss durch die Anlagengeometrie nicht wesentlich behindert wird und das Gas nicht nennenswert an inneren Oberflächen der Anlage adsorbiert [68]. Unter diesen Voraussetzungen ist der von der Probe ausgehende Gas-Effusionsfluss ϕ_E proportional zum ermittelten Partialdruck p_{part} und folglich auch proportional zum gemessenen Partialionenstrom I_{part} . Anstelle die beiden auftretenden Proportionalitätskonstanten separat zu ermitteln, lassen sie sich in einer neuen Größe A zusammenfassen und man erhält

$$\phi_E = A I_{\text{part}}. \quad (2.44)$$

2.3.1.2 Kalibrierung der Messung

Zur Bestimmung des Absolutwerts der gemessenen Spektren ist die Bestimmung des gasabhängigen Kalibrierfaktors A notwendig, der wiederum umgekehrt proportional zur Empfindlichkeit E des Massenspektrometers ist. Dazu wird ein konstanter Gasfluss ϕ_E^0 des zu messenden Gases (hier H_2) durch eine Kapillare in den Messraum eingelassen. Aus dem resultierenden Partialionenstrom I_{part} ergibt sich der Kalibrierfaktor $A = \phi_E^0 / I_{\text{part}}$. Der durch die Kapillare strömende Gasfluss

$$\phi_E^0 = y \Delta p \quad (2.45)$$

errechnet sich aus der Druckdifferenz $\Delta p = p_v - p_h$ der Drücke p_v vor und p_h hinter der Kapillare mit einer gasabhängigen Kapillarkonstanten y . Das Gasreibungsmanometer liefert den Druck p_v vor der Kapillaren, wobei $\Delta p \approx p_v \gg p_h$. Die Kapillarkonstante y errechnet sich aus der dynamischen Viskosität η und der Molekülmasse M des Gases sowie aus der Geometrie der Kapillaren. Damit ist die Eichung der Anlage auf das gewünschte Gas erreicht.

Optimierung des Spektrometers Zusätzlich findet während der Kalibrierung die Feinabstimmung der Trennspannung u_0 des Quadrupols statt. Dazu fährt die Software den Massenbereich um die gewünschte Masse durch und bestimmt das Signalmaximum.

Die entsprechende Trennungsspannung wird abgelegt und für die folgenden Messungen verwendet. Neben einem besseren Signal-Rausch-Verhältnis hat dies den Vorteil, dass kleine Schwankungen der Trennungsspannung nahe des meist flachen Signalmaximums zu einer geringeren Messungenauigkeit führen.

Zeitliche Variation der Empfindlichkeit Die Empfindlichkeit E des Quadrupols und damit der Kalibrierfaktor A ändern sich im Verlauf einiger Messungen. Dies liegt hauptsächlich an einer chemischen Änderung der Filamentoberfläche und an parasitären Kriechströmen aufgrund von Ablagerungen in der Messröhre. Um nicht vor jeder Einzelmessung den Kalibrierfaktor A erneut bestimmen zu müssen, strömt während der Messungen stets ein Eichgas, typischerweise He oder ein anderes Edelgas, durch die Kapillare ein. Für dieses Eichgas wird während jeder Messung der Eichgas-Kalibrierfaktor A' neu bestimmt. Bei der Eichung bestimmt man das Empfindlichkeitsverhältnis

$$A_{\text{rel}} = A/A' \quad (2.46)$$

zwischen Mess- (typ. H_2) und Eichgas (z.B. He). Unter der Annahme, dass sich Empfindlichkeitsänderungen des Quadrupols gleichermaßen auf die verschiedenen Massen auswirken ($A_{\text{rel}} = \text{const.}$), erhält man für jede Messung aus dem Eichgasfaktor A' einen genaueren Kalibrierfaktor A für das Messgas.

2.3.1.3 Auswertung der gemessenen Effusionsspektren

Die H-Effusionsmessung liefert nach der Kalibrierung den Effusionsfluss

$$\phi_E = R_E V = J_E F, \quad (2.47)$$

der mit der Probenfläche F oder dem Probenvolumen V in die Effusionsstromdichte $J_E [\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}]$ bzw. die Effusionsrate $R_E [\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}]$ umgerechnet werden kann. Insbesondere bei sehr dünnen Schichten sowie bei Schichtstapeln bietet sich die Darstellung des Flächenstroms J_E an, da hier eine genaue Bestimmung des Volumens schwierig bzw. nicht sinnvoll ist.

Wasserstoffgehalt der Schichten Die gemessene Effusionsrate $R_E(t)$ liefert unter Berücksichtigung der Heizrate r die Gesamtmenge

$$[\text{H}] = \int_{T=T_0}^{T_{\text{max}}} \frac{R_E(t)}{r} dT \quad (2.48)$$

des von der Probe freigesetzten Wasserstoffs. Unter der Voraussetzung, dass das Material während des Aufheizens sämtlichen Wasserstoff verloren hat, erhält man direkt die Ausgangskonzentration $N_H = [H]$ des Wasserstoffs in der Schicht. Diese Annahme trifft für den größten Teil der hier untersuchten a-Si:H Schichten zu. Für Schichten mit beispielsweise hohem Kohlenstoffgehalt verschiebt sich die Effusionskurve jedoch so weit zu höheren Temperaturen, dass diese Annahme nicht mehr gilt, und nur noch eine untere Abschätzung des Wasserstoffgehalts möglich ist.

2.3.2 Interpretation der Effusionsspektren

Aus der Analyse der Effusionsspektren lassen sich Rückschlüsse auf Materialeigenschaften der Schichten ziehen. Dabei hat unter anderem die Mikrostruktur der Schichten Einfluss auf die gemessenen Wasserstoff-Effusionsspektren. Material mit kompakter Mikrostruktur zeigt ein einziges Effusionsmaximum, das sich mit zunehmender Schichtdicke zu höheren Temperaturen hin verschiebt [68–71]. Diese Dickenabhängigkeit lässt sich durch einen Diffusionsprozess erklären, bei dem atomarer Wasserstoff thermisch aktiviert aus dem Material ausdiffundiert [72]. Häufig zeigen dünne Si-Schichten jedoch noch ein weiteres H-Effusionsmaximum, das unabhängig von der Schichtdicke ist und bei niedrigeren Temperaturen auftritt. Dieses Verhalten ist charakteristisch für ein Material mit einem Netzwerk zusammenhängender Leerstellen (*interconnected void network*). In diesem Fall desorbiert H von inneren Oberflächen durch gleichzeitiges Aufbrechen zweier Si–H-Bindungen [69,70]. Es bildet sich molekularer Wasserstoff (H_2), der das Material durch schnelle Diffusion durch das Netzwerk zusammenhängender Leerstellen oder durch Aufbrechen des Materials verlässt. Da hier die Desorption der begrenzende Prozess ist und der eigentliche Transport des molekularen Wasserstoffs zur Schichtoberfläche auf einer schnelleren Zeitskala stattfindet, beobachtet man bei dünnen Schichten für diesen Prozess keine Abhängigkeit von der Schichtdicke.

Materialveränderungen während des Ausheizens Während des Ausheizens auf Temperaturen bis über $T \geq 1000^\circ\text{C}$ verändert sich die Struktur der bei verhältnismäßig niedrigen Prozesstemperaturen abgeschiedenen Si-Schichten. Dies zeigt sich zum einen in einem substratabhängigen Auf- oder Abplatzen der Schichten [71]. Wichtig für die Interpretation von Spektren mit zwei Effusionsmaxima ist die Möglichkeit der Rekonstruktion leerstellenreichen Materials.

Bild 2.7 zeigt schematische, rein qualitative Darstellungen der Querschnitte zweier

Schichten mit verhältnismäßig niedrigen (oben) und hohen (unten) Dichten von Leerstellen. Während die Schicht mit der geringeren Leerstellendichte kein ausgeprägtes Netzwerk zusammenhängender Leerstellen besitzt, ist dies bei höherer Leerstellendichte der Fall. Während des Ausheizens verdichtet sich die leerstellenarme Schicht durch Rekonstruktion benachbarter Si-Bindungen, was zu einer Schrumpfung des Materials führt. Anschließend verbleibt nur eine relativ geringe Dichte isolierter Leerstellen (im Bild oben rechts).

Bei der leerstellenreichen Schicht findet keine weitgehende Rekonstruktion statt. Allerdings bricht das Netzwerk zusammenhängender Leerstellen zusammen und es entsteht eine relativ hohe Dichte isolierter Leerstellen (im Bild unten rechts). Der Rekonstruktionsprozess und der Zusammenbruch der Verbindungen zwischen der Leerstellen wird typischerweise in einem Temperaturbereich von $T = 400\text{ °C}$ bis 500 °C beobachtet [70]. Diese Verdichtung des Materials mit dem Zusammenbruch des Netzwerks zusammenhängender Leerstellen bedeutet, dass der noch verbleibende Restwasserstoff

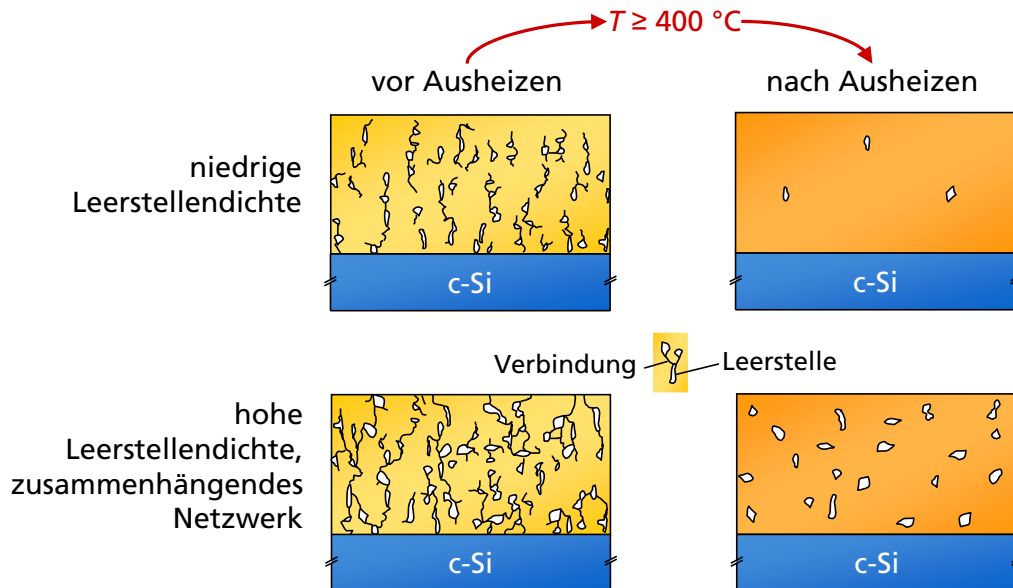


Bild 2.7: Querschnitt durch Schichten mit relativ niedriger (oben) und hoher (unten) Leerstellendichte. Während des Ausheizens im Effusionsexperiment rekonstruiert die leerstellenarme Schicht weitgehend (oben rechts), während bei der leerstellenreichen Schicht das Netzwerk verbundener Leerstellen zusammenbricht und isolierte Leerstellen entstehen (unten rechts).

nicht länger über den Desorptionsprozess mit anschließender schneller H_2 -Diffusion entweichen kann. Diese Tatsache erklärt das Vorhandensein eines zweiten Effusionsmaximums bei höheren Temperaturen, der nun der Diffusion von atomarem H aus kompaktem Material zugeschrieben wird. Ab Temperaturen um $T \simeq 750^\circ\text{C}$ beobachtet man schließlich eine Kristallisierung des amorphen Materials [73]. Dieser Effekt zeigt sich jedoch nur dann in den Effusionsspektren, wenn das Material bei diesen Temperaturen noch eine signifikante Menge an Wasserstoff besitzt, was für amorphes Silizium nicht der Fall ist.

2.3.2.1 Desorption an inneren Leerstellen

Wasserstoff an inneren Leerstellen des Materials desorbiert bei thermischer Anregung über einen Desorptionsprozess [71, 74]. Unter der Annahme, dass die Oberflächendesorption mit dem Aufbrechen benachbarter Si-H-Bindungen einhergeht, wobei sich die beiden freigesetzten H-Atome sofort zu einem H_2 -Molekül verbinden, erhält man die Energiebilanz

$$2E(\text{Si-H}) \approx E(\text{H-H}) + \Delta G \quad (2.49)$$

mit der freien Desorptionsenergie ΔG , die für undotiertes Material bei $\Delta G \approx 1,95\text{ eV}$ liegt [68]. Mit einer H-H-Bindungsenergie $E(\text{H-H}) \approx 4,5\text{ eV}$ erhält man eine Si-H-Bindungsenergie $E(\text{Si-H}) \approx 3,2\text{ eV}$ in guter Übereinstimmung mit Literaturdaten [71].

2.3.2.2 Diffusion von atomarem Wasserstoff

Während die Tatsache, dass Wasserstoff in amorphem Silizium über Fangstellen („Traps“) diffundiert, in der Literatur weitgehende Einigkeit herrscht, wird die Frage der diffundierenden Spezies und der Art der Fangstellen unterschiedlich interpretiert [71, 75–77]. Als plausibel erscheint das Modell von Carlson und Magee [78], demzufolge ungeladener atomarer Wasserstoff von Si- zu Si-Atom springt und dabei jeweils eine Si-H-Bindung eingeht. Aus Experimenten zur Eindiffusion von Deuterium (D) zeigte sich, dass D nur bis zu einer Konzentration eindringt, die der ursprünglich vorhandenen H-Konzentration entspricht [73, 79, 80]. Bei der Deuterium-Eindiffusion kann also H durch D ersetzt, nicht jedoch signifikant zusätzliches D eingebracht werden. Eine Betrachtung der Bindungslängen von Si-Si (0,235 nm) und Si-H (0,15 nm) zeigt, dass zwischen eine Si-Si-Bindung nicht ohne Weiteres zwei Si-H-Bindungen eingefügt werden können, zusätzliches H also keinen Platz findet. Der Diffusionsprozess beschränkt sich folglich im Wesentlichen auf diejenigen Si-Fangstellen, die bereits bei

der Herstellung der Schichten Platz für ein H-Atom boten. Der Transportprozess geht mit Aufbrechen einer Si–H-Bindung nach



einher, wobei eine offene Si-Bindung Si_{db} (dangling bond) und ein freies H-Atom entstehen. Gleichzeitig rekonstruieren zwei offene Si-Bindungen nach



Der Diffusionsprozess Für einen thermisch aktivierten Diffusionsprozess lautet der Diffusionskoeffizient

$$D = D_0 \exp \left(\frac{-E_D}{kT} \right) \quad (2.52)$$

mit einer Diffusionsenergie E_D und einem Diffusionsvorfaktor D_0 . Der Abschnitt 3.1.4 diskutiert den Zusammenhang zwischen E_D , D_0 und der Temperatur T_M des Effusionsmaximums [81]. In einem einfachen Modell entspricht die Diffusionsenergie der energetische Tiefe der Si-Fangstellen. Für die H-Diffusion in undotiertem a-Si:H wurden jedoch Diffusionsenergien in einem weiten Bereich von $E_D = 0,5$ bis $2,5$ eV gefunden mit zugehörigen Diffusionsvorfaktoren D_0 , die um bis zu 15 Größenordnungen variieren [71]. Da sich dieses Verhalten anhand des einfachen Modells nicht erklären lässt, wurde ein Bandmodell für die H-Diffusion vorgeschlagen. Dabei findet der Transport von H auf einem Transportniveau E_{tr} statt, in Analogie zum Leitungsbandmodell für Elektronen in Halbleitern [82]. Ähnlich der Boltzmann-Verteilung für Elektronen mit einer Fermienergie E_F ist die H-Konzentration

$$n_{\text{tr}} = N_{\text{H}} \exp \left(\frac{E_{\text{tr}} - \mu_{\text{H}}}{kT} \right) \quad (2.53)$$

am Transportpfad bei $E = E_{\text{tr}}$ vom energetischen Abstand zu einem chemischen Potential μ_{H} des Wasserstoffs abhängig. Die Diffusionsenergie $E_D = E_{\text{tr}} - \mu_{\text{H}}$ entspricht dieser Energiedifferenz. Betrachtet man die Energiebilanz der Reaktionsgleichungen, die das Aufbrechen einer Si–H-Bindung nach Gl. (2.50) und die gleichzeitige Rekonstruktion von Si–Si nach Gl. (2.51) beschreiben, dann erhält man als Energiedifferenz

$$E_{\text{tr}} - \mu_{\text{H}} = E_{\text{tr}} - E(\text{Si-H}) + E(\text{Si-Si})/2. \quad (2.54)$$

Der Abstand des chemischen Potentials μ_{H} vom Transportniveau E_{tr} wird demnach von den Si–H- und Si–Si-Bindungsenergien bestimmt. Je höher die Si–H-Bindungsenergie,

desto mehr Energie ist nötig, um die Bindung aufzubrechen, und umso größer ist der Abstand $E_{\text{tr}} - \mu_{\text{H}}$. Auf der anderen Seite reduziert die bei der Si-Si-Rekonstruktion freigesetzte Energie $E(\text{Si-Si})$ den Abstand $E_{\text{tr}} - \mu_{\text{H}}$ und erhöht damit die Diffusion. Da jeweils zwei aufgebrochene Si-H-Bindungen für einen Rekonstruktionsprozess notwendig sind, geht diese Energie nur mit dem Faktor $1/2$ in die Energiebilanz ein. Aus Gl. (2.54) folgt, dass das chemische Potential

$$\mu_{\text{H}} = E(\text{Si-H}) - E(\text{Si-Si})/2 \quad (2.55)$$

des Wasserstoffs alleine durch die Differenz der Si-H- und Si-Si-Bindungsenergien gegeben ist [71,73].

Einfluss der Dotierung auf die Diffusion Die Dotierung von a-Si:H hat Einfluss auf die Diffusion von atomarem Wasserstoff im Material. Insbesondere p-Typ-Material zeigt eine im Vergleich zu undotiertem Material stark erhöhte Diffusion [61,83]. Diese Tatsache wird auf einen Einfluss des Fermi-niveaus E_{F} zurückgeführt und lässt sich mit dem im vorigen Abschnitt vorgestellten Modell des Wasserstofftransports erklären. Dabei hat die Lage des Fermi-niveaus E_{F} Einfluss auf die Energie $E(\text{Si-H})$, die zum Aufbrechen einer Si-H-Bindung notwendig ist. Nach Gl. (2.50) entsteht beim Aufbrechen der Si-H-Bindung eine offene Si-Bindung Si_{db}^0 , die sich energetisch nahe der Mitte der Bandlücke befindet und zunächst neutral (0) ist. Liegt das Fermi-niveau E_{F} im p-Typ-Material nahe an der Valenzbandkante E_{V} , dann führt das zu einem positiv geladenen dangling bond Si_{db}^+ . Bei diesem Übergang wird ein Energiebetrag freigesetzt, der der Energiedifferenz zwischen Si_{db}^+ und E_{F} entspricht und der die Diffusionsenergie E_{D} verringert.

Kapitel 3

Wasserstoff-Effusion an Passivierstrukturen

Dieses Kapitel leitet zunächst eine mathematische Beschreibung der Ausdiffusion von atomarem H aus einer dünnen Schicht während des Effusionsexperiments her. Dieser Formalismus erlaubt die Berechnung der H-Effusionsspektren und dadurch Parameteranpassung an experimentelle Ergebnisse, die im Anschluss vorgestellt werden. Die Experimente konzentrieren sich auf dünne Si-Schichten zur Passivierung und Kontaktierung von Heterostruktur-Solarzellen. Variationen des Sauerstoff- und Borgehalts der Schichten zeigen sich in Verschiebungen der charakteristischen Effusionsmaxima. Aus deren Lage lassen sich Rückschlüsse auf die Bindung von H in den Schichten sowie auf die Schicht-Mikrostruktur ziehen. Abschließend zeigen Messungen an Schichtstapeln einen Einfluss des Ferminiveaus dotierter Schichten auf undotierte Passivierschichten.

3.1 Berechnung der Ausdiffusion von Wasserstoff

Dieser Abschnitt leitet die Beschreibung der Ausdiffusion von atomarem H aus einer dünnen Schicht während des Ausheizprozesses im Effusionsexperiment her. Wegen ihrer geringen Dicke d können die Schichten in guter Näherung als lateral unendlich ausgedehnt betrachtet werden und der Diffusionsprozess muss lediglich in einer Dimension betrachtet werden. Die Lösung der Diffusionsgleichung erfolgt zunächst für konstante Diffusionskoeffizienten. Anschließend werden die Lösungen auf einen thermisch aktivierten Diffusionskoeffizienten $D(T)$ erweitert, was auf die Berechnung der H-Effusionsspektren führt.

Die Diffusionsgleichung Im zeitlich stationären Fall bewirkt die Diffusion von Teilchen einen Teilchenstrom

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (3.1)$$

längs eines Konzentrationsgradienten dc/dx . Lässt man weder Teilchenerzeugung noch -vernichtung zu, dann muss die zeitliche Änderung der Konzentration gleich der räumlichen Änderung des Teilchenstroms sein. Diese Bedingung drückt die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{dc}{dt} = -\frac{dJ}{dx} \quad (3.2)$$

für den eindimensionalen Fall aus. Setzt man Gl. (3.2) in Gl. (3.1) ein, dann erhält man die Diffusionsgleichung

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2} \quad (3.3)$$

für den instationären, eindimensionalen Fall, die den Zusammenhang von zeitlicher und örtlicher Änderung der Konzentration $c = c(x,t)$ beschreibt.

3.1.1 Lösungen für konstante Diffusionskoeffizienten

Physikalisch sinnvolle Lösungen für $c(x,t)$ bedingen die Vorgabe geeigneter Anfangswerte (für $t = 0$) und Randwerte ($\forall t$). Dabei stellt sich das Problem, dass der Diffusionskoeffizient D in einem einfachen Modell nur innerhalb der Schicht gegeben ist; für den Raum außerhalb der Schicht ist D zunächst nicht definiert. Geht man jedoch vereinfachend davon aus, dass jedes H-Atom von der Schichtoberfläche instantan desorbiert und abgesaugt wird, dann muss die H-Konzentration $c(x,t)$ außerhalb und am Rand der Schicht stets gleich null sein, und damit gilt

$$c(x,t) = 0 \text{ für } x = \{0,d\} \quad (3.4)$$

an den Rändern $x = \{0,d\}$ der Schicht.

Produktansatz Eine Möglichkeit zur Lösungsfindung verwendet den Ansatz, dass sich die Konzentration

$$c(x,t) = a(t)u(x) \quad (3.5)$$

als Produkt zweier jeweils nur zeit- und ortsabhängiger Funktionen $a(t)$ und $u(x)$ ausdrücken lässt [84]. Dieser Ansatz beschränkt zwar die Menge der Lösungen auf solche dieser Form; jedoch schließt diese Beschränkung nicht prinzipiell die Möglichkeit

aus, eine mathematisch korrekte und physikalische Lösung zu finden. Durch Einsetzen dieses Lösungsansatzes nach Gl. (3.5) in die Diffusionsgleichung (3.3) ergibt sich

$$u \frac{da}{dt} = Da \frac{d^2u}{dx^2}. \quad (3.6)$$

Für diese Gleichung existieren allgemeine Lösungen der Form

$$a(t) = e^{-k^2Dt} \quad (3.7)$$

und

$$u(x) = A \sin kx + B \cos kx, \quad (3.8)$$

und es folgt

$$c(x,t) = (A \sin kx + B \cos kx) e^{-k^2Dt} \quad (3.9)$$

als allgemeine Lösung der Differentialgleichung. Die auftretenden Koeffizienten A , B und k müssen nun mit Hilfe geeignet gewählter Anfangs- und Randwerte bestimmt werden. Wegen der Linearität von Gl. (3.3) lassen sich beliebige Lösungen der Form (3.9) überlagern und als Summe

$$c(x,t) = \sum_{n=1}^{\infty} (A_n \sin k_n x + B_n \cos k_n x) e^{-k_n^2 Dt} \quad (3.10)$$

ausdrücken. Man erkennt, dass es sich dabei (bis auf den Exponentialterm) um die allgemeine Form der Fourierreihenentwicklung einer periodischen Funktion handelt.

Geeignete Randwerte Zur Wahl der benötigten Randwerte sei zunächst der symmetrischen Fall eines freistehenden dünnen Films im Vakuum betrachtet. Die Wasserstoffkonzentration c außerhalb der Schicht sei, wie weiter oben bereits eingeführt, stets $c = 0$. Die Randwerte sind damit

$$c(0,t) = c(d,t) = 0. \quad (3.11)$$

Im Weiteren erfolgt die Bestimmung der für Gl. (3.10) benötigten Koeffizienten A_n , B_n und k_n .

Reihenentwicklung für den symmetrischen Fall Allgemein lautet die Fourierreihenentwicklung einer auf $\hat{x}$ periodischen Funktion

$$u(x) = A_0 + \sum_{n=1}^{\infty} (A_n \sin k_n x + B_n \cos k_n x) \quad (3.12)$$

mit $k_n = 2\pi n / \hat{x}$ und den Koeffizienten

$$A_0 = \frac{1}{\hat{x}} \int_0^{\hat{x}} u(x) dx, \quad (3.13)$$

$$A_n = \frac{2}{\hat{x}} \int_0^{\hat{x}} u(x) \sin k_n x dx \quad (3.14)$$

und

$$B_n = \frac{2}{\hat{x}} \int_0^{\hat{x}} u(x) \cos k_n x dx. \quad (3.15)$$

Gesucht ist eine Funktion $u(x)$, deren Entwicklung eingesetzt in Gl. (3.9) die Randwerte aus Gl. (3.11) erfüllt. Diese Bedingungen erfüllt die periodische Rechteckfunktion

$$u(x) = \begin{cases} c_0 & \text{für } x \in (2zd \dots (2z+1)d) \\ 0 & \text{für } x = zd \\ -c_0 & \text{für } x \in ((2z+1)d \dots 2zd), \quad z \in \mathbb{Z} \end{cases} \quad (3.16)$$

der Amplitude c_0 und Periode $\hat{x} = 2d$. Da es sich bei $u(x)$ um eine ungerade Funktion mit Nulldurchgang bei $x = 0$ handelt, werden die Koeffizienten $B_n = 0$, und wegen der Mittelwertfreiheit ist zudem $A_0 = 0$. Damit erhält man die Koeffizienten

$$A_n = \frac{c_0}{d} \left[\int_0^d \sin(k_n x) dx - \int_d^{2d} \sin(k_n x) dx \right] \quad (3.17)$$

$$= \frac{c_0}{n\pi} [2 \cos(n\pi) - \cos(2n\pi) - 1], \quad (3.18)$$

die für gerade n verschwinden. Die Ersetzung $n \rightarrow (2n+1)$ erfolgt ohne Beschränkung der Allgemeinheit und liefert

$$A_n = \frac{4c_0}{(2n+1)\pi} \quad (3.19)$$

sowie

$$k_n = (2n+1)\pi/d. \quad (3.20)$$

Man erhält für die Reihenentwicklung der Rechteckfunktion

$$u(x) = \sum_{n=0}^{\infty} A_n \sin(k_n x) = \frac{4c_0}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \sin(2n+1)\pi x/d, \quad (3.21)$$

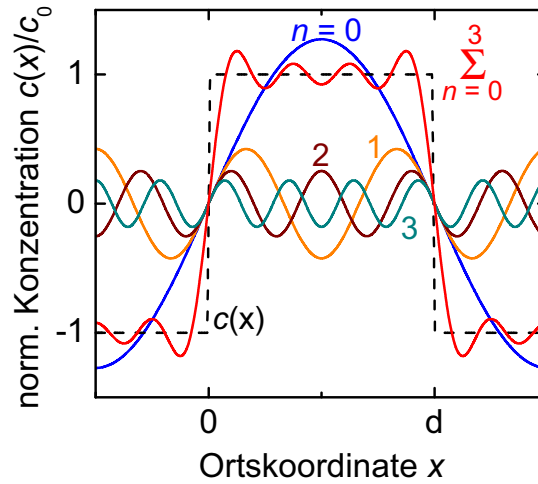


Bild 3.1: Die ersten Glieder für $n = 0$ bis 3 sowie die Summe (Σ) dieser Glieder der Reihenentwicklung einer gestrichelt dargestellten Rechteckfunktion $c(x)$.

wobei die Summation wegen der Substitution $n \rightarrow (2n + 1)$ jetzt bei 0 statt 1 beginnt. Bild 3.1 stellt die ersten Glieder der Reihenentwicklung für $n = 0$ bis 3 dar, die Summe Σ dieser Glieder sowie die Ausgangs-Rechteckfunktion $c(x)$. Man erkennt, dass sämtliche Glieder der Entwicklung wie gefordert Nullstellen bei $x = \{0, d\}$ besitzen, und dass sich die Summe dem rechteckigen Verlauf annähert. Die mit Hilfe der Fourierreihenentwicklung gefundenen Koeffizienten A_n und k_n aus Gln. (3.19) und (3.20) sowie $B_n = 0$ ergeben eingesetzt in die Lösung $c(x, t)$ aus Gl. (3.10) den Ausdruck

$$c_{\text{sym}}(x, t) = \frac{4c_0}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{e^{-((2n+1)\pi/d)^2 Dt}}{2n+1} \sin(2n+1)\pi x/d \quad (3.22)$$

als Lösung für das Diffusionsproblem aus einer freistehenden Schicht. Dabei hat die Schicht die Dicke d , eine homogene Ausgangskonzentration c_0 , einen festen Diffusionskoeffizienten D , und die Randkonzentration $c = 0$.

Asymmetrischer Fall Im Effusionsexperiment sind die dünnen Schichten auf ein Substrat aufgebracht, wobei es sich meistens um kristallines Silizium handelt. Im Allgemeinen besitzt das Substrat einen sehr geringen Diffusionskoeffizienten für Wasserstoff. Wenn die Grenzfläche zwischen Film und Substrat bei $x = 0$ außerdem dicht ist, d.h.

kein Transportpfad entlang der Oberfläche auftritt, dann ist die Annahme einer symmetrischen Diffusion aus der Schicht nicht mehr zulässig. In diesem Fall fließt kein Teilchenstrom über die Grenzfläche, es ist also

$$dc/dx|_{x=0} = 0. \quad (3.23)$$

Weiterhin gilt

$$c(x = d, t) = 0 \quad (3.24)$$

an der Grenzfläche zum Vakuum. Analog zum symmetrischen Fall im vorhergehenden Abschnitt lassen sich Koeffizienten A_n , B_n und k_n finden, wobei in diesem Fall die Rechteckfunktion

$$u(x) = \begin{cases} c_0 & \text{für } x/d \in](4z-1)...(4z+1)[\\ 0 & \text{für } x/d = z \\ -c_0 & \text{für } x/d \in](4z+1)...(4z+3)[, \end{cases} \quad z \in \mathbb{Z} \quad (3.25)$$

angesetzt wird. Da es sich bei diesem Ansatz um eine gerade Funktion handelt, müssen für die Fourierreihenentwicklung nach Gl. (3.12) nur die Kosinusterme mit den Koeffizienten B_n berücksichtigt werden. Da die Ableitung des Kosinus für $x = 0$ null wird, erfüllen die Glieder bei geeigneter Wahl der Periodizität $\hat{x} = 4d$ die vorgegebenen Randwerte. Man erhält die Koeffizienten

$$B_n = \frac{c_0}{2d} \left[\int_{-d}^d \cos(k_n x) dx - \int_d^{3d} \cos(k_n x) dx \right] = \frac{c_0}{n\pi} [3 \sin(\pi n/2) - \sin(3\pi n/2)]. \quad (3.26)$$

Da wiederum nur Terme für ungerade n vorkommen, erhält man

$$B_n = \frac{4c_0(-1)^n}{(2n+1)\pi} \quad (3.27)$$

und

$$k_n = \frac{(2n+1)\pi}{2d}. \quad (3.28)$$

Die Reihenentwicklung der Rechteckfunktion lautet damit

$$u(x) = \frac{4c_0}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \cos \frac{(2n+1)\pi x}{2d} \quad (3.29)$$

und schließlich ist die Lösung der Diffusionsgleichung für den asymmetrischen Fall

$$c_{\text{asym}}(x, t) = \frac{4c_0}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n e^{-((2n+1)\pi/(2d))^2 Dt}}{2n+1} \cos \left(\frac{(2n+1)\pi x}{2d} \right). \quad (3.30)$$

3.1.2 Erweiterung auf thermisch aktivierte Diffusionskoeffizienten

Den bisher gefundenen Lösungen c_{sym} aus Gl. (3.22) und c_{asym} aus Gl. (3.30) für die beiden oben diskutierten Fälle liegen konstante Diffusionskoeffizienten D innerhalb der dünnen Schicht zugrunde. Physikalisch lässt sich die Diffusion von atomarem Wasserstoff in kompakten amorphen Schichten jedoch mit einem thermisch aktivierten Diffusionskoeffizienten

$$D(T) = D_0 \exp\left(\frac{-E_D}{kT}\right) \quad (3.31)$$

mit Diffusionsvorfaktor D_0 und Diffusionsenergie E_D beschreiben. Dabei ist T die absolute Temperatur und k der Boltzmannkoeffizient. Im Effusionsexperiment nimmt die Proben temperatur

$$T(t) = T_0 + \beta t \quad (3.32)$$

von einer Starttemperatur T_0 ausgehend zeitlich linear mit der Heizrate β zu. Damit wird der Diffusionskoeffizient

$$D(t) = D_0 \exp\left[\frac{-E_D}{k(T_0 + \beta t)}\right] \quad (3.33)$$

zeitabhängig. Um diese Zeitabhängigkeit zu berücksichtigen, führt man die Substitution

$$\theta = \int_0^t D(t') dt' \quad (3.34)$$

oder

$$d\theta = D(t) dt \quad (3.35)$$

durch [81,84]. Die Gleichungen für die Konzentration lauten damit

$$c_{\text{sym}}(x, \theta) = \frac{4c_0}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{e^{-((2n+1)\pi/d)^2 \theta}}{2n+1} \sin(2n+1)\pi x/d \quad (3.36)$$

$$c_{\text{asym}}(x, \theta) = \frac{4c_0}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n e^{-((2n+1)\pi/(2d))^2 \theta}}{2n+1} \cos\left(\frac{(2n+1)\pi x}{2d}\right). \quad (3.37)$$

3.1.3 Berechnung der Effusionsspektren

Ziel der mathematischen Beschreibung der Wasserstoffdiffusion ist die Modellierung der im Experiment aufgezeichneten Effusionsspektren und die Bestimmung von Effusionsenergie E_D und Diffusionsvorfaktor D_0 durch Parameteranpassung. Für eine Schicht der Fläche A und Dicke d ist die Effusionsrate

$$R_E(t) = -\frac{1}{Ad} \frac{d}{dt} N_H(t) \quad (3.38)$$

gleich der negativen Ableitung des Gesamtwasserstoffgehalts

$$N_H(t) = A \int_{x=0}^d c(x,t) dx \quad (3.39)$$

nach der Zeit, normiert auf das Schichtvolumen Ad (vgl. Gl. (2.48)). Für die symmetrische Diffusion aus einem freistehenden Film nach Gl. (3.36) mit der Substitution aus Gl. (3.34) erhält man den Wasserstoffgehalt

$$N_H(t) = A \int_{x=0}^d \left[\frac{4c_0}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{e^{-((2n+1)\pi/d)^2\theta(t)}}{2n+1} \sin(2n+1)\pi x/d \right] dx \quad (3.40)$$

$$= A \frac{8dc_0}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{e^{-((2n+1)\pi/d)^2\theta(t)}}{(2n+1)^2}. \quad (3.41)$$

Unter Berücksichtigung der Differentiation nach θ und der Definition aus Gl. (3.35) erhält man die Effusionsrate

$$R_E(t) = -\frac{1}{Ad} \frac{d}{dt} N_H(\theta(t)) = -\frac{1}{Ad} \frac{d}{d\theta} \frac{d}{d\theta} \frac{d\theta}{dt} N(\theta(t)). \quad (3.42)$$

Die Auswertung der darin auftretenden Differentiation des Wasserstoffgehalts $N_H(\theta)$ aus Gl. (3.41) nach θ ergibt

$$\frac{dN_H(\theta)}{d\theta} = \frac{8Adc_0}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \frac{d}{d\theta} e^{-((2n+1)\pi/d)^2\theta} \quad (3.43)$$

$$= -\frac{8Ac_0}{d} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-((2n+1)\pi/d)^2\theta}. \quad (3.44)$$

Durch Einsetzen in Gl. (3.42) erhält man folglich die Effusionsrate

$$R_E(\theta) = \frac{d\theta}{dt} \frac{8c_0}{d^2} \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-((2n+1)\pi/d)^2\theta) \quad (3.45)$$

in Abhängigkeit von θ , wobei sich die Probenfläche A herausgekürzt hat.

Substitution zur Lösung der Effusionsgleichung Setzt man das Integral aus der Definition von θ nach Gl. (3.34) in Gl. (3.45) ein, dann lässt sich R_E nicht ohne Weiteres lösen. Mit der Ersetzung

$$\gamma(t) := (k(T_0 + \beta t))^{-1} \quad (3.46)$$

vereinfacht sich der temperatur- bzw. zeitabhängige Diffusionskoeffizient $D(T(t))$ aus Gl. (3.33) zu

$$D(\gamma) = D_0 e^{-\gamma E_D}. \quad (3.47)$$

Die Ableitung von $\gamma(t)$ nach der Zeit lautet

$$\frac{d\gamma}{dt} = -\beta k \gamma^2 \quad (3.48)$$

und mit dem Zusammenhang zwischen D und $d\theta$ aus Gl. (3.35) lautet der Diffusionskoeffizient

$$D(\gamma) = \frac{d\theta}{d\gamma} \frac{d\gamma}{dt} = D_0 e^{-\gamma E_D}. \quad (3.49)$$

Mit der Ableitung $d\gamma/dt$ aus Gl. (3.48) erhält man sofort

$$\frac{d\theta}{d\gamma} = -\frac{D_0}{\beta k \gamma^2} e^{-\gamma E_D}, \quad (3.50)$$

und durch Integration über γ mit der unteren Integrationsgrenze $\gamma_0 = \gamma(t=0) = (kT_0)^{-1}$ erhält man

$$\theta(\gamma) = -\frac{D_0}{\beta k} \int_{\gamma_0}^{\gamma} \frac{e^{-\gamma' E_D}}{\gamma'^2} d\gamma'. \quad (3.51)$$

Für das Integral in Gl. (3.51) lässt sich keine geschlossene Form angeben. Man verwendet daher die Definition der Integraleponentialfunktion

$$\text{Ei}(x) := \int_{-\infty}^x \frac{e^{x'}}{x'} dx', \quad (3.52)$$

wobei die Definition einer „erweiterten Integraleponentialfunktion“

$$\widehat{\text{Ei}}(\gamma, E_D) := E_D \text{Ei}(E_D \gamma) - \frac{e^{-E_D \gamma}}{\gamma} \quad (3.53)$$

die Integrallösung vereinfacht und man schließlich

$$\int_{\gamma_0}^{\gamma} \frac{e^{-\gamma' E_D}}{\gamma'^2} d\gamma' = \widehat{\text{Ei}}(\gamma, E_D) - \widehat{\text{Ei}}(\gamma_0, E_D) \quad (3.54)$$

als Lösung des Integrals über γ in Gl. (3.51) erhält. Eingesetzt erhält man

$$\theta(\gamma) = -\frac{D_0}{\beta k} \left[\widehat{\text{Ei}}(\gamma, E_D) - \widehat{\text{Ei}}(\gamma_0, E_D) \right] \quad (3.55)$$

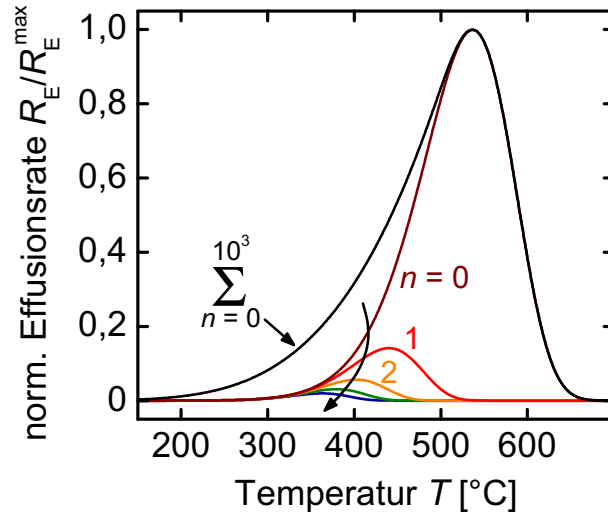


Bild 3.2: Die ersten Glieder ($n = 0$ bis 4) der Effusionsraten-Reihenentwicklung R_E nach Gl. (3.57) sowie die Summe (Σ) der Glieder $n = 0$ bis 1000 zeigt, dass die Temperatur T_M des Effusionsmaximums durch die Terme höherer Ordnung unverändert bleibt, der Anstieg des Spektrums jedoch flacher wird.

in Abhängigkeit von $\gamma(t)$ nach der Definition in Gl. (3.46). Dabei lässt sich $\gamma(t)$ für jeden Zeitpunkt t einfach berechnen. Für die Effusionsrate R_E nach Gl. (3.45) erhält man mit den Gln. (3.49) und (3.55)

$$R_E(\gamma(t)) = D(\gamma) \frac{8c_0}{d^2} \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left[-((2n+1)\pi/d)^2 \theta(\gamma) \right] \quad (3.56)$$

$$= D_0 \frac{8c_0}{d^2} \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left[\frac{D_0}{\beta k} \left[\hat{\text{Ei}}(\gamma, E_D) - \hat{\text{Ei}}(\gamma_0, E_D) \right] ((2n+1)\pi/d)^2 - \gamma E_D \right]. \quad (3.57)$$

Diskussion der Lösung für die Effusionsrate Gleichung (3.57) liefert eine übersichtliche Darstellung der Effusionsrate R_E in Abhängigkeit von den physikalischen Parametern Schichtdicke d , Heizrate β , Ausgangskonzentration c_0 sowie Diffusionsenergie E_D und -vorfaktor D_0 . Die Werte für Hilfsgröße $\gamma(t)$ lassen sich leicht für jeden Zeitpunkt nach Gl. (3.46) berechnen und es ist $\gamma_0 = \gamma(t=0)$. Die Umrechnung auf eine Temperaturachse T erfolgt mit der Heizrate β und Gl. (3.32).

Bild 3.2 zeigt beispielhaft die Reihenentwicklung der Effusionsrate R_E nach Gl. (3.57). Als typische Parameter wurden gewählt: Schichtdicke $d = 1 \mu\text{m}$, Diffusionsenergie $E_D = 1 \text{ eV}$, Diffusionsvorfaktor $D_0 = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ und eine Heizrate $\beta = 20 \text{ K/min} = 1/3 \text{ K/s}$. Das Bild zeigt die ersten Glieder der Reihenentwicklung für $n = 0$ bis 4 sowie die Summe (Σ) der Entwicklung für $n = 0$ bis 1000 über der Temperatur T . Sämtliche Kurven sind auf das Maximum $R_E(T_M)$ der Reihenentwicklung bei der Temperatur T_M der maximalen Effusionsrate normiert. Man erkennt, dass die Glieder für $n > 0$ zu einem flacheren Anstieg des Effusionsspektrums bei niedrigen Temperaturen führen. Dies lässt sich dadurch erklären, dass die höherfrequenten Terme der Reihenentwicklung des Konzentrationsverlaufs $c(x,t)$ aus Gl. (3.36) umso schneller verschwinden je höher ihre Ordnung. Anschaulich bedeutet dies, dass sich die Schicht von den Rändern her entleert, und sich der anfänglich rechteckige Konzentrationsverlauf einem kosinusförmigen Verlauf annähert, der dem 0. Term der Reihenentwicklung entspricht. Dies erklärt zumindest anschaulich auch, warum sich die Temperatur T_M der maximalen Effusion durch Hinzunahme der Terme höherer Ordnung nicht wesentlich verschiebt. Aus dieser Beobachtung folgt, dass eine nähere Betrachtung der Position von T_M in Abhängigkeit von den Parametern alleine aus dem Glied für $n = 0$ der Reihenentwicklung erfolgen kann. Diese Betrachtung erfolgt im nächsten Abschnitt.

3.1.4 Lage des Effusionsmaximums

Die Effusionsrate R_E erreicht ihren Maximalwert bei der Temperatur T_M . Da die Ermittlung der Lage von T_M aus gemessenen Effusionsspektren leicht und unkompliziert möglich ist, liegt es nahe, die Einflüsse der physikalischen Parameter auf T_M näher zu untersuchen. Die folgende Herleitung orientiert sich an der Veröffentlichung von Beyer [81]. Wie bereits in der Diskussion zu Bild 3.2 bemerkt, haben die Terme höherer Ordnung aus der Reihenentwicklung nach Gl. (3.57) keinen merklichen Einfluss auf T_M . Zur weiteren Rechnung ist die Substitution mit γ nicht notwendig; es sei daher die Effusionsrate

$$R_E(t) = D(t) \frac{8c_0}{d^2} \exp(-(\pi/d)^2 \theta(t)) \quad (3.58)$$

aus Gl. (3.45) betrachtet für $n = 0$ in Abhängigkeit von $\theta(t)$ mit dem Diffusionskoeffizienten $D(t)$ nach Gl. (3.35). Im Maximum bei $T = T_M$ ist die Ableitung

$$\left. \frac{dR_E}{dt} \right|_{T=T_M} = 0 \quad (3.59)$$

und damit ist auch die Ableitung des Logarithmus

$$\left. \frac{d \ln(R_E)}{dt} \right|_{T=T_M} - \frac{1}{R_E} \left. \frac{dR_E}{dt} \right|_{T=T_M} = 0. \quad (3.60)$$

Der Logarithmus der Effusionsrate R_E lässt sich darstellen als

$$\ln(R_E(t)) = \ln\left(\frac{8c_0}{d^2}\right) + \ln(D(t)) - (\pi/d)^2 \theta(t), \quad (3.61)$$

und unter Berücksichtigung von Gl. (3.35) lautet die Ableitung

$$\frac{d \ln(R_E)}{dt} = \frac{d \ln(D)}{dt} - \frac{d\theta}{dt} (\pi/d)^2 \quad (3.62)$$

$$= \frac{d \ln(D)}{dt} - D(t) (\pi/d)^2. \quad (3.63)$$

Der Logarithmus des Diffusionskoeffizienten aus Gl. (3.33),

$$\ln(D) = \ln(D_0) - \frac{E_D}{k(T_0 + \beta t)}, \quad (3.64)$$

eingesetzt in Gl. (3.63) ergibt zusammen mit der Bedingung aus Gl. (3.60) den Ausdruck

$$\frac{\beta E_D}{k(T_0 + \beta t)^2} - D(\pi/d)^2 = 0. \quad (3.65)$$

Daraus erhält man mit $\beta = (T_M - T_0)/t$ aus Gl. (3.32) und für $T = T_M$ den Zusammenhang

$$\frac{\beta E_D}{k T_M^2} = D(t) \frac{\pi^2}{d^2} \quad (3.66)$$

zwischen Diffusionsvorfaktor D_0 , -energie E_D und Temperatur T_M maximaler Effusion erhält. Erneutes Logarithmieren und Einsetzen von $D(t)$ ergibt schließlich

$$\ln\left(\frac{d^2}{\pi^2} \frac{\beta}{k T_M^2}\right) = \ln\left(\frac{D_0}{E_D}\right) - \frac{E_D}{k T_M}. \quad (3.67)$$

Für eine experimentell bestimmte Peaktemperatur T_M existiert eine beliebige Menge an Wertepaaren von E_D und D_0 , die Gl. (3.67) erfüllen. Die Bestimmung von E_D und D_0 ist aus Messungen von T_M in Abhängigkeit von entweder der Schichtdicke d oder der Heizrate β möglich. Gleichung (3.67) lässt sich leicht nach dem Diffusionsvorfaktor

$$D_0(E_D, T_M) = \frac{\beta E_D d^2}{\pi^2 k T_M^2} \exp\left(\frac{E_D}{k T_M}\right) \quad (3.68)$$

auflösen. Eine geschlossene Darstellung der Umformung nach E_D oder T_M gelingt nur mit Hilfe der Lambert'schen W-Funktion W_L , die die Gleichung

$$z = W_L(z)e^{W_L(z)} \quad (3.69)$$

löst. Damit lautet die Diffusionsenergie

$$E_D(D_0, T_M) = kT_M W_L \left(\frac{T_M D_0 \pi^2}{\beta d^2} \right) \quad (3.70)$$

und die Temperatur

$$T_M(E_D, D_0) = \frac{E_D}{2k W_L \left(\pm \frac{\pi}{2d} \sqrt{\frac{E_D D_0}{\beta k}} \right)} \quad (3.71)$$

bei der die Effusionsrate R_E ihr Maximum besitzt.

3.1.5 Form der Effusionskurven

Alleine aus der leicht bestimmbaren Lage des Effusionsmaximums bei $T = T_M$ lassen sich nach Gl. (3.67) lediglich Wertepaare $\{E_D, D_0\}$ von Diffusionsenergie E_D und -vorfaktor D_0 finden. Bild 3.3a stellt den Zusammenhang zwischen dem *reduzierten* Diffusionsvorfaktor $D_0/(d^2\beta)$ nach Gl. (3.68) und der Diffusionsenergie E_D für ausgewählte Werte der maximalen Peaktemperatur T_M dar. Die Normierung des Vorfaktors eliminiert dabei die frei wählbaren Parameter Schichtdicke d und Heizrate β und führt daher zu einer allgemeingültigen Darstellung. Es dominiert der Exponentialterm in D_0 aus Gl. (3.68) für ausreichend große Diffusionsenergien E_D , was zu dem näherungsweise linearen Verlauf von $\ln(D_0)$ über E_D führt. Für sehr kleine E_D knicken die Kurven wegen $D_0(E_D = 0) = 0$ in der logarithmischen Darstellung nach unten ab.

Bild 3.3b zeigt die nach Gl. (3.57) berechneten Effusionsraten $R_E(T)$ über der Temperatur für die in Bild 3.3a markierten Wertepaare $\{E_D, D_0\}$, die jeweils in einer Peaktemperatur $T_M = 800$ K resultieren. Während die Reihenentwicklung nur das 0. Glied berücksichtigt, wurde für die Skalierung von R_E eine Schichtdicke $d = 1 \mu\text{m}$, eine Heizrate $\beta = 1/3 \text{ K/s}$ sowie eine Ausgangskonzentration $c_0 = 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ angenommen. Der Kurvenverlauf ist jedoch invariant gegenüber diesen Parametern und wird alleine durch die Wahl der $\{E_D, D_0\}$ -Werte beeinflusst. Eine hohe Diffusionsenergie (hier $E_D = 1,5 \text{ eV}$) führt zu einem steileren und schmaleren Verlauf der Effusionsrate R_E , während eine kleine Diffusionsenergie (hier $E_D = 0,5 \text{ eV}$) mit einhergehendem, relativ großem Diffusionsvorfaktor D_0 zu einem breiten und flacheren Verlauf der Effusion führt.

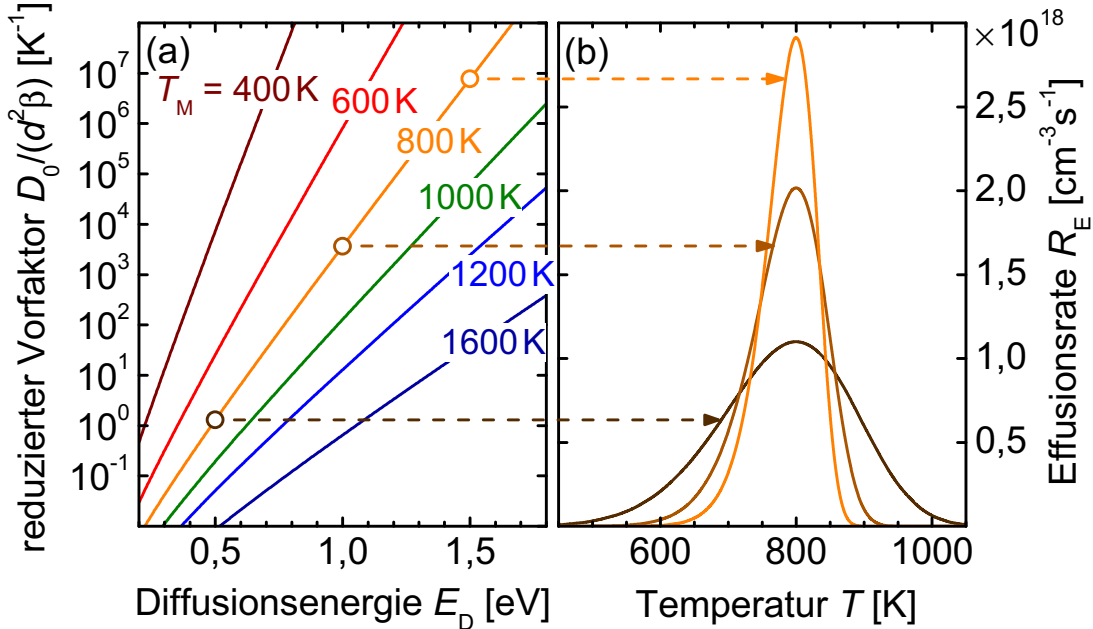


Bild 3.3: (a) Für ein gegebenes Effusionsmaximum bei einer Temperatur T_M lassen sich beliebige Wertepaare von reduziertem Diffusionsvorfaktor $D_0/(\beta d^2)$ und Diffusionsenergie E_D finden. (b) Der Verlauf der Effusionsspektren R_E mit identischen Temperaturen $T_M = 800 \text{ K}$ unterscheidet sich für verschiedene Diffusionsenergien $E_D = 0,5, 1$ und $1,5 \text{ eV}$ und die korrespondierenden Diffusionsvorfaktoren aus Bild (a). Für die Skalierung wurde eine Schichtdicke $d = 1 \mu\text{m}$ und eine Heizrate $\beta = 20 \text{ K/min}$ gewählt.

Parameteranpassung an die Kurven Für den Fall, dass die Effusion diffusionsbegrenzt ist, kann also durch Parameteranpassung von nach Gl. (3.57) berechneten und gemessenen Spektren eine Aussage sowohl über die Diffusionsenergie E_D als auch über den Diffusionsvorfaktor D_0 getroffen werden. Dies erweitert die Analysemöglichkeiten im Vergleich zur alleinigen Betrachtung der Lage der Maximaltemperatur T_M .

3.2 Einfluss des Sauerstoffgehalts

Dieser Abschnitt diskutiert den Einfluss des Sauerstoffgehalts dünner $\text{a-SiO}_x\text{:H}$ -Schichten auf die Wasserstoffeffusion. Die Bilder 3.4a-f zeigen die Wasserstoff-Effusionsrate

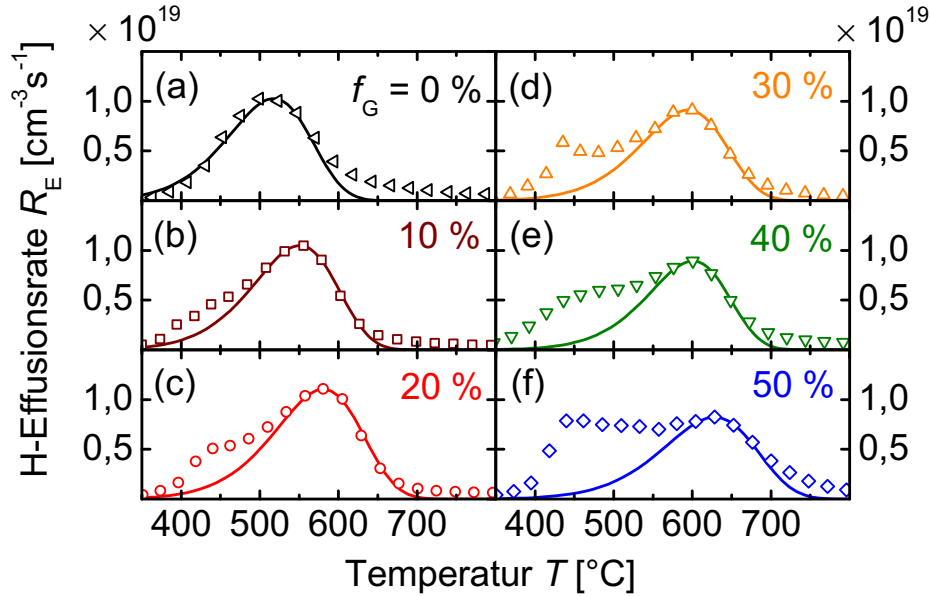


Bild 3.4: (a-f) Während sich das Maximum der Effusionsrate R_E mit zunehmendem CO_2 -Anteil f_G zu höheren Temperaturen T verschiebt, bildet sich eine Niedertemperatur-Schulter bei $T \approx 450^\circ\text{C}$ aus, die auf eine leerstellenreiche Struktur des deponierten Materials zurückzuführen ist. Die konstante Heizrate beträgt $\beta = 20\text{ K/min}$.

R_E über der Temperatur für a-SiO_x:H-Schichten, die mit einem CO_2 -Gasanteil von $f_G = 0$ bis 50 % einseitig p-Typ c-Si Substrate deponiert wurden. Die Depositionsparameter der PECVD-Schichten sind in Tab. 4.1 in Abschnitt 4.2 gegeben, wo sich eine weitere detaillierte Charakterisierung der Schichten findet. Die Schichten zeigen einen Sauerstoffgehalt $c_O = 0$ bis 10 %, der linear mit dem CO_2 -Gasanteil f_G zunimmt.

Die Effusion der reinen (i) a-Si:H-Schicht mit $f_G = 0$ zeigt in Bild 3.4a ein einzelnes Maximum bei einer Temperatur $T_M = 510^\circ\text{C}$, was typisch für kompaktes amorphes Silizium ist (vgl. Abschnitt 2.3.2). Dieses Material ist prinzipiell für die Passivierung von kristallinem Silizium geeignet, da der Wasserstofftransport durch die Diffusion von atomarem H bestimmt wird. Die mathematische Beschreibung dieses Diffusionsprozesses wurde in Abschnitt 3.1 vorgestellt. Die durchgezogene Linie zeigt das berechnete Effusionsspektrum nach Gl. (3.57), wobei nur das 1. Glied der Reihenentwicklung berücksichtigt wurde. Aus der alleinigen Betrachtung der Temperatur $T_M \simeq 510^\circ\text{C}$ des Effusionsmaximums erhält man nach Gl. (3.67) Wertepaare für die Diffusionsenergie E_D und den -vorfaktor D_0 [81]. Eine eindeutige Bestimmung der Werte setzt dann die

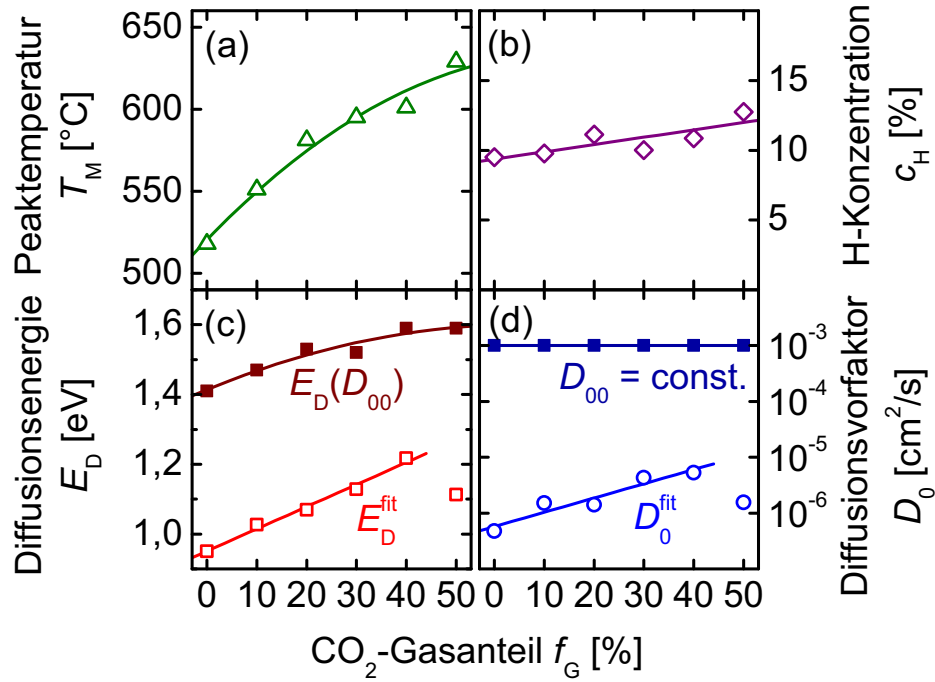


Bild 3.5: (a) Peaktemperatur T_M der maximalen Effusion und (b) Gesamtwasserstoffkonzentration c_H der a-SiO_x:H-Schichten. (c) Aus Kurvenanpassung gefundene Diffusionsenergien E_D^{fit} bzw. mit einem festen Diffusionsvorfaktor D_{00} berechnete Diffusionsenergien $E_D(D_{00})$. (d) Diffusionsvorfaktoren D_0^{fit} aus Kurvenanpassung bzw. fester Vorfaktor $D_{00} = 10^{-3}$ cm²/s.

Variation von entweder der Probendicke d oder der Heizrate β voraus. Die Berechnung des gesamten Spektrums erlaubt jedoch, die Parameter direkt aus einer Messung durch Parameteranpassung zu extrahieren. Die dabei gefundenen Werte für die Diffusionsenergie E_D^{fit} sind in Bild 3.5c dargestellt, während Bild 3.5d die entsprechenden Werte für den Diffusionsvorfaktor D_0 angibt.

Interpretation der Effusionsspektren Mit zunehmendem Sauerstoffgehalt verschiebt sich die Temperatur T_M der maximalen Effusion in den Bildern 3.4b-f zu höheren Temperaturen, wie in Bild 3.5a über dem CO₂-Gasanteil f_G dargestellt. Die in Bild 3.5b gezeigte Gesamt-Wasserstoffkonzentration c_H aus der Integration der Effusionsspektren nimmt gleichzeitig leicht von $c_H = 9\%$ auf 13% zu. Der Berechnung liegt eine

festen atomaren Dichte $N = 5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ des Materials zugrunde. Mit zunehmendem f_G nehmen auch die aus den Parameteranpassungen gefundenen Werte für die Diffusionsenergie E_D^{fit} und den Diffusionsvorfaktor D_0^{fit} zu, wie die Daten in den Bildern 3.5c und d zeigen. Nach dem in Abschnitt 2.3.2.2 vorgestellten Modell entspricht dies einer Vergrößerung des Abstands $E_{\text{tr}} - \mu_{\text{H}}$ zwischen dem H-Transportniveau bei E_{tr} und dem chemischen Potential μ_{H} des Wasserstoffs. Diese Vergrößerung lässt auf eine Erhöhung der Si-H-Bindungsenergie $E(\text{Si-H})$ schließen, die durch den Einbau von stark elektronegativen Sauerstoff in die Schichten zu erklären ist. Um H aus einer Si-H-Bindung zu lösen, ist eine entsprechend höhere Energie notwendig, die bei einem unverändertem Si-Si-Rekonstruktionsprozess zu einer erhöhten Diffusionsenergie E_D führt. Für die Schicht mit $f_G = 50\%$ ist die Anpassung der berechneten Kurve wegen der Dominanz des Niedertemperaturmaximums mit großer Unsicherheit behaftet.

Niedertemperatur-Maximum Die Spektren in Bild 3.4 zeigen darüberhinaus einen Niedertemperatureffekt, der mit zunehmendem Sauerstoffgehalt zunimmt. Für Schichten mit $f_G \geq 30\%$ erreicht dieses Maximum um $T \simeq 450^\circ\text{C}$ eine ähnliche Höhe wie das Maximum bei höheren Temperaturen. Diese Entwicklung ist charakteristisch für Schichten mit einem zusammenhängenden Netzwerk von Leerstellen. Offensichtlich begünstigt ein höherer Sauerstoffanteil in den Schichten ein solches leerstellenreiches Wachstum. Die Tatsache, dass diese Schichten weiterhin ein Hochtemperatur-Effusionsmaximum aufweisen, zeigt, dass sich die Schichten während des Ausheizprozesses verdichten. Die Struktur der zusammenhängenden Leerstellen bricht dabei zusammen und die Diffusion von atomarem Wasserstoff verbleibt als H-Transportprozess. Dieser Übergang findet bei den vorliegenden Schichten in einem Temperaturbereich von $T = 400^\circ\text{C}$ bis 450°C statt. Dieser Effekt hat Einfluss auf die Oberflächenpassivierung mit a-SiO_x:H-Schichten, wie in Kapitel 4.4 gezeigt wird.

Fester theoretischer Diffusionsvorfaktor Der Anstieg der aus der Kurvenanpassung gefundenen Diffusionsvorfaktoren D_0^{fit} ist physikalisch nicht einfach zu erklären. Ein theoretischer Ansatz liefert einen festen Diffusionsvorfaktor

$$D_{00} = 1/6a^2\nu_{\text{ph}}, \quad (3.72)$$

der für eine Sprungweite von $a = 0,25 \text{ nm}$ und eine Phononenfrequenz $\nu_{\text{ph}} = 10^{13} \text{ s}^{-1}$ den Wert $D_{00} = 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ annimmt [71, 73]. Legt man diesen festen Wert zugrunde, dann erhält man aus Gl. (3.70) die Diffusionsenergie E_D direkt aus der Temperatur T_M

des Effusionsmaximums. Bild 3.5c zeigt die so berechneten Werte, die wegen dem niedrigeren (festen) Vorfaktor D_{00} deutlich oberhalb der E_D^{fit} -Werte aus der Kurvenanpassung liegen. Mit diesen Parametern berechnete Effusionsraten R_E zeigen zwar ein Maximum bei derselben Temperatur T_M wie die in den Bildern 3.4a bis e gezeigten Anpasskurven. Der höhere Diffusionsvorfaktor $D_{00} > D_0^{\text{fit}}$ bei gleichzeitig höherer Diffusionsenergie $E_D > E_D^{\text{fit}}$ führt jedoch nach Bild 3.3b zu einem schmaleren Verlauf von R_E .

Diskussion der Ergebnisse Den nach Gl. (3.57) berechneten und in Bild 3.4a bis e gezeigten Effusionsraten R_E liegen drei wesentliche Vereinfachungen zugrunde: (i) Es wird lediglich ein einziger H-Diffusionsprozess mit einem thermisch aktivierten Diffusionskoeffizienten $D(T)$ berücksichtigt. (ii) Desorption an der Schichtoberfläche und eine Rekristallisation bei hohen Temperaturen bleiben unberücksichtigt. (iii) Diffusionsenergie E_D und Diffusionsvorfaktor D_0 bleiben während des Ausheizens unverändert. Eine Erhöhung der Diffusionsenergie E_D durch die Verschiebung des chemischen Potentials μ_H während der Ausdiffusion wird somit nicht berücksichtigt.

Eine Überlagerung mehrerer H-Diffusionsprozesse mit verschiedenen Diffusionsenergien E_D führt zu einer Verbreiterung des Effusionsspektrums. Dominiert ein Prozess, dann bleibt die Temperatur der maximalen Effusion T_M unverändert. Nach der Darstellung in Bild 3.3 würde eine solche durch überlagerte Prozesse verbreiterte Effusionsrate $R_E(T)$ als eine Verringerung des Diffusionsvorfaktors D_0 und der Diffusionsenergie E_D interpretiert werden.

3.3 Einfluss der Bordotierung

3.3.1 Bordotierte Einzelschichten

Dieser Abschnitt diskutiert den Einfluss der Dotierung mit Diboran (B_2H_6) auf die Wasserstoffeffusion von Einzelschichten. Durch Veränderung des Anteils f_B von B_2H_6 im PECVD-Prozessgas stellt sich eine Variation des Borgehalts der Schichten ein: Tabelle 3.1 gibt die Depositionsparameter der PECVD-Herstellung an.

Mit der Variation des Borgasanteils f_B von 0 bis 2 % verändert sich die Morphologie der Schichten. Bild 3.6 zeigt den aus Raman-Messungen bestimmten kristallinen Volumenanteil f_c . Die Schichten zeigen für $f_B \leq 0,5\%$ ein deutliches mikrokristallines Wachstum,

Tab. 3.1: Die PECVD-Parameter für die Herstellung der Bor-Dotierreihe. Das Diboran ist zu 2 % in Silan gemischt. Die Substrattemperatur T_S liegt etwas unterhalb der angegebenen Heiztemperatur T_H . Die Silan- und Diboran-Gasflüsse wurden für eine Variation der Dotierung verändert.

Parameter	Zeichen	Wert
Heiztemperatur	T_H	= 210 °C
Plasma-Anregungsfrequenz	ν_p	= 13,56 MHz
Eingespeiste Plasmaleistungsdichte	P	$\simeq$ 60 mW/cm ²
Depositionsdruck	p	= 53 Pa
Wasserstoff-Gasfluss	[H ₂]	= 160 sccm
Silan-Gasfluss	[SiH ₄]	= 0 bis 2 sccm
Diboran-Gasfluss	[B ₂ H ₆]	= 0 bis 2 sccm

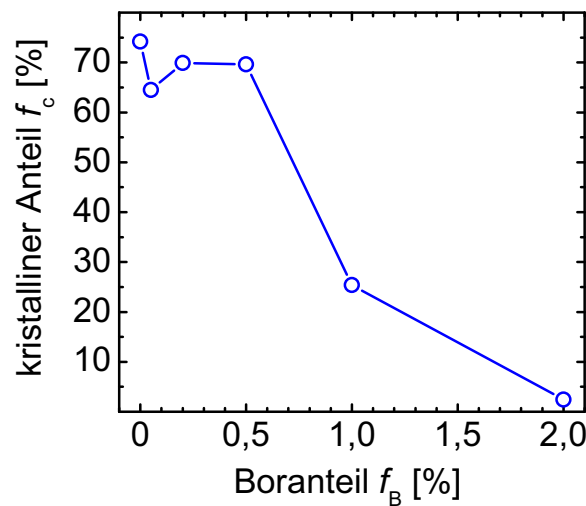


Bild 3.6: Für Borgasanteile $f_B \leq 0,5\%$ zeigen die dotierten Schichten einen hohen kristallinen Volumenanteil f_c im den Ramanspektren. Für $f_B \geq 1\%$ wachsen die Schichten amorph, was auf den Einfluss des Bors während des Wachstumsprozesses zurückgeht. Die restlichen Depositionsparameter sind unverändert.

das für höhere Borgasanteile unterdrückt wird, so dass die Schicht mit $f_B = 2\%$ keinen erkennbaren kristallinen Anteil mehr aufweist.

Effusionsspektren bordotierter Schichten Die Bilder 3.7a-c zeigen die Effusionsraten R_E für Borgasanteile $f_B = 0\%$, $0,05\%$ und $0,2\%$. Die Spektren dieser relativ niedrig dotierten Schichten zeigen zwei deutlich unterscheidbare Effusionsmaxima bei verschiedenen Temperaturen. Dieses Verhalten deutet auf eine Schichtstruktur mit einem signifikanten Anteil miteinander verbundener, wasserstoffreicher Leerstellen hin. Während des Ausheizens kollabiert dieses Netzwerk verbundener Leerstellen durch die Desorption und Ausdiffusion von molekularem Wasserstoff H_2 . Der Peak bei höherer Temperatur kann daher auf einen diffusionsbegrenzten Prozess von atomarem Wasserstoff zurückgeführt werden. Bei diesem Effusionspeak wird eine Verschiebung des Peakmaximums zu niedrigeren Temperaturen mit zunehmendem Boranteil beobachtet. Diese Verschiebung lässt sich mit dem Einfluss des Fermi-niveaus E_F auf die H-Diffusion in dotierten Schichten erklären [61, 83, 85, 86], vgl. Abschnitt 2.3.2.2.

Die mit der Verschiebung des Fermi-niveaus einhergehende Verringerung der Diffusionsenergie E_D führt zu einer Verschiebung der Effusions-Peaktemperatur T_M zu niedrigeren Temperaturen. Die Ausläufer der Effusion bei hohen Temperaturen sind vermutlich auf Rekstruktionseffekte und eine Rekristallisation des Materials zurückzuführen. Die Schichten mit einer ausgeprägten Doppelpeakcharakteristik in den Bildern 3.7a-c zeigen einen hohen kristallinen Anteil $f_c \geq 65\%$ in Bild 3.6. Die mikrokristalline Struktur der Schichten führt hier zu einem ausgeprägten Netzwerk zusammenhängender Leerstellen.

Schichten mit höherer Bordotierung Die Schicht mit einem Borgasanteil $f_B = 0,5\%$ zeigt trotz eines kristallinen Anteils $f_c = 70\%$ nur einen einzigen Effusionspeak in Bild 3.7d. Es ist anzunehmen, dass diese Schicht im günstigen Übergangsbereich von mikrokristallinem zu amorphem Wachstum liegt. In diesem Material sind die kristallinen Bereiche in eine kompakte Matrix aus amorphem Silizium eingebettet. Die damit einhergehende Absättigung offener Bindungen durch den hohen Wasserstoffanteil in der amorphen Phase führt generell zu einer niedrigen Defektdichte. Der Transport von Wasserstoff ist dann begrenzt durch die Diffusion von atomarem H, womit die Peaktemperatur bei $T_M = 450^\circ\text{C}$ dem Diffusionsprozess zugeordnet werden kann.

Die Schichten mit Borgas-Anteilen $f_G \geq 1\%$ zeigen in den Bildern 3.7e und f Effusionsspektren mit einem einzigen Maximum bei Temperaturen $T_M \simeq 345^\circ\text{C}$. Der kristalline

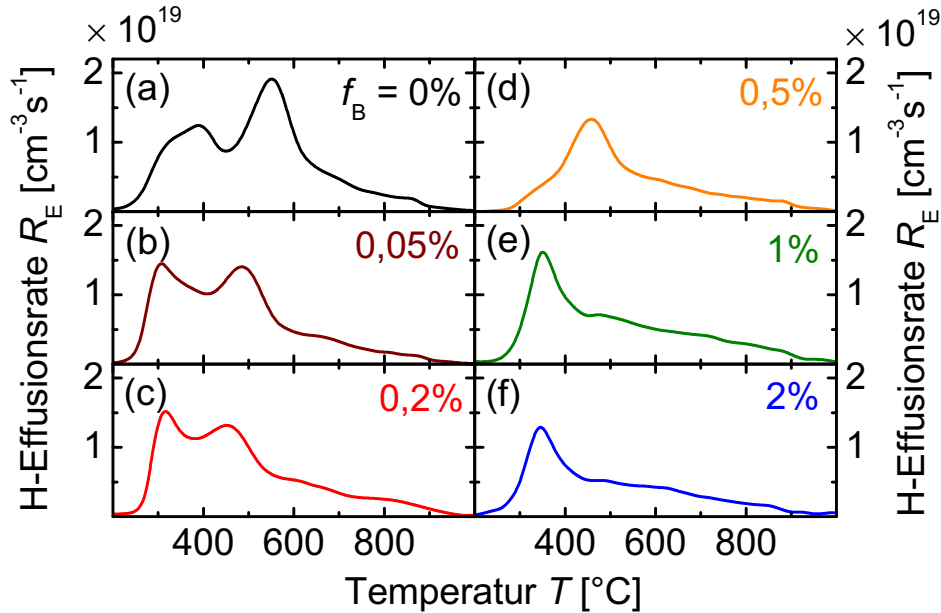


Bild 3.7: (a-c) Mit zunehmendem Borgasanteil f_B am Prozessgas verschieben sich beide Effusionsmaxima der mikrokristallinen Schichten in Richtung niedrigerer Temperaturen. (d) Die Schicht mit $f_B = 0,5\%$ zeigt trotz eines hohen kristallinen Anteils $f_c = 70\%$ ein einziges Effusionsmaximum, das auf die Diffusion von atomarem Wasserstoff in kompaktem Material zurückzuführen ist. (e+f) Ab einem Boranteil $f_B = 1\%$ wachsen die Schichten amorph und zeigen ein einziges, diffusionsbegrenztes Effusionsmaximum. Die Heizrate beträgt $\beta = 20\text{ K/min}$.

Anteil f_c dieser Proben ist deutlich reduziert und das amorphe Wachstum auf den Einfluss des Bors während der Schichtdeposition zurückzuführen. Die niedrigen Peaktemperaturen T_M weisen auf eine Absenkung der Diffusionsenergie E_D durch die Verschiebung des Fermi-niveaus E_F in Richtung Valenzbandkante E_V hin.

3.3.2 Effusion aus i-p-Schichtstapeln

Dieser Abschnitt stellt Effusionsuntersuchungen an Mehrschichtstrukturen aus undotiertem (i) a-Si:H und p-Typ dotiertem (p) a-Si:H vor, wie sie im Schema des Heterostruktur-Rückkontakts zum Einsatz kommen. Auf die dünne (i) a-Si:H-Passivierschicht folgt eine dotierte p-Typ Schicht. Die Depositionsparameter der Schichten sind in Tab. 3.2 gegeben.

Bild 3.8a zeigt das Spektrum des Effusionsstroms J_E für eine $d \simeq 10$ nm dünne (i) a-Si:H-Passivierschicht. Bei bekannter Dicke der Schichten ist die Darstellung des Effusionsstroms $J_E = dR_E$ oder der Effusionsrate R_E prinzipiell beliebig. Hier wird die flächenbezogene Größe J_E gewählt, da bei den anschließend diskutierten Schichtstapeln nur diese Angabe sinnvoll ist. Das Spektrum der (i) a-Si:H-Schicht zeigt zwei nahe beieinanderliegende Effusionspeaks bei Temperaturen $T_M = 430^\circ\text{C}$ und 480°C . Dieses Spektrum deutet darauf hin, dass die Schicht einen gewissen Anteil miteinander verbundener Leerstellen aufweist. Diese Struktur bricht während des Effusionsexperiment durch das Ausheizen zusammen, so dass der zweite Peak bei höherer Temperatur auf

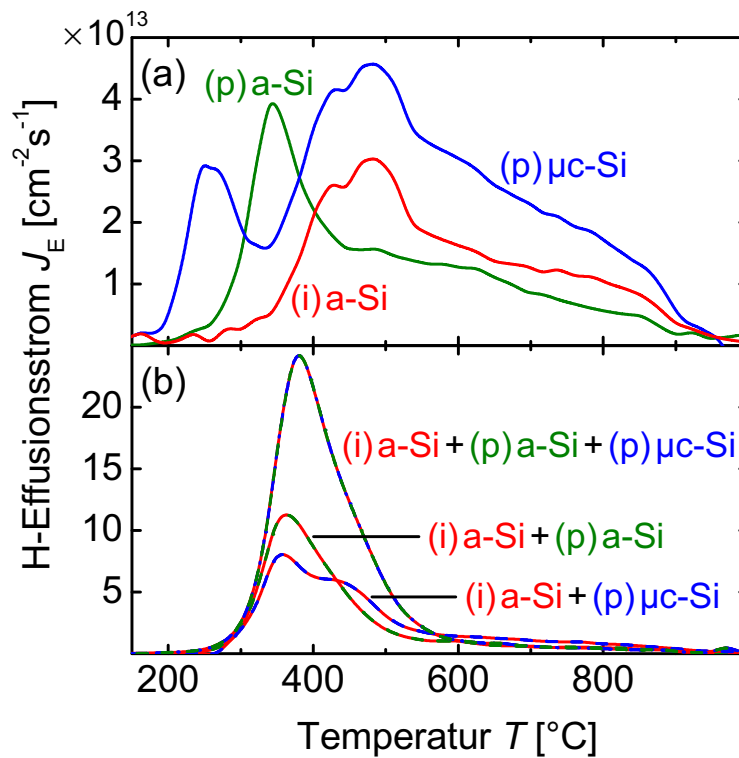


Bild 3.8: (a) Die H-Effusionsspektren an einer undotierten (i) a-Si:H- sowie an dotierten (p) a-Si:H- und (p) $\mu\text{c-Si}$:H-Schichten zeigen eine Verschiebung des Effusionsmaximums zu niedrigeren Temperaturen wegen des Einflusses des Fermi-niveaus auf die H-Diffusion. (b) Schichtstapel aus (i) a-Si:H–(p) a-Si:H, (i) a-Si:H–(p) $\mu\text{c-Si}$:H sowie (i) a-Si:H–(p) a-Si:H–(p) $\mu\text{c-Si}$:H zeigen einen Einfluss des Fermi-niveaus der dotierten Schichten auf die undotierte (i) a-Si:H-Schicht. Die Heizrate beträgt stets $\beta = 20$ K/min.

Tab. 3.2: PECVD-Parameter für die Herstellung der (i) a-Si:H, (p) a-Si:H und (p) μ c-Si:H-Schichten für die Effusionsexperimente mit Diboran (B_2H_6) als Bordotiergas: verwendete Prozessgase und -gasflüsse, Prozessdruck p , Substrattemperatur T_S , eingespeiste Plasmaleistungsdichte P sowie Plasmaanregungsfrequenz ν_p . Das B_2H_6 liegt zu 2 % in SiH_4 vor.

Schicht	Prozessgase	Gasflüsse [sccm]	p [Pa]	T_S [°C]	P [mW/cm ²]	ν_p [MHz]
(p) a-Si:H	B_2H_6/H_2	2/160	53	190	60	13,56
(p) μ c-Si:H	B_2H_6/H_2	2/200	53	190	60	80
(i) a-Si:H	SiH_4	10	53	190	6	13,56

die Ausdiffusion von atomarem Wasserstoff zurückgeführt werden kann. Die Ausläufer der Effusion bei hohen Temperaturen sind auf Rekonstruktions- und Kristallisationseffekte des Materials zurückzuführen.

3.3.2.1 Bordotierte Einzelschichten

Die $d \simeq 30$ nm dicke p-Typ a-Si:H-Schicht wurde mit einem Diboran-Gasanteil $f_B = 2\%$ hergestellt und zeigt in Bild 3.8a einen einzigen Peak bei einer Temperatur $T_M = 340^\circ\text{C}$. Das Fehlen eines zusätzlichen Effusionsmaximums bei niedrigerer Temperatur deutet auf einen diffusionsbegrenzten Transport von atomarem H hin. Die Verschiebung des Peaks hin zu einer niedrigeren Temperatur im Vergleich zur undotierten (i) a-Si:H-Schicht lässt sich auf den Einfluss des Fermi-niveaus E_F in dotierten Schichten zurückführen, wie im vorhergehenden Abschnitt 3.3.1 diskutiert. Neben den Spektren der (i) a-Si:H- und (p) a-Si:H-Schichten zeigt Bild 3.8a auch das Effusionsspektrum einer mikrokristallinen, $d \simeq 30$ nm dicken (p) μ c-Si:H-Schicht mit gleichem Borgasanteil $f_B = 2\%$. Die H-Effusion aus dieser Schicht zeigt zwei klar unterscheidbare Peaks bei $T = 255^\circ\text{C}$ und $\simeq 500^\circ\text{C}$. Der Niedertemperaturpeak ist wiederum charakteristisch für ein Netzwerk miteinander verbundener Leerstellen, wie es in mikrokristallinem Material typischerweise auftritt [68,70]. Erneut lässt sich das Auftreten des diffusionsbegrenzten Effusionsmaximums bei höherer Temperatur auf einen Zusammenbruch des Leerstellennetzwerks während des Ausheizvorgangs zurückführen. Gleichzeitig verliert das bordotierte Material eine signifikante Menge Wasserstoff, der insbesondere im dotierten Material zur Reduzierung der Defektdichte notwendig ist. Als Konsequenz nimmt die Anzahl der Defekte stark zu, was mit einer Verschiebung des Fermi-niveaus

in Richtung der Mitte der Bandlücke einhergeht. In der Folge erhöht sich die Diffusionsenergie E_D und der verbleibende Restwasserstoff in der Schicht ist stabiler gebunden. Das Effusionsspektrum der Schicht ähnelt für Temperaturen $T \geq 350^\circ\text{C}$ daher stark dem der undotierten (i) a-Si:H-Schicht. Daraus resultiert ein diffusionsbegrenztes Effusionsmaximum bei $T \simeq 500^\circ\text{C}$.

3.3.2.2 Mehrschichtstrukturen

Bild 3.8b zeigt die Effusionsspektren von Schichtstapeln aus (i) a-Si:H-, (p) a-Si:H- und (p) $\mu\text{c-Si:H}$ -Schichten. Die Proben sind analog dem Heterostruktur-Rückkontaktschema aufgebaut. Einer $d \simeq 10\text{ nm}$ dicken (i) a-Si:H-Passivierschicht direkt auf der (p) c-Si-Oberfläche folgt eine $d \simeq 30\text{ nm}$ dicke (p) a-Si:H- oder (p) $\mu\text{c-Si:H}$ -Kontaktschicht, so dass sich die Schichtfolgen (p) c-Si-(i) a-Si:H-(p) a-Si:H und (p) c-Si-(i) a-Si:H-(p) $\mu\text{c-Si:H}$ ergeben. Zusätzlich wurde eine Dreischichtstruktur untersucht, die aus der Schichtfolge (p) c-Si-(i) a-Si:H-(p) a-Si:H-(p) $\mu\text{c-Si:H}$ besteht. Wegen der Probenstruktur aus mehreren Einzelschichten ist im Bild 3.8b der flächenbezogene Effusionsstrom J_E angegeben.

Schichtstapel aus (i) a-Si:H und (p) a-Si:H Der Verlauf der Effusionsspektren zeigt für die (i) a-Si:H-(p) a-Si:H-Stapelschicht einen Effusionspeak bei $T_M = 360^\circ\text{C}$ und damit bei einer niedrigeren Temperatur als für die (i) a-Si:H-Schicht aus Bild 3.8a. Bemerkenswert ist auch die absolute Höhe des Effusionsstroms $J_E \simeq 11\text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$, der die Summe der Peakwerte der Einzelschichten deutlich übertrifft. Wesentlich ist hier jedoch, dass die Effusion als ein einzelner Peak bei niedriger Temperatur auftritt. Dies deutet darauf hin, dass ein einziger Prozess die Effusion aus dem Doppelschichtsystem dominiert und sich die Effusion nicht als Überlagerung der Einzelschichtspektren zeigt. Dieses Verhalten lässt sich wieder anhand des Fermi-niveau-Einflusses auf die H-Diffusion erklären. Die Tatsache, dass die $d \simeq 10\text{ nm}$ dünne (i) a-Si:H-Schicht zwischen p-Typ c-Si und einer stark p-Typ dotierten a-Si:H-Schicht liegt, führt zu einer Verschiebung des Fermi-niveaus E_F in Richtung der Valenzbandkante E_V . Dies hat eine Absenkung der Diffusionsenergie E_D in der (i) a-Si:H-Schicht zur Folge, was zu einer Verschiebung des Effusionspeaks hin zu niedrigeren Temperaturen führt [85].

Schichtstapel aus (i) a-Si:H und (p) $\mu\text{c-Si:H}$ Einen ähnlichen Effekt zeigt auch das Doppelschichtsystem aus (i) a-Si:H und (p) $\mu\text{c-Si:H}$ in Bild 3.8c, das ebenfalls ein Peakmaximum bei $T_M = 360^\circ\text{C}$ zeigt. Wie bei der (i) a-Si:H/(p) a-Si:H-Effusion zeigt auch dieses Spektrum einen höheren Absolutwert des Effusionsstroms J_E . Dieses Verhalten

lässt sich wiederum auf ein Durchgreifen des Fermi-niveaus der dotierten Schicht auf die undotierte Schicht erklären. Die Schulter bei $T_M \simeq 450^\circ\text{C}$ erklärt sich durch die Verschiebung des Fermi-niveaus in der (p) $\mu\text{c-Si:H}$ -Schicht während des Ausheizens in Richtung Bandmitte und die damit verbundene Stabilisierung des verbleibenden Wasserstoffs. Bemerkenswert an der (i) a-Si:H/(p) $\mu\text{c-Si:H}$ -Effusion ist die Tatsache, dass die Effusion im Vergleich zur (p) $\mu\text{c-Si:H}$ -Einzelschicht bei höheren Temperaturen einsetzt. Dieses Verhalten ist nicht ohne Weiteres aus der Doppelschichtstruktur erklärbar. Möglicherweise lässt es sich jedoch auf einen Unterschied beim Beginn des Schichtwachstums zurückführen. Während die (p) $\mu\text{c-Si:H}$ -Einzelschicht direkt auf dem c-Si-Substrat aufwächst, wird sie im Doppelschichtsystem auf die undotierte (i) a-Si:H-Schicht deponiert. Dieser Unterschied kann in letzterem Fall zu einem weniger ausgeprägten Leerstellennetzwerk führen und das Fehlen des Niedertemperatur-Effusionspeaks erklären.

Schichtstapel aus (i) a-Si:H, (p) a-Si:H und (p) $\mu\text{c-Si:H}$ Das Effusionsspektrum am Dreischichtsystem (i) a-Si:H–(p) a-Si:H–(p) $\mu\text{c-Si:H}$ bestätigt erneut das Modell des Fermi-niveau-Einflusses auf die undotierte (i) a-Si:H-Schicht. Die Peaktemperatur liegt in diesem Fall bei $T_M = 380^\circ\text{C}$ und der Absolutwert übersteigt die Summe der Einzelpeaks weit. Es ist anzunehmen, dass das Vorhandensein zweier dotierter Schichten das Fermi-niveau in der undotierten (i) a-Si:H-Schicht noch weiter in Richtung Valenzband verschiebt und den beschriebenen Effekt verstärkt. Möglich ist auch ein Einfluss der beiden dotierten Schichten aufeinander.

3.3.3 Bordotierung mit Trimethylboran

Als Alternative zu Diboran (B_2H_6) bietet sich das chemisch stabilere Trimethylboran (TMB, $\text{B}(\text{CH}_3)_3$) als Prozessgas zur Bordotierung an. Aus der chemischen Summenformel ist ersichtlich, dass in diesem Gas auf ein Bor-Atom drei Kohlenstoff-Atome kommen, die zumindest im Prinzip in die Schichten eingebaut werden können. Im Konzept der Dünnschicht-Silizium-Solarzelle mit einer p-i-n-Struktur ist normalerweise die p-Typ-Dotierschicht die dem Licht zugewandte Seite. Daher ist eine hohe Transparenz dieser Fensterschicht wünschenswert, was durch den Einbau von Kohlenstoff (C) durch die Aufweitung der optischen Bandlücke erreicht wird. Daher ist der prinzipiell vorhandene Kohlenstoff im TMB für Dünnschicht-Solarzellen erwünscht und an den Anlagen des IEF-5 als Bor-Dotiergas installiert.

Der Heterostruktur-Rückkontakt stellt andere Anforderungen an die p-Typ-Schicht. Da sich die Schicht an der Rückseite der Solarzelle befindet, sind ihre optischen Eigenschaf-

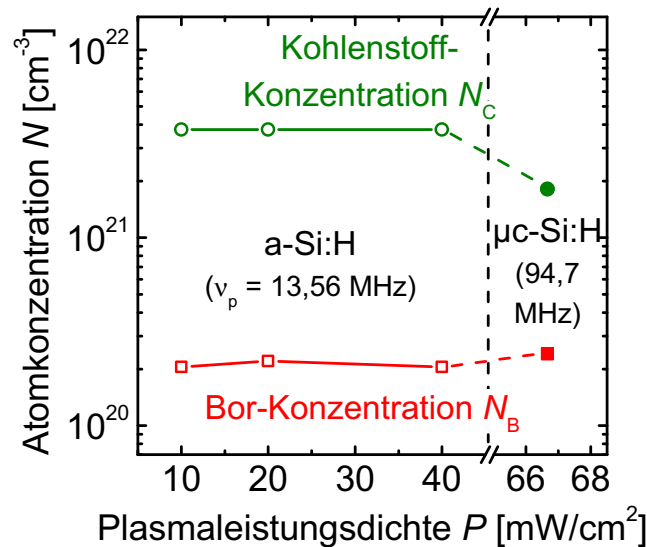


Bild 3.9: Die (p) a-Si:H-Schichten aus einem 2 %igen TMB-Prozessgas zeigen Bor- und Kohlenstoffkonzentrationen N_B und N_C , die im untersuchten Bereich unabhängig von der ins Plasma eingespeisten elektrischen Flächenleistungsdichte P sind und Anteilen von etwa 7 at-% Kohlenstoff sowie 0,4 at-% Bor in den Schichten entsprechen. Die bei $P = 67 \text{ mW/cm}^2$ deponierte TMB-(p) μ c-Si:H-Schicht zeigt einen vergleichbaren Borgehalt bei einem etwas reduzierten Kohlenstoffgehalt.

ten nur für das im ersten Durchgang durch die Solarzelle nicht absorbierte und ggf. an einem Rückseitenreflektor reflektierte Licht von Bedeutung. Wesentlich bedeutender ist eine ausreichend hohe Dotierung, um durch den Rückseitenfeldeffekt (BSF) die Minoritätsladungsträger von der rekombinationsaktiven Rückseitengrenzfläche zu reflektieren ($\rightarrow$ Kap. 1.1 und 4.1.2). Zudem muss die Schicht gute elektrische Kontakte zu den darunter- und darüberliegenden Schichten herstellen. Der Einbau signifikanter Mengen von Kohlenstoff kann jedoch durch die Erzeugung von Defekten dazu führen, dass das Fermi-niveau näher in der Mitte der Bandlücke liegt und die Dotiereffizienz sinkt. Wie im vorangegangenen Abschnitt gezeigt, wirkt sich die Lage des Fermi-niveaus in der p-Typ-Schicht signifikant auf die H-Effusion aus Einzelschichten und Schichtstapeln aus. Indirekt kann somit die H-Effusion eine qualitative Aussage über die Lage des Fermi-niveaus in den Dotierschichten geben.

Analyse des Gehalts von Kohlenstoff und Bor Bild 3.9 gibt die aus der Sekundärionen-Massenspektroskopie (SIMS) erhaltenen Konzentrationen N von Bor und Kohlenstoff der TMB-(p) a-Si:H-Schichten an. Es zeigt sich kein erkennbarer Einfluss der Plasmaleistungsdichte P im Bereich von 10 mW/cm^2 bis 40 mW/cm^2 auf den Gehalt von C und B, was sich mit den gleichartigen Effusionsspektren der Schichten deckt. Auffällig sind die sehr hohen C-Konzentrationen von $N_C = 4 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, was ungefähr 7 at-% Kohlenstoff entspricht. Dieses Ergebnis deckt sich ziemlich genau mit dem TMB-Anteil von $f_B = 2 \%$ im Prozessgas, wodurch der Anteil der C-Atome im Prozessgas bei 6 at-% liegt. Die Borkonzentrationen von $N_B \simeq 2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ liegen jedoch mit ungefähr 0,4 at-% deutlich unter dem im Prozessgas bereitgestellten Anteil von 2 %. Die Ergebnisse zeigen folglich eine deutlich niedrigere Einbaueffizienz für das Bor im Vergleich zum Kohlenstoff. Die bei einer Plasmaleistungsdichte von $P = 67 \text{ mW/cm}^2$ abgeschiedene TMB-(p) $\mu\text{c-Si:H}$ -Schicht weist eine leicht erhöhte Bor- und eine etwas reduzierte Kohlenstoffkonzentration auf, was sich vermutlich auf die verschiedenen Depositionsbedingungen zurückführen lässt.

TMB-dotierte Einzelschichten Bild 3.10a zeigt die Spektren der Effusionsrate R_E an einer Serie von (p) a-Si:H-Schichten, die aus einem TMB-Prozessgas mit einem TMB-Gasanteil von $f_G = 2 \%$ hergestellt wurden. Die Depositionsparameter sind in Tab. 3.3 gegeben. Als Parameter wurde die eingespeiste elektrische Plasmaleistungsdichte im

Tab. 3.3: PECVD-Parameter für die (i) a-Si:H, (p) a-Si:H und (p) $\mu\text{c-Si:H}$ -Schichten für die Effusionsexperimente mit Trimethylboran (TMB) als Bordotiergas, das zu 2,54 % in He vorliegt. Die Parameter sind die Gasflüsse, der Prozessdruck p , die Substrattemperatur T_S , die eingespeiste Plasmaleistungsdichte P sowie die Plasmaanregungsfrequenz ν_p . Die (p) $\mu\text{c-Si:H}$ -Schicht benötigt für gutes kristallines Wachstum eine Saatschicht („(p) $\mu\text{-seed}$ “) bei niedriger TMB-Konzentration.

Schicht	Prozessgase	Gasflüsse [sccm]	p [Pa]	T_S [°C]	P [mW/cm ²]	ν_p [MHz]
(p) a-Si:H	SiH ₄ /TMB/H ₂	12/7/100	110	170	10–40	13,56
(p) $\mu\text{-seed}$	SiH ₄ /TMB/H ₂	1,2/0,3/200	25	190	67	94,7
(p) $\mu\text{c-Si:H}$	SiH ₄ /TMB/H ₂	1,5/1,8/200	25	190	67	94,7
(i) a-Si:H	SiH ₄	31,3	50	190	15	13,56

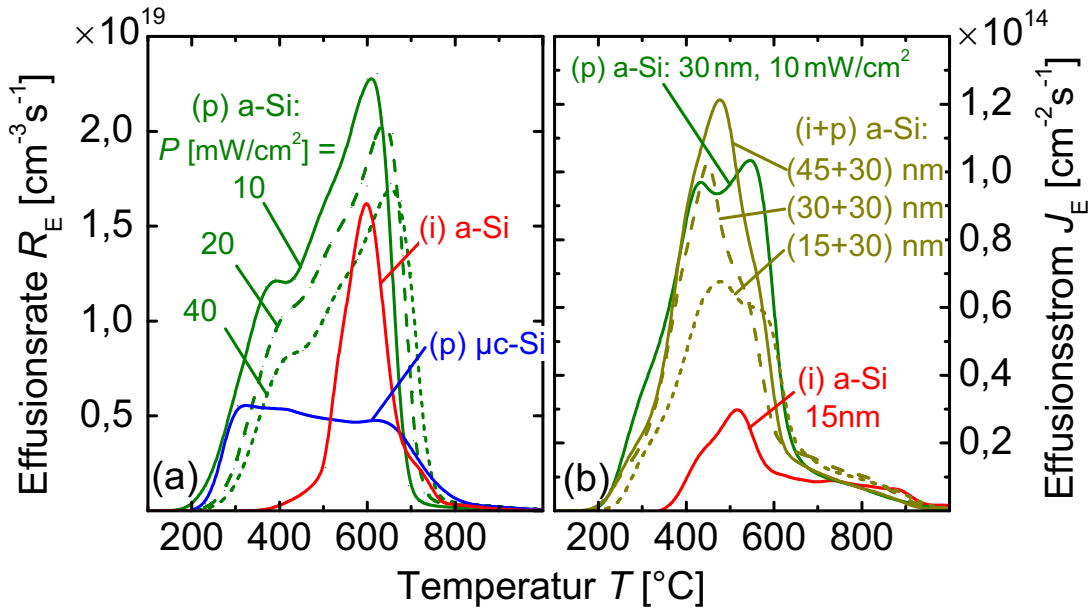


Bild 3.10: (a) Die Effusionsraten R_E von bei verschiedenen Plasmaleistungsdichten P abgeschiedenen TMB-(p) a-Si:H-Schichten zeigen eine Verschiebung, die sich auf die Variation der Schichtdicke d zurückführen lässt. Bei der (p) $\mu\text{c-Si}$:H-Schicht dominiert das Niedertemperaturmaximum, während die (i) a-Si:H-Passivierschicht ein einziges, diffusionsbegrenztes Effusionsmaximum zeigt. (b) Die flächenbezogenen Effusionsströme J_E von dünnen Einzelschichten und Schichtstapeln zeigen keinen Einfluss des Fermi-niveaus auf die Effusion.

Bereich von $P = 10 \text{ mW}/\text{cm}^2$ bis $40 \text{ mW}/\text{cm}^2$ variiert. Die Spektren der $d = 340, 400$ und 610 nm dicken Schichten zeigen eine deutliche Schulter bei $T \simeq 400^{\circ}\text{C}$ und ein Effusionsmaximum um $T_M = 600^{\circ}\text{C}$ bis 650°C . Die Schulter bei niedrigen Temperaturen lässt sich wieder auf den mikrostrukturellen Effekt einer leerstellenreiche Struktur der Schichten zurückführen, wobei Desorption und Transport von H_2 zunächst die Effusion bestimmen. Bei höheren Temperaturen dominiert schließlich der diffusionsbegrenzte Transport von atomarem H. Die Verschiebung der Spektren zu höheren Temperaturen mit zunehmender Plasmaleistungsdichte P lässt sich direkt auf die erhöhten Schichtdicken d zurückführen. Die drei Schichten zeigen folglich praktisch identische Effusionsspektren und keine erkennbare Abhängigkeit von der Plasmaleistungsdichte P im untersuchten Bereich.

Undotierte a-Si:H-Schicht Zum Vergleich ist in Bild 3.10a auch die Effusionsrate R_E einer undotierten, $d = 620$ nm dicken (i) a-Si:H-Schicht gezeigt. Diese Schicht wurde unter Bedingungen abgeschieden, die zu einer guten Passivierung der c-Si-Oberfläche führen; die Depositionsparameter sind in Tab. 3.3 gegeben. Das Fehlen eines Niedertemperatureffekts in der Effusion bedeutet eine kompakte Struktur der Schicht, deren H-Effusion durch die Diffusion von atomarem H begrenzt ist. Die Temperatur $T_M = 600$ °C der maximalen Effusion deckt sich mit den Literaturwerten für undotierte a-Si-Schichten ähnlicher Dicke [83]. Ein Vergleich mit den (p) a-Si:H-Effusionsspektren zeigt, dass die TMB-Dotierung mit einem Bor-Gasanteil $f_B = 2\%$ im Gegensatz zu den B_2H_6 -dotierten Schichten keinen Einfluss auf das Effusionsmaximum hat. Im Modell der Fermi-niveau-Abhängigkeit der H-Diffusion bedeutet dies, dass die Verschiebung des Fermi-niveaus in den TMB-Schichten deutlich geringer ist als in den B_2H_6 -Schichten. Das Effusionsspektrum einer $d = 360$ nm dicken (p) μ c-Si:H-Schicht in 3.10a, die ebenfalls mit dem TMB-Dotiergas hergestellt wurde, zeigt schließlich eine noch ausgeprägtere Niedertemperatur-Effusion im Vergleich zu den (p) a-Si:H-Schichten. Dieser Effekt wurde auch bei den B_2H_6 -Schichten beobachtet und lässt sich durch einen erhöhten Anteil an wasserstoffreichen Leerstellen im Material erklären.

Effusion an i-p-Schichtstapeln mit TMB-Schichten Bild 3.10b zeigt Effusionsspektren an dünnen undotierten und dotierten Einzelschichten und Schichtstapeln aus undotierten und dotierten Schichten, wie sie im Heterostruktur-Rückkontakt zum Einsatz kommen. Die undotierte, $d \simeq 15$ nm dicke (i) a-Si:H-Passivierschicht zeigt ein vergleichbares Spektrum wie die entsprechende Schicht im Bild 3.8b mit einem Effusionsmaximum bei $T_M = 515$ °C. Die Verschiebung im Vergleich zur unter denselben Bedingungen hergestellten, $d = 620$ nm dicken Schicht in Bild 3.10a ist alleine auf den Einfluss der Dicke d auf die Diffusion zurückzuführen. Das Spektrum der $d = 30$ nm dicken (p) a-Si:H-Schicht, die bei einer Plasmaleistungsdichte von $P = 10$ mW/cm² deponiert wurde, zeigt zwei Maxima und – ebenso wie die dickeren Schichten in Bild 3.10a – keine Verschiebung des Hochtemperaturmaximums zu niedrigeren Temperaturen im Vergleich zur undotierten Schicht. Schließlich wurden drei Schichtstapel bestehend aus der (i) a-Si:H-Schicht und darüberliegender, $d = 30$ nm dicken (p) a-Si:H-Schicht hergestellt, wobei die Dicke der (i) a-Si:H-Schicht von $d = 15$ nm bis 45 nm variiert wurde. Die Spektren zeigen eine zunehmende Gesamteffusion, was jedoch alleine auf die zunehmende Dicke der (i) a-Si:H-Schicht zurückgeführt werden kann. Das Effusionsmaximum liegt bei etwas niedrigeren Temperaturen, zeigt jedoch keine eindeutige Tendenz. Insbesondere vor dem Hintergrund des ausgeprägten Einflusses, der sich bei

den B_2H_6 -Schichten in Bild 3.8b gezeigt hatte, ist der Effekt der TMB-Dotierschichten auf die darunterliegenden (i) a-Si:H-Schichten vernachlässigbar.

Die Effusionsspektren an den Schichtstapeln bestätigen damit die Ergebnisse der Einzelschichten. Die TMB-dotierten Schichten zeigen keinen Einfluss auf die Lage des diffusionsbegrenzten Hochtemperatur-Effusionsmaximums und keinen Effekt auf darunterliegende dünne (i) a-Si:H-Schichten. Es ist daher anzunehmen, dass die Lage des Fermi-niveaus durch den Anteil des Kohlenstoffs signifikant weiter von der Valenzbandkante entfernt liegt.

Kapitel 4

Amorphe Passivierschichten für kristallines Silizium

Dieses Kapitel behandelt die Oberflächenpassivierung von kristallinem Silizium mit dünnen amorphen, aus der Gasphase abgeschiedenen Si-Schichten. Der erste Abschnitt gibt einen kurzen Überblick über die physikalischen Grundlagen der Rekombination sowie die im Konzept des Heterostruktur-Rückkontakts verfolgten Strategien zu deren Reduzierung. Im Anschluss folgt die strukturelle, optische und elektrische Charakterisierung von amorphen unterstöchiometrischen $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ -Passivierschichten. Das Kapitel schließt mit den Ergebnissen zur Oberflächenpassivierung in Abhängigkeit von Sauerstoffgehalt und Dicke der Passivierschichten sowie Untersuchungen zum Einfluss der Dotierung der p-Typ-Kontaktschicht.

4.1 Grundlagen der Passivierung

4.1.1 Rekombinationsprozesse

Die Rekombination von Ladungsträgern ist der Umkehrprozess zur Ladungsträgergeneration. Durch Beleuchtung der Solarzelle werden im p-Typ Absorbermaterial Elektronen ins Leitungsband angehoben, wodurch im Valenzband ein „Loch“ entsteht. Dieses Elektron-Loch-Paar trägt eine Energie, die ungefähr der Bandlückenenergie E_g entspricht. Bei der Rekombination fällt das Elektron zurück ins Valenzband, das Elektron-Loch-Paar verschwindet, und die Energie wird freigesetzt. Rekombinierende Ladungsträger reduzieren daher den Wirkungsgrad, indem sie die Kurzschlussstromdichte J_{SC} verringern. Wichtiger ist jedoch die Reduzierung der Leerlaufspannung

V_{OC} durch eine erhöhte Sperrsättigungsstromdichte J_0 . Da schließlich aufgrund seiner Abhängigkeit von V_{OC} auch noch der Füllfaktor FF abnimmt, ist eine Verringerung der Rekombination für hohe Wirkungsgrade unerlässlich.

Es lassen sich im Wesentlichen drei Arten der Rekombination unterscheiden: (i) die strahlende Rekombination als der fundamentale Umkehrprozess der Generation, bei der die Energie in Form von Photonen freigesetzt wird; (ii) die Auger-Rekombination, bei der ein dritter Ladungsträger (Elektron oder Loch) beteiligt ist, der die Energie aufnimmt und anschließend quantisiert thermalisiert; und (iii) die Rekombination über Störstellen, die durch die Statistik von Shockley, Read [87] und Hall [88] beschrieben wird (SRH-Rekombination). Für jeden Rekombinationsprozess gibt die Rekombinationsrate R [$\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$] die Anzahl der Ladungsträger an, die pro Zeit- und Raumeinheit rekombinieren. Mit der durch Beleuchtung in einem p-Typ-Halbleiter erzeugten Elektronen-Überschussladungsträgerdichte Δn erhält man die durch die Rekombination begrenzte Lebensdauer

$$\tau = \frac{\Delta n}{R} \quad (4.1)$$

der Ladungsträger. Treten mehrere Rekombinationsprozesse i mit ähnlichen Rekombinationsraten R nebeneinander auf, dann ergibt die Summe der Kehrwerte der Einzellebensdauern τ_i die resultierende effektive Ladungsträgerlebensdauer

$$\tau_{\text{eff}} = \left(\sum_i \tau_i^{-1} \right)^{-1}, \quad (4.2)$$

wobei wegen

$$\tau_{\text{eff}} < \min\{\tau_i\} \quad (4.3)$$

der Rekombinationsprozess mit der kürzesten Lebensdauer die effektive Lebensdauer dominiert.

Die strahlende Rekombination lässt sich als Folge von Gleichgewichtsbedingungen aus der Thermodynamik prinzipiell nicht unterdrücken und bildet daher die Grundlage für die Berechnung maximal möglicher Solarzellenwirkungsgrade [89,90]. Während die Auger-Rekombination durch die Wahl der Basisdotierung des Materials beeinflussbar ist, hängt die strahlende Rekombination lediglich von der Bandlückenenergie ab und lässt sich daher nicht weiter technologisch einstellen. Für die Technologieentwicklung von c-Si-Solarzellen ist die Störstellenrekombination nach der Shockley-Read-Hall-Statistik der relevante Rekombinationsprozess.

Störstellenrekombination im Volumen Die Shockley-Read-Hall-Rekombination bedingt das Vorhandensein freier Zustände für Elektronen und Löcher innerhalb der Bandlücke. Solche Zustände werden durch Störstellen im Material verursacht und lassen sich technologisch nie vollständig ausschließen. Die SRH-Statistik klassifiziert Störstellen nach ihrer energetischen Lage E_T innerhalb der Bandlücke, ihrer Dichte N_T im Material, sowie ihrem Einfangquerschnitt σ_n für Elektronen sowie σ_p für Löcher [91]. Wichtig für die Höhe der SRH-Rekombinationsrate R_{SRH} ist die Wahrscheinlichkeit, dass die Störstelle von Ladungsträgern besetzt wird. Diese Wahrscheinlichkeit wird durch die Zeitkonstanten

$$\tau_n = (\sigma_n v_{th} N_T)^{-1} \quad (4.4)$$

und

$$\tau_p = (\sigma_p v_{th} N_T)^{-1} \quad (4.5)$$

bestimmt. In Abhängigkeit von der thermischen Geschwindigkeit v_{th} der Ladungsträger geben τ_n und τ_p an, wie lange Elektronen (n) und Löcher (p) durchschnittlich benötigen, um eine Störstelle zu besetzen. In die SRH-Rekombinationsrate [87,88]

$$R_{SRH} = \frac{(np - n_0 p_0)}{(n + n_1)\tau_p + (p + p_1)\tau_n} \quad (4.6)$$

gehen schließlich die Hilfsgrößen

$$n_1 = N_C \exp\left(\frac{E_T - E_C}{kT}\right) \quad (4.7)$$

und

$$p_1 = N_V \exp\left(\frac{E_V - E_T}{kT}\right) \quad (4.8)$$

ein, die den Elektronen- und Löcherkonzentrationen in Leitungs- und Valenzband entsprechen, wenn das Fermi-niveau $E_F = E_T$ gleich dem Störstellenniveau E_T wäre. Im Fall der Niederinjektion ist für einen p-Typ-Halbleiter $n_0 \ll \Delta n \ll p_0$, d.h. die Anzahl Δn der generierten Überschusselektronen ist groß gegenüber der Elektronen-Gleichgewichtskonzentration n_0 und klein gegenüber der Löcher-Gleichgewichtskonzentration p_0 . Des Weiteren seien alle Akzeptoren ionisiert, womit $p_0 = N_A$ ist. Mit diesen Annahmen vereinfacht sich die SRH-Rekombinationsrate aus Gl. (4.6) zu

$$R_{SRH} \simeq \frac{N_A \Delta n}{n_1 \tau_p + (N_A + p_1) \tau_n} \quad (4.9)$$

und schließlich ist im p-Typ-Silizium die SRH-Lebensdauer

$$\tau_{SRH} = \frac{\Delta n}{R_{SRH}} = \frac{n_1 \tau_p}{N_A} + (1 + p_1/N_A) \tau_n. \quad (4.10)$$

Störstellenrekombination an Oberflächen Die SRH-Statistik kann mit geringen Modifikationen auch für die Beschreibung der Oberflächenrekombination angewandt werden. In diesem Fall lautet die Oberflächenrekombinationsrate

$$R_{\text{SRH}}^s = S_n S_p \frac{n_s p_s - n_0 p_0}{(n_s + n_1) S_n + (p_s + p_1) S_p}, \quad (4.11)$$

wobei die Hilfsgrößen

$$S_{n,p} = v_{\text{th}} N_T \sigma_{n,p} \quad (4.12)$$

analog zu den Zeitkonstanten $\tau_{n,p}$ bei der Volumenrekombination von der thermischen Ladungsträgergeschwindigkeit v_{th} und den Einfangquerschnitten $\sigma_{n,p}$ der Störstelle mit der Dichte N_T abhängen. Diese Hilfsgrößen $S_{n,p}$ werden als fundamentale Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeiten bezeichnet [92]. Der Index „s“ steht dafür, dass die Größen an der Oberfläche (surface) gelten. In Niederinjektion ($n_0 \ll \Delta n \ll p_0$) erhält man entsprechend Gl. (4.9) die Oberflächen-Rekombinationsrate

$$R_{\text{SRH}}^s \simeq S_n S_p \frac{N_A \Delta n_s}{n_1 S_n + (N_A + p_1) S_p}. \quad (4.13)$$

Da die Größen an der Oberfläche flächen- und nicht volumenbezogen sind, erhält man mit einem ähnlichen Ansatz wie Gl. (4.1) eine Rekombinationsgeschwindigkeit

$$S_s = \frac{R_{\text{SRH}}^s}{\Delta n_s} = S_n S_p \frac{N_A}{n_1 S_n + (N_A + p_1) S_p}. \quad (4.14)$$

in Abhängigkeit von der Überschussladungsträgerdichte Δn_s an der Oberfläche. Im Gegensatz zur Volumenrekombination ist jedoch im Allgemeinen ein nicht vernachlässigbares elektrisches Feld an der Oberfläche zu beachten. Dieses Feld führt dazu, dass die Überschussladungsträgerdichten $\Delta n_s \neq \Delta p_s$ dort nicht mehr gleich sind [92]. Für diesen Fall ist die Beschreibung durch eine effektive Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit

$$S_{\text{eff}} = S = R_{\text{SRH}}^s / \Delta n \quad (4.15)$$

nützlich [92], worin $\Delta n = \Delta p$ die Überschussladungsträgerdichte am Rande der von der Grenzfläche erzeugten Raumladungszone ist. Diese Ladungsträgerdichte Δn lässt sich in Messungen durch die Beleuchtungsintensität einstellen. Aus Gründen der Einfachheit wird die effektive Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit S_{eff} im Weiteren als S bezeichnet. Eine Methode zur Bestimmung von S wurde in Kapitel 2.2.4 vorgestellt.

4.1.2 Strategien zur Reduzierung der Rekombination

Die Rekombination über Störstellen an der Oberfläche wird quantitativ durch die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit S_s nach Gl. (4.14) beschrieben. In die Berechnung von S_s gehen die fundamentalen Rekombinationsgeschwindigkeiten S_n und S_p für Elektronen und Löcher nach Gl. (4.12) ein, die wiederum direkt von den Einfangsquerschnitten $\sigma_{n,p}$ und der Störstellendichte N_T abhängen. Die Rekombinationsgeschwindigkeit S_s ist also umso größer, je höher die Dichte N_T der Störstellen ist. In die Oberflächenrekombinationsrate $R_{SRH}^s = S_s \Delta n_s$ aus Gl. (4.11) geht zudem die Überschussladungsträgerdichte n_s an der Oberfläche ein. Aus diesen Überlegungen folgen zwei prinzipielle Strategien zur Reduzierung der Oberflächenrekombination.

Reduzierung der Rekombinationsgeschwindigkeiten Eine naheliegende Strategie besteht in der Verringerung der Dichte offener Si-Bindungen an der Oberfläche. Aus der damit einhergehenden Verringerung der Störstellendichte N_T folgt unmittelbar die Verringerung der Oberflächen-Rekombinationsgeschwindigkeiten S_n und S_p und schließlich die Reduzierung der Oberflächenrekombinationsrate R_{SRH}^s . Zu diesem Zweck eignet sich unter bestimmten Bedingungen abgeschiedenes amorphes, undotiertes (i) a-Si:H. Bild 4.1a zeigt schematisch das Banddiagramm eines p-Typ c-Si-Absorbers mit einer (i) a-Si:H-Passivierschicht. Die im Vergleich zum c-Si vergrößerte Bandlücke E_g des (i) a-Si:H zeigt sich in Diskontinuitäten im Leitungs- (E_C) und Valenzband E_V , wobei die Valenzbanddiskontinuität ΔE_V dominiert. Die Anzahl der Störstellen ist qualitativ durch die horizontalen Linien an der c-Si/a-Si-Grenzfläche dargestellt. Der hohe Wasserstoffgehalt der (i) a-Si:H-Passivierschicht führt bei geeigneter Deposition zur Absättigung der offenen Si-Bindungen an der Oberfläche, wodurch die Rekombination der injizierten Überschusselektronen Δn reduziert wird.

Reduzierung der Überschussladungsträgerdichte Die Rekombination von Ladungsträgern benötigt neben dem Vorhandensein eines Rekombinationspfads (hier die Störstellen) natürlich auch die entsprechende Dichte Δn_s von Minoritätsladungsträgern an der Grenzfläche. Die zweite Strategie zur Reduzierung der Oberflächenrekombination besteht folglich darin, diese Dichte Δn_s der Elektronen an der Grenzfläche zu reduzieren. Dies wird durch ein sogenanntes Rückseitenfeld (back surface field, BSF) erreicht, wie in Bild 4.1b schematisch für den a-Si/c-Si-Heterorückkontakt skizziert. Prinzipiell erreicht man durch eine im Vergleich zur Basisdotierung höhere p-Typ-Dotierung an

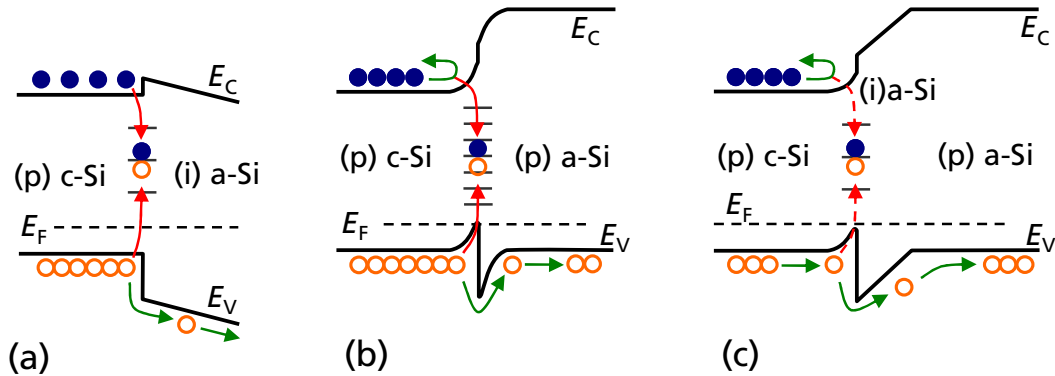


Bild 4.1: (a) Intrinsisches (i) a-Si:H sorgt für eine weitgehende Absättigung offener Bindungen an der c-Si-Oberfläche und reduziert somit die Rekombination der Ladungsträger. (b) Dotiertes (p) a-Si:H sorgt für einen Feldeffekt, der zur Reflexion von Elektronen und damit zu verringerter Rekombination an der Grenzfläche führt. (c) Die Kombination beider Effekte führt zu einer optimalen Rückseitenpassivierung bei gleichzeitiger guter elektrischer Kontaktierung durch die (p) a-Si:H-Schicht.

der Rückseite eine Bandverbiegung, wenn sich dadurch das Fermi-niveau E_F näher an die Valenzbandkante E_V verschiebt. Dadurch entsteht im Leitungsband E_C eine Potentialbarriere, die die Elektronen von der Grenzfläche zurückhält, wie durch den Pfeil in der Zeichnung angedeutet. Im Fall des (p) c-Si/(p) a-Si:H-Rückkontakts kommen die Aufweitung der Bandlücke und die damit einhergehenden Valenz- und Leitungsbanddiskontinuitäten ins Spiel. Trotz der hier beispielhaft identischen Abstände $E_F - E_V$ des Fermi-niveaus von den Valenzbandkanten führt die vergrößerte Bandlücke zu einer ausgeprägten Potentialbarriere im Leitungsband. Dies ist insbesondere aufgrund der Tatsache nützlich, dass sich das Fermi-niveau E_F in dotiertem a-Si:H nicht beliebig nahe an die Bandkanten verschieben lässt. Von Nachteil ist bei einer reinen (p) a-Si:H-Rückkontaktschicht die verhältnismäßig hohe Anzahl von Defekten, wie sie im Bild 4.1b durch die horizontalen Striche innerhalb der Bandlücke dargestellt werden. Im Gegensatz zur (i) a-Si:H-Passivierung führt die Dotierung der a-Si-Schicht zu einer weniger vollständigen Absättigung offener Bindungen an der c-Si-Oberfläche. Es bietet sich daher an, die Vorteile der beiden vorgestellten Strategien zu verbinden.

Kombination der beiden Strategien Bild 4.1c zeigt die Kombination der beiden diskutierten Passiviereffekte im Heterostrukturkonzept mit ganzflächiger Passivierung. Eine (i) a-Si:H-Schicht führt zu einer geringen Defektdichte an der Oberfläche, während

eine zusätzliche (p) a-Si:H-Schicht für den BSF-Effekt sorgt und Elektronen von der Grenzfläche reflektiert. Diese (p) a-Si:H-Schicht erfüllt zusätzlich noch eine weitere wichtige Aufgabe, indem sie den Stromtransport der Löcher im Valenzband über die undotierte (i) a-Si:H-Schicht ermöglicht, wie durch die Pfeile in der Zeichnung angedeutet. Die verhältnismäßig große Valenzbanddiskontinuität ΔE_V zwischen c-Si und (i) a-Si:H führt schließlich dazu, dass die Dicke der Passivierschicht einen kritischen Einfluss auf den Stromtransport hat, was in Kapitel 5 diskutiert wird.

4.2 Charakterisierung der Passivierschichten

Dieser Abschnitt stellt grundlegende Untersuchungen an unterstöchiometrischen a-SiO_x:H-Schichten für die Passivierung vor. Die Sekundärionen-Massenspektroskopie liefert zusammen mit Rutherford-Rückstreuungsmessungen die chemische Zusammensetzung, insbesondere den Gehalt von Kohlenstoff und Sauerstoff der Schichten. Der Sauerstoffeinbau führt zu einer Aufweitung der optischen Bandlücke, was sich in den Absorptionsspektren aus der photothermischen Deflektionsspektroskopie zeigt. Diese Aufweitung ist für die photovoltaisch inaktiven Passivierschichten prinzipiell wünschenswert, da sich dadurch die parasitäre Absorption von Licht reduziert. Mit zunehmendem Sauerstoffgehalt nimmt auch der Brechungsindex n der Schichten ab. Dieser Effekt ist im Hinblick auf die optischen Eigenschaften interessant: Eine optisch angepasste Schicht auf der Solarzellen-Vorderseite führt zu verminderter Reflexion, während sie an der Rückseite als Reflektor für nicht absorbiertes Licht dienen kann.

Depositionsparameter Die Depositionsparameter der Schichten zeigt Tab. 4.1. Durch den Gasfluss von [CO₂] lässt sich der Sauerstoffgehalt der Schichten einstellen. Im Plasma zersetzt sich CO₂ in CO und O, wobei O in die Schichten eingebaut wird. Der CO₂-Gasanteil

$$f_G = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{CO}_2] + [\text{SiH}_4]} \quad (4.16)$$

gibt das Verhältnis des CO₂-Gasflusses zum Gesamtgasfluss von CO₂ und SiH₄ an und ist der während der Depositionsserie variierte Parameter.

4.2.1 Schichtzusammensetzung

Sauerstoffgehalt Die Sekundärionen-Massenspektroskopie (SIMS) ist besonders geeignet für den Nachweis von Elementen geringer Konzentration. Die relativ hohen O-Konzentrationen der a-SiO_x:H-Schichten erfordern daher eine zusätzliche Kalibrierung der Messergebnisse. Zu diesem Zweck wurden an drei Proben Rutherford-Rückstreuungsmessungen durchgeführt. Nach einer Parameteranpassung liefern die Messungen den Sauerstoffgehalt c_O der Schichten, womit die SIMS-Werte skaliert werden. Bild 4.2a zeigt den so ermittelten Sauerstoffgehalt c_O über dem CO₂-Gasanteil f_G . Die Punkte für $f_G = 30\%$ und $f_G = 50\%$ repräsentieren die aus den RBS-Messungen gefundenen Werte. Die SIMS-Daten derselben f_G -Werte zeigen eine übereinstimmende Proportionalität mit den RBS-Daten, weshalb die Annahme zulässig erscheint, dass die restlichen Werte ebenfalls wie in der Darstellung gezeigt linear mit f_G skalieren.

Kohlenstoffgehalt Da die Schichten aus einem CO₂-haltigen Prozessgas abgeschieden werden, ist die Messung des Kohlenstoffgehalts von Interesse. Bild 4.2b zeigt die Kohlenstoffkonzentration N_C , die aufgrund der niedrigen Absolutwerte mit guter Genauigkeit direkt aus der SIMS-Messung ermittelt werden. Legt man eine Atomdichte $N \simeq 5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ der a-SiO_x:H-Schichten zugrunde, dann erhält einen Kohlenstoffgehalt zwischen $c_C = 0$ und 0,1 %, der somit zwei Größenordnungen unterhalb des entsprechenden Sauerstoffgehalts liegt. Bemerkenswert ist erneut die lineare Zunahme mit dem CO₂-Gasanteil f_G während der Schichtdeposition.

Tab. 4.1: PECVD-Parameter für die Herstellung der a-SiO_x:H-Schichten.

Parameter	Symbol	Wert
Substrattemperatur	T_S	$\simeq 190^\circ\text{C}$
Plasma-Anregungsfrequenz	ν_p	$= 81,4 \text{ MHz}$
Eingespeiste Plasmaleistungsdichte	P	$= 20 \text{ mW/cm}^2$
Depositionsdruck	p	$= 25 \text{ Pa}$
Abstand Elektrode-Substrat	d	$= 20 \text{ mm}$
Silan-Gasfluss	$[\text{SiH}_4]$	$= 10 \text{ bis } 20 \text{ sccm}$
Kohlendioxid-Gasfluss	$[\text{CO}_2]$	$= 0 \text{ bis } 10 \text{ sccm}$
Wasserstoff-Gasfluss	$[\text{H}_2]$	$= 20 \text{ sccm}$

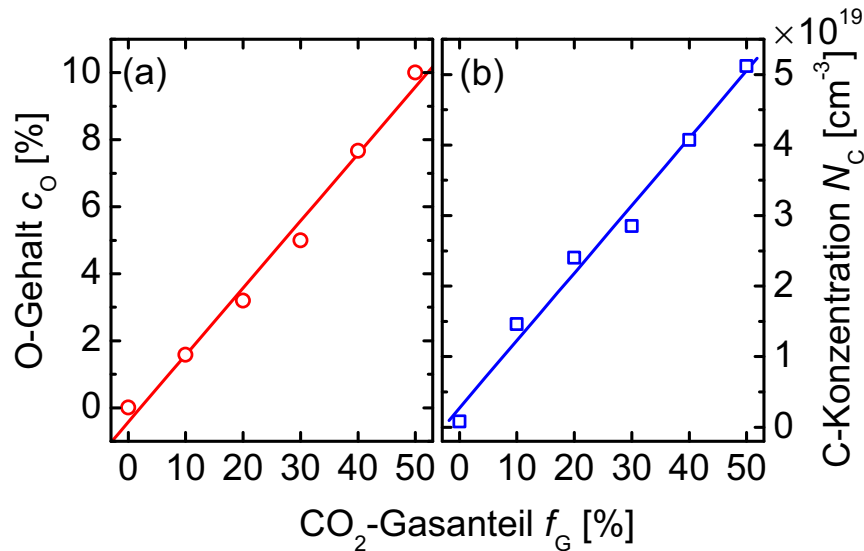


Bild 4.2: (a) Kombinierte SIMS- und RBS-Messungen liefern einen Sauerstoffgehalt c_O der a-SiO_x:H-Schichten, der linear mit dem CO₂-Gasanteil f_G zunimmt. (b) Die Kohlenstoffkonzentration N_C aus SIMS-Messungen zeigt eine ebenfalls lineare Zunahme mit f_G .

Proportionaler Einbau von O und C Die Ergebnisse zeigen, dass die gewählten Prozessparameter für Untersuchungen in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt sehr gut geeignet sind. Der Einbau von Sauerstoff und Kohlenstoff erfolgt linear mit dem Anteil f_G von CO₂ im Prozessgas. Zudem wird – wie gewünscht – nur ein sehr geringer Anteil des im Prozessgas zur Verfügung gestellten Kohlenstoffs eingebaut. Der Großteil des Kohlenstoffs entweicht als CO-Abgas aus der Prozesskammer.

4.2.2 Optische und elektrische Eigenschaften

Absorptionskoeffizient Die photothermische Deflektionsspektroskopie (PDS) liefert den Absorptionskoeffizienten $\alpha(E_{ph})$ über der Photonenenergie E_{ph} , wie in Bild 4.3a dargestellt. Für diese Messungen wurden Schichten mit einer Dicke von $d = 250$ nm bis 450 nm auf Borsilikatglas hergestellt. Für eine hohe Genauigkeit der Messungen wurden die Schichtdicken nach der PDS-Messung an derselben Stelle ermittelt, indem

die Schichten mit KOH abgeätzt und anschließend mit einem Nadelprofilometer an der Ätzkante vermessen wurden.

Aufweitung der optischen Bandlücke Die Spektren des Absorptionskoeffizienten α in Bild 4.3a verschieben sich mit zunehmendem Sauerstoffgehalt hin zu höheren Photonenenergien E_{ph} . Im Bild ist der CO_2 -Gasanteil f_G als Größe für den Sauerstoffgehalt c_O angegeben, der nach Bild 4.2a linear von $c_O = 0$ bis 10 % ansteigt. Die Verschiebung der Absorptionsspektren führt zu einer erhöhten Transparenz der Schichten bzw. zu einer Aufweitung der optischen Bandlücke E_{04} . Üblicherweise wird die optische Bandlücke bei einem festen Wert des Absorptionskoeffizienten $\alpha = 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ermittelt. Die gestrichelte horizontale Linie bei $\alpha = 10^4 \text{ cm}^{-1}$ in Bild 4.2a schneidet daher die Absorptionsspektren bei $E = E_{04}$. Bild 4.3b zeigt die so gefundenen E_{04} -Werte in Abhängigkeit vom CO_2 -Gasanteil f_G . Es zeigt sich ein weitgehend linearer Anstieg von $E_{04} = 1,91 \text{ eV}$ für die reine a-Si:H-Schicht mit $f_G = 0$ bis auf $E_{04} = 2,17 \text{ eV}$ für die

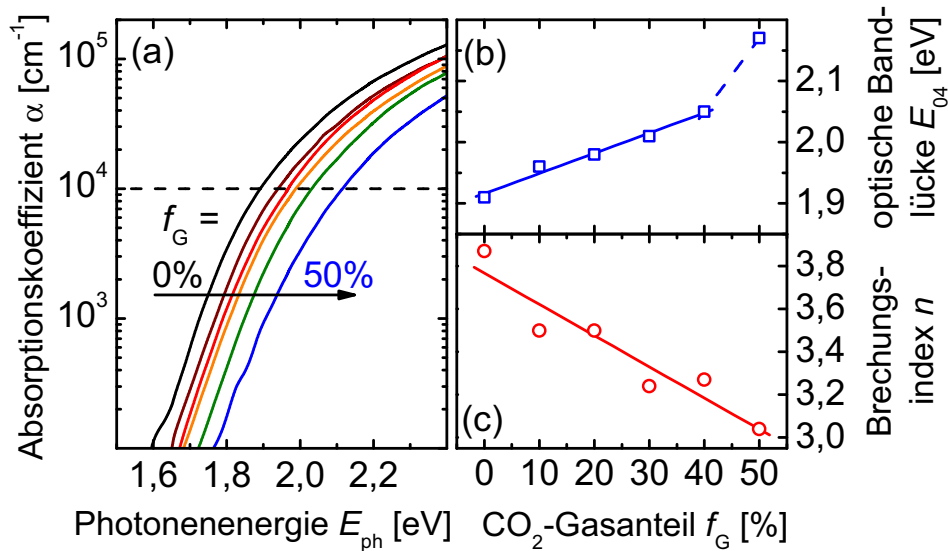


Bild 4.3: (a) Der Absorptionskoeffizient α verschiebt sich hin zu höheren Photonenenergien E_{ph} mit zunehmendem Anteil f_G von CO_2 im Prozessgas, was gleichbedeutend mit einem zunehmenden Sauerstoffgehalt c_O der Schichten ist. (b) Die optische Bandlücke E_{04} nimmt mit f_G zu und entspricht der Photonenenergie E_{ph} , bei welcher der Absorptionskoeffizient $\alpha = 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ist. (c) Der Brechungsindex n der Schichten nimmt linear mit f_G ab.

Schicht mit $f_G = 50\%$ und einem Sauerstoffgehalt $c_O = 10\%$. Die durchgezogene und gestrichelte Linie in Bild 4.3b zeigt den sehr linearen Bereich bis $f_G = 40\%$ und die Abweichung nach oben für die Probe mit $f_G = 50\%$. Aus diesen Ergebnissen ergibt sich eine Gesamtaufweitung der optischen Bandlücke von $\Delta E_{04} = 260\text{ meV}$, was vorteilhaft für die Verringerung parasitärer optischer Absorption in den Passivierschichten ist. Dieser Effekt ist insbesondere für die Emitterpassivierung an der Vorderseite der Solarzelle wünschenswert.

Brechungsindex Die PDS-Messungen liefern Informationen über den Brechungsindex n der Schichten. Aus den gemessenen Schichtdicken erhält man durch Anpassung an die Interferenzen näherungsweise Werte für n . Bild 4.3c zeigt die Abnahme des Brechungsindizes von $n = 3,9$ bis auf $3,0$ mit zunehmendem Gasanteil f_G .

Schichtleitfähigkeit Die Messung von Strom-/Spannungskennlinien an einer koplaren Kontaktanordnung auf den Schichten liefert die elektrische Dunkelleitfähigkeit σ des Materials. Die Proben befinden sich dazu in einem evakuierten Kryostaten und werden vor der Messung bei $T_A = 160^\circ\text{C}$ ausgeheizt, um Oberflächenwasser zu entfernen, das einen zusätzlichen Strompfad bilden und die Messung verfälschen würde. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden Strom-/Spannungskennlinien aufgezeichnet und die Leitfähigkeit σ ermittelt. Bild 4.4a zeigt σ in Abhängigkeit vom CO_2 -Gasanteil f_G . Die Leitfähigkeit der reinen a-Si:H-Schicht mit $f_G = 0\%$ liegt bei $\sigma = 2 \times 10^{-13}\text{ S/cm}$. Das Einbringen von CO_2 in das Prozessgas führt zu einem deutlichen sprunghaften Anstieg der Leitfähigkeit um annähernd drei Größenordnungen auf $\sigma > 10^{-10}\text{ S/cm}$ für $f_G = 10\%$. Mit weiter zunehmendem Sauerstoffgehalt geht die Leitfähigkeit wieder zurück und sinkt auf $\sigma = 4 \times 10^{-12}\text{ S/cm}$ für die $f_G = 50\%$ -Probe. Dieses Verhalten ist vermutlich auf einen Dotiereffekt des eingebauten Sauerstoffs zurückzuführen. Die linear überlagerte Aufweitung der Bandlücke führt für höhere Sauerstoffkonzentrationen zu einer Verringerung der Leitfähigkeit. Prinzipiell besitzt Sauerstoff, der auf einen Si-Platz in das Material eingebaut wird, zwei überschüssige Elektronen, die er an das Leitungsband abgeben kann und somit zu einer n-Typ-Dotierung des Materials beiträgt. Allerdings sind die Hintergründe der Sauerstoff-Dotierung Gegenstand kontroverser Diskussionen [93, 94].

Bor-Dotierung Bild 4.4b gibt einen weiteren Hinweis auf die n-Leitung des undotierten a-SiO_x:H-Materials. Durch Zugabe von Trimethylboran (TMB) zum Prozessgas

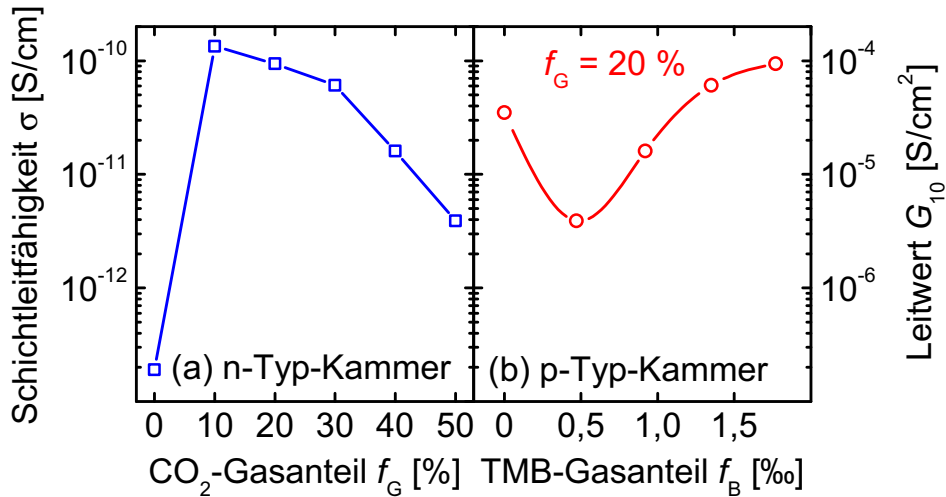


Bild 4.4: (a) Die elektrische Dunkelleitfähigkeit σ bei Raumtemperatur der a-SiO_x:H-Schichten nimmt mit dem Einbau von Sauerstoff für $f_G > 0$ zunächst sprunghaft zu und wegen der Aufweitung der Bandlücke mit zunehmendem Sauerstoffanteil f_G wieder ab. (b) Bor-dotierte Schichten mit $f_G = 20\%$ zeigen einen Kompensationseffekt der sauerstoffinduzierten n-Leitung. Mit zunehmendem Trimethylboran-Anteil f_B im Prozessgas nimmt die Leitfähigkeit nach der Überkompensation zu.

wird eine p-Typ-Dotierung des Materials erreicht. Eine p-leitende Passivierschicht ist von grundsätzlichem Interesse für den Heterostruktur-Rückkontakt auf p-Typ c-Si. Bild 4.4b zeigt die an koplanaren Kontakten gemessene Leitfähigkeit σ in Abhängigkeit vom Anteil f_B des TMB am Prozessgas für eine Schicht mit einem CO₂-Gasanteil von $f_G = 20\%$. Ausgehend vom undotierten Material für $f_B = 0\%$ nimmt die Leitfähigkeit σ mit der Dotierung f_B zunächst ab. Die Unterschiede in der Leitfähigkeit der beiden nominell identischen Proben für $f_B = 0\%$ und $f_G = 20\%$ lassen sich durch die Verwendung verschiedener Prozesskammern für die undotierten und die bordotierten a-SiO_x:H-Schichten erklären. Auch eine statistische Schwankung muss bei den sehr niedrigen gemessenen Strömen berücksichtigt werden.

Die Abnahme der Leitfähigkeit mit zunehmender TMB-Dotierung deutet auf einen Kompensationseffekt hin, wobei die durch den Sauerstoff verursachte n-Typ-Dotierung durch die p-Typ-Dotierung des Bors aufgehoben wird. Das Fermi-niveau E_F , das sich zunächst näher an der Leitungsbandkante E_C befindet, verschiebt sich zur Mitte der

Bandlücke E_g hin. Nach Überschreiten des für die Kompensation nötigen Dotierniveaus verschiebt sich E_F in Richtung Valenzbandkante E_V und die Leitfähigkeit σ nimmt zu. Allerdings erreicht die Leitfähigkeit für $f_B = 0,19\%$ lediglich einen Wert von $\sigma = 10^{-10} \text{ S/cm}$, der zu sättigen scheint. Die rechte Achse von Bild 4.4b gibt eine Abschätzung für den transversalen Leitwert G_{10} durch eine $d = 10 \text{ nm}$ dicke Passivierschicht hindurch an. Der flächenbezogene Volumenleitwert $G_{10} = \sigma/d$ in $[\text{S/cm}^2]$ erreicht für $f_B = 0,19\%$ einen Wert von $G_{10} = 10^{-4} \text{ S/cm}^2$. Ohne weitere Stromtransportpfade würde eine $d = 10 \text{ nm}$ dicke Passivierschicht an der Rückseite einer Solarzelle so zu einem inakzeptabel hohen Serienwiderstand von $R = 10 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ führen.

4.3 Infrarot-Schwingungsspektroskopie

Die Infrarot-Schwingungsspektroskopie dient der Analyse von Molekülschwingungen im Material. Beim unterstöchiometrischen $\text{a-SiO}_x\text{:H}$ sind insbesondere die Auswertung der Si–O- und Si–H-Schwingungen interessant. Die Schichten werden auf kristallines Silizium mit einer p-Typ-Dotierung von $N_A \approx 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ und einer ausreichend guten IR-Transparenz abgeschieden. Aufgrund der niedrigen Schichtdicken von $d = 250 \text{ nm}$ bis 450 nm werden die gemessenen Absorptionskoeffizienten α um den Korrekturfaktor κ aus Gl. (2.13) korrigiert.

4.3.1 Infrarotspektroskopie bei Raumtemperatur

Die $\text{a-SiO}_x\text{:H}$ -Schichten zeigen drei wesentliche Absorptionsbanden in den Spektren aus Bild 4.5a und b:

- Bei $k = 1000 \text{ cm}^{-1}$ zeigen sich die Si–O–Si-Streckschwingungen (stretching modes) in Verbindung mit einem Peak bei 780 cm^{-1} , der auf stark gekoppelte Si–H- und Si–O–Si-Moden zurückgeführt wird [95].
- Si–H-Streckschwingungen im Bereich oberhalb $k > 1900 \text{ cm}^{-1}$, die eine deutliche Verschiebung von 2000 cm^{-1} nach 2090 cm^{-1} mit zunehmendem Sauerstoffgehalt aufweisen.
- Die Absorptionsbanden um $k = 640 \text{ cm}^{-1}$ werden sowohl Si–H-Wippschwingungen (wagging modes) als auch Si–O-Biegeschwingungen zugeordnet [96]. Die kaum vorhandene Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt zeigt, dass hier die Si–H-Biegeschwingungen dominieren.

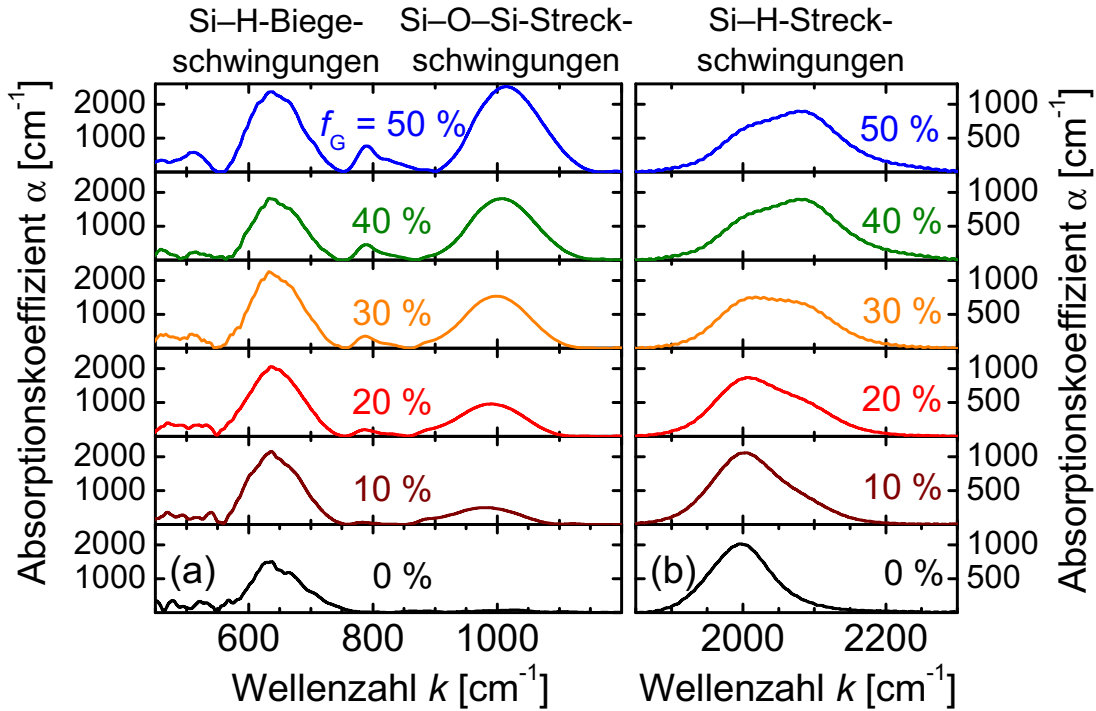


Bild 4.5: (a) Die Spektren der a-SiO_x:H-Absorptionskoeffizienten $\alpha(k)$ zeigen mit zunehmendem CO₂-Gasanteil f_G eine Zunahme der Si-O-Si-Streckschwingungen bei $k = 1000 \text{ cm}^{-1}$. Die Si-H-Biegeschwingungen um $k = 640 \text{ cm}^{-1}$ zeigen nur eine geringe Abhängigkeit von f_G , während sich (b) die Si-H-Streckschwingungen im Bereich $k > 1900 \text{ cm}^{-1}$ hin zu höheren Wellenzahlen verschieben.

Im Folgenden werden die beiden vom Sauerstoffgehalt abhängigen Absorptionsbanden diskutiert: (i) die Si-O-Si-Streckschwingungen um $k = 1000 \text{ cm}^{-1}$ und (ii) die Si-H-Streckschwingungen oberhalb 1900 cm^{-1} .

4.3.1.1 Si-O-Si-Streckschwingungen

Der Absorptionspeak um $k = 1000 \text{ cm}^{-1}$ nimmt mit zunehmendem CO₂-Gasanteil f_G zu. Wie in Abschnitt 2.2.3 beschrieben, lässt sich eine quantitative Aussage über die Anzahl der Bindungen treffen, indem man die integrierte Absorption I_{SiO} berechnet. Dazu wird das Spektrum nach Gl. (2.11) im Bereich des Absorptionspeaks integriert. Bild 4.6a zeigt die so gefundene integrierte Absorption I_{SiO} in Abhängigkeit vom CO₂-

Anteil f_G . Es zeigt sich ein linearer Zusammenhang, wie er bereits in Bild 4.2a für den Sauerstoffgehalt $c_O(f_G)$ gefunden wurde. Da sowohl $I_{SiO}(f_G)$ als auch $c_O(f_G)$ linear von f_G abhängen, lässt sich ein direkter Proportionalitätsfaktor zwischen I_{SiO} und c_O finden. Um auf die üblicherweise verwendeten Einheiten zu kommen, rechne ich den Sauerstoffgehalt c_O unter der Annahme einer atomaren Dichte von $N = 5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ in eine Sauerstoffkonzentration $N_O = c_O N$ um. Aus einer linearen Anpassung an I_{SiO} aus Bild 4.6a ergibt sich mit Gl. (2.12) die Oszillatorstärke

$$A_{SiO} = (1,4 \pm 0,2) \times 10^{19} \text{ cm}^{-3} \quad (4.17)$$

als Proportionalitätsfaktor zwischen der integrierten Absorption I_{SiO} und der Sauerstoffkonzentration N_O . Dieser Wert liegt etwas über den $9,5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, die Lucovsky [97] für Schichten mit einem Sauerstoffgehalt $c_O < 15\%$ angibt, also für den Bereich der vorliegenden Schichten. Der gefundene Wert passt etwas besser zu Literaturwerten, wie sie für Schichten mit höherem Sauerstoffgehalt $c_O > 15\%$ gefunden wurden [98,99].

Verschiebung des Absorptionsmaximums Wie in Bild 4.6b dargestellt, zeigen die Si–O–Si-Absorptionspeaks aus Bild 4.5a eine weitgehend lineare Verschiebung des Maximums bei k_{SiO} hin zu höheren Wellenzahlen mit zunehmendem f_G . Für diesen Effekt lassen sich drei Erklärungsansätze finden, die im Folgenden diskutiert werden: (i) der Induktionseffekt rückgebundenen Sauerstoffs, (ii) eine inhomogene Verteilung („Clustern“) des Sauerstoffs in den Schichten und (iii) der Einfluss der Dielektrizitätskonstanten ϵ des Materials auf die Schwingungsfrequenz.

Induktionseffekt von rückgebundenem Sauerstoff Die angeregten Si–O–Si-Moleküle befinden sich eingebettet in die amorphe Matrix des hauptsächlich aus Si-Atomen bestehenden Materials. Je höher der Sauerstoffgehalt, desto wahrscheinlicher ist es, dass wenigstens eines der beiden Si-Atome mit einem seiner drei freien Valenzelektronen an ein weiteres O-Atom *rückgebunden* ist. Wegen der starken Elektronegativität von Sauerstoff führt diese O-Rückbindung im Vergleich zur Bindung an ein Si-Atom zu einer Verringerung der Bindungslänge der in Schwingung befindlichen Si–O-Bindung [100,101].

Dies hat eine Erhöhung der Resonanzfrequenz des Moleküls zur Folge, was sich in der Verschiebung der Peakwellenzahl k_{SiO} hin zu höheren Frequenzen ausdrückt. Ausgehend von einer statistischen Verteilung des Sauerstoffs in den Schichten hat Morimoto [102] die zu erwartende Verschiebung des Peaks berechnet. Dabei wurden die

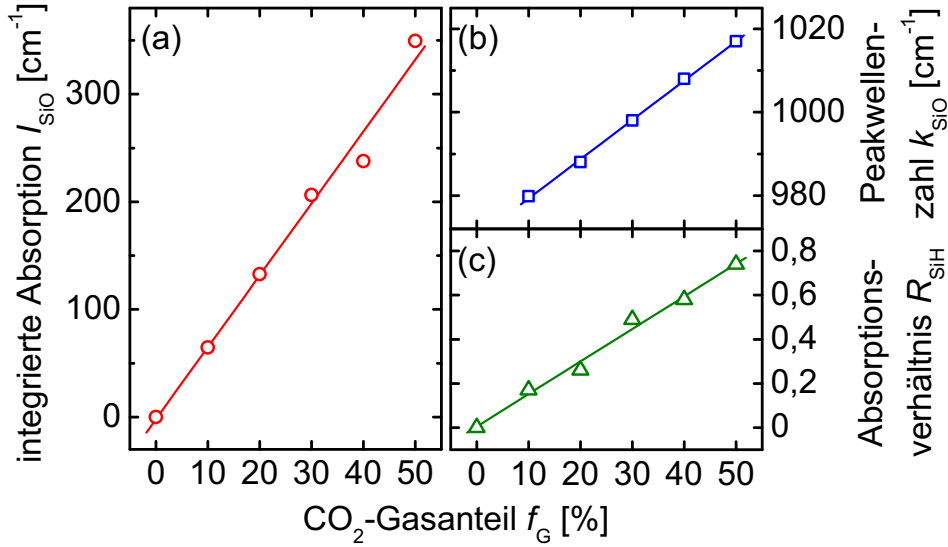


Bild 4.6: (a) Die integrierte Absorption I_{SiO} der Si–O–Si-Streckschwingungen um $k = 1000 \text{ cm}^{-1}$ nimmt mit steigendem Sauerstoffgehalt (zunehmender CO₂-Gasanteil f_G) linear zu. (b) Die Wellenzahl k_{SiO} des Peaks der Si–O–Si-Streckschwingung verschiebt sich hin zu höheren Werten mit zunehmendem f_G . (c) Das Absorptionsverhältnis R_{SiH} drückt die Verschiebung der Si–H-Streckschwingungen von $k = 2000 \text{ cm}^{-1}$ nach 2090 cm^{-1} mit zunehmendem Sauerstoffgehalt aus.

verschiedenen möglichen Bindungskonfigurationen und ihre jeweilige Wahrscheinlichkeit in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration berücksichtigt und überlagert. Es folgt die lineare Abhängigkeit [103]

$$k_{\text{SiO}} = (940 + 70x) \text{ cm}^{-1} \quad (4.18)$$

vom Stöchiometrieparameter

$$x = \frac{c_{\text{O}}}{1 - c_{\text{O}}}, \quad (4.19)$$

der sich aus der Sauerstoffkonzentration c_{O} ergibt. Der Verlauf von $k_{\text{SiO}}(f_G)$ in Bild 4.6b lässt sich gut linear approximieren. Mit dem bekannten linearen Zusammenhang $c_{\text{O}}(f_G)$ erhält man zunächst $k_{\text{SiO}}(c_{\text{O}})$. Um die Abhängigkeit vom Stöchiometrieparameter x zu erhalten, verwende ich die Näherung $x \approx 1,1c_{\text{O}}$ für Gl. (4.19), was für Sauerstoffkonzentrationen $c_{\text{O}} \leq 10\%$ ausreichend genau ist. Damit ergibt sich

$$k_{\text{SiO}} = (974 + 400x) \text{ cm}^{-1} \quad (4.20)$$

die im Vergleich zur Abhängigkeit aus Gl. (4.18) wesentlich stärker vom Stöchiometrieparameter x abhängt. Die Steigung der Geraden ist mehr als fünfmal höher als im Morimoto-Modell, das folglich keine zufriedenstellende Erklärung für den beobachteten Effekt liefert.

Inhomogene Verteilung von O in den Schichten Eine mögliche Erklärung für den beobachteten Effekt liefern Haga und Watanabe [103], indem sie ein Zwei-Phasen-Modell für $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ -Schichten vorschlagen. Darin sind Si-reiche Cluster in eine O-reiche Phase eingebettet. Das inhomogene Material besitzt auf der mikroskopischen Ebene Bereiche höherer und niedrigerer Sauerstoffkonzentration, die im Mittel dem Wert für c_{O} entsprechen, wie er aus der massenspektroskopischen Analyse hervorgeht. Die gemessene Infrarotabsorption besteht demzufolge aus einer Überlagerung der Schwingungsfrequenzen von Si–O–Si in einer a-Si-Umgebung bei $k = 940\text{ cm}^{-1}$ und von Si–O–Si in SiO_2 bei $k = 1075\text{ cm}^{-1}$ [100,104]. Dies kann eine ausgeprägtere Verschiebung der Peakwellenzahl k_{SiO} mit zunehmendem Sauerstoffgehalt im Vergleich zu einer homogenen Verteilung derselben Gesamtkonzentration c_{O} erklären. Das Modell könnte zusätzlich die in Gl. (4.17) gefundene hohe Oszillatorstärke A_{SiO} erklären, die in der Literatur Schichten mit höherem Sauerstoffgehalt zugeschrieben wird.

Einfluss der Dielektrizitätskonstanten Ein weiterer Erklärungsansatz beruht auf dem Einfluss der Dielektrizitätskonstanten ϵ des Materials auf die Schwingungsfrequenz der Moleküle. Die dielektrische Umgebung hat Einfluss auf die Schwingung ionischer Bindungen bzw. von Bindungen mit gemischt ionischem und kovalentem Anteil. Je höher die Dielektrizitätskonstante ϵ des umgebenden Materials, desto stärker wird die Schwingungsfrequenz abgesenkt, was qualitativ durch den abschirmenden Effekt induzierter Bildladungen erklärt wird [105–108].

4.3.1.2 Si–H-Streckschwingungen

Bild 4.5b zeigt die Si–H-Streckschwingungen um $k \approx 2000\text{ cm}^{-1}$. Die reine a-Si:H-Schicht mit $f_{\text{G}} = 0$ zeigt eine einzige gaußförmige Absorptionsbande bei einer Wellenzahl $k = 2000\text{ cm}^{-1}$. Mit zunehmendem Sauerstoffgehalt nimmt diese Absorption ab und ein zweiter Peak bei 2090 cm^{-1} erscheint und nimmt zu. Die Absorption bei $k = 2000\text{ cm}^{-1}$ ist typisch für amorphes, undotiertes Silizium. Die Wellenzahl korrespondiert mit der Frequenz der Streckschwingung von Si–H in kompaktem Material [107].

Ursprung der Si–H-Absorption bei 2090 cm^{-1} Der Interpretation des höherfrequenten Absorptionspeaks bei $k = 2090\text{ cm}^{-1}$ liegen erneut die bereits für die Si–O–Si-Streckschwingungen diskutierten Erklärungsmodelle zugrunde: (i) der Einfluss rückgebundenen, stark elektronegativen Sauerstoffs sowie (ii) der Einfluss der dielektrischen Umgebung auf die Schwingungsfrequenzen, wobei hier die Mikrostruktur eine entscheidende Rolle spielt. Daneben existiert ein Erklärungsmodell, das die unterschiedlichen Schwingungsfrequenzen auf den Unterschied von Si–H-Schwingungen in SiH- und SiH₂-Konfigurationen zurückführt [101].

Induktionseffekt von rückgebundenem Sauerstoff Diesem Modell liegt wieder der Einfluss der starken Elektronegativität von Sauerstoff zugrunde, der an die infrarotaktiven Si–H-Moleküle rückgebunden ist. Durch die Verringerung der Si–H-Bindungslänge nimmt die Schwingungsfrequenz zu. Da an ein Si–H-Molekül bis zu drei O-Atome rückgebunden sein können, folgen aus den möglichen Bindungskonfigurationen O_n–Si_{3–n}–Si–H für $n = 0$ bis 3 verschiedene diskrete Si–H-Schwingungsniveaus bei $k = 2000, 2100, 2195$ und 2265 cm^{-1} . [97, 109].

Einfluss der Mikrostruktur auf die Si–H-Schwingung Die Ergebnisse der H-Effusion (Bild 3.4 in Abschnitt 3.2) führten zur Schlussfolgerung, dass sich mit zunehmendem Sauerstoffgehalt der Schichten eine zunehmend leerstellenreiche Struktur ausbildet. Die Unterschiede der dielektrischen Umgebung in kompaktem Material und an Oberflächen führt zu verschiedenen Si–H-Schwingungsfrequenzen [105–107]. Aufgrund der höheren Dielektrizitätskonstanten der Umgebung im Volumen des Materials liegt die Si–H-Schwingungsfrequenz dort bei $k = 2000\text{ cm}^{-1}$, während die niedrigere effektive Dielektrizitätskonstante an Oberflächen zu einer Frequenzverschiebung auf $k \simeq 2100\text{ cm}^{-1}$ führt.

Eine leerstellenreiche Struktur, wie sie für zunehmenden Sauerstoffgehalt beobachtet wird, führt zur Ausbildung innerer Oberflächen, an denen Si–H-Bindungen bei der erhöhten Frequenz von $k \simeq 2100\text{ cm}^{-1}$ schwingen. Die Zunahme von Leerstellen im Material führt dann zu einer Verschiebung der dominierenden Si–H-Schwingungsfrequenz von $k = 2000\text{ cm}^{-1}$ auf 2090 cm^{-1} .

Verhältnis der beiden Si–H-Peaks Da sowohl einfach rückgebundener Sauerstoff als auch die Ausbildung einer offenen Mikrostruktur eine Verschiebung der Si–H-Streckschwingung voraussagen, lässt sich ohne Weiteres keine eindeutige Aussage über

die Richtigkeit der vorgestellten Erklärungsmodelle treffen. Unabhängig von der Natur der Verschiebung der Si–H-Schwingungspeaks gibt die Größe

$$R_{\text{SiH}} = \frac{I_{\text{SiH}}^{2090}}{I_{\text{SiH}}^{2090} + I_{\text{SiH}}^{2000}} \quad (4.21)$$

das Verhältnis der integrierten Absorption I_{SiH}^{2090} bei $k = 2090 \text{ cm}^{-1}$ zur Summe $I_{\text{SiH}}^{2000} + I_{\text{SiH}}^{2090}$ der integrierten Si–H-Absorptionsbanden an. Für Schichten, bei denen sich die Peakverschiebung eindeutig auf den Einfluss der Mikrostruktur zurückführen lässt, wird diese Größe Mikrostrukturparameter genannt. Die Anpassung von Gaußkurven an die Spektren in Bild 4.5b ergibt das Absorptionsverhältnis $R_{\text{SiH}}(f_G)$ aus Bild 4.6c.

4.3.2 Thermische Entwicklung der Infrarotabsorption

Um einen tieferen Einblick in die Natur der Si–O–Si- und Si–H-Streckschwingungen zu erhalten, bieten sich thermische Ausheizexperimente an den Proben an. Dazu wird eine Reihe von weiteren Proben mit CO_2 -Gasanteilen von $f_G = 10 \%$, 30% und 50% auf c-Si-Substraten hergestellt. Nach der Deposition werden die Proben im Effusionsofen linear mit einer Heizrate von 20 K/min bis auf Schlusstemperaturen von $T_A = 400, 600, 800$ und 1050°C ausgeheizt. Das Ausheizen in der Effusionsapparatur führt zum einen zu einer guten Vergleichbarkeit mit den Effusionsspektren und zum anderen verhindert das Vakuum die Eindiffusion von Gasen aus der Umgebung. Nach dem Ausheizen werden die Infrarotspektren aller ausgeheizten und der nicht ausgeheizten Proben gemessen.

4.3.2.1 Si–O–Si-Streckschwingungen

Die Bilder 4.7a-c zeigen die Si–O–Si-Streckschwingungen der mit den angegebenen CO_2 -Gasanteilen f_G hergestellten Proben. Unterschiede in den Absolutwerten der nicht ausgeheizten („n.a.“) Proben im Vergleich zu den Spektren aus Bild 4.5a lassen sich auf die Unsicherheit der Schichtdickenbestimmung zurückführen. Es zeigen sich mit der Zunahme der Si–O–Si-Absorptionspeakhöhen (Achsenskalierung angepasst) und der leichten Verschiebung der Peaks zu höheren Wellenzahlen die in Abschnitt 4.3.1.1 diskutierten Effekte. Ein Ausheizen der Proben führt zu einer weiteren Verschiebung der Peakposition bei k_{SiO} zu höheren Wellenzahlen, wie die Darstellung von k_{SiO} über der Ausheiztemperatur T_A in den Bildern 4.7d-f zeigt.

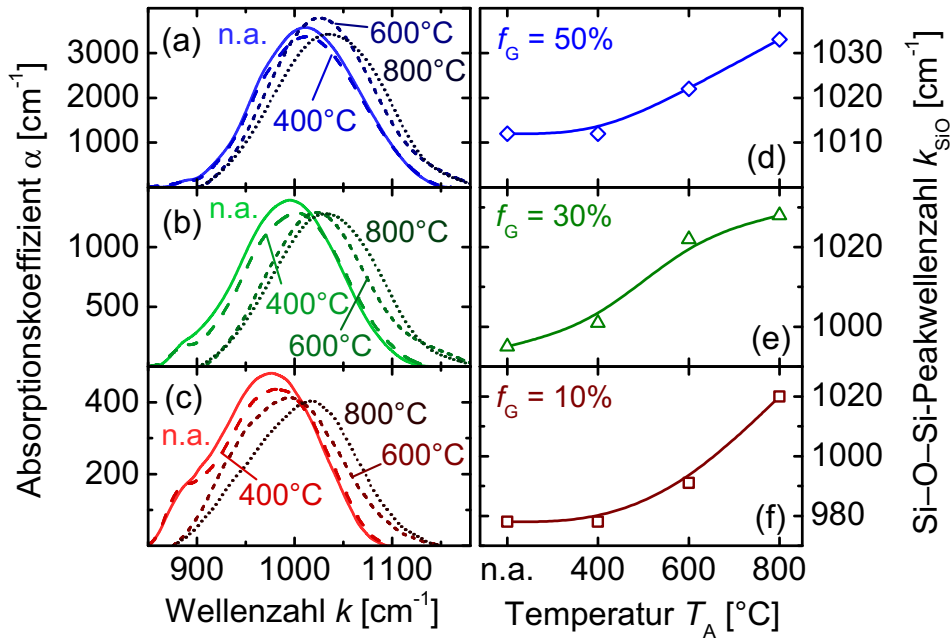


Bild 4.7: (a-c) Entwicklung der Si–O–Si-Absorptionsspektren $\alpha(k)$ für verschiedene CO₂-Gasanteile f_G unter linearem Ausheizen mit einer Heizrate $\beta = 20 \text{ K/min}$ bis auf die angegebenen Temperaturen T_A . (d-f) Mit zunehmender Temperatur T_A verschieben sich die Maxima der Absorptionsbanden ausgehend von den nicht ausgeheizten („n.a.“) Proben zu höheren Wellenzahlen k_{SiO} .

Interpretation der Peakverschiebung Für die Verschiebung der Si–O–Si-Absorption mit zunehmendem Sauerstoffgehalt wurden in Abschnitt 4.3.1.1 die drei Erklärungsmodelle Induktionseffekt, Sauerstoff-Clustern und der Einfluss der Dielektrizitätskonstante vorgestellt. Es soll nun überprüft werden, inwiefern diese Modelle die weitere Verschiebung der Absorption mit dem Ausheizen der Proben erklären können. Da die Proben im Vakuum getempert wurden, lässt sich die Eindiffusion von Sauerstoff aus der Umgebung ausschließen.

Während des Ausheizens verlieren die Schichten Wasserstoff, was zu einer Zunahme der Dielektrizitätskonstanten führt. Die dadurch vorhergesagte Verringerung der Schwingungsfrequenz steht jedoch im Widerspruch zu den experimentellen Beobachtungen. Da der Gesamtsauerstoffgehalt der Schichten unverändert bleibt, ist in homogenem Material keine Abnahme der Dielektrizitätskonstanten zu erwarten, die eine Zunahme

von k_{SiO} erklären könnte. Dies spricht nicht generell dagegen, dass die Dielektrizitätskonstante Einfluss auf die Peakverschiebung hat, allerdings muss hier ein überlagerter Effekt dominieren.

Die Verschiebung von k_{SiO} lässt sich mit dem Modell des inhomogen in Clustern vorliegenden Sauerstoffs erklären, wenn man annimmt, dass das Ausheizen zu einer Erhöhung der Segregation und zu einer verstärkten Ausbildung von SiO_2 -Umgebungen in den sauerstoffreichen Bereichen führt. Da die Diffusion von Sauerstoffatomen bei $T_A = 600^\circ\text{C}$ unwahrscheinlich ist, dort jedoch bereits eine deutliche Verschiebung des Peaks stattfindet, erscheint eine Umordnung benachbarter Si-, O- und H-Atome wahrscheinlicher. Das lokale Clustern von Sauerstoff in ähnlich hergestellten a- $\text{SiO}_x\text{:H}$ -Schichten wurde von Wang et al. unter anderem in der Transmissions-Elektronenmikroskopie beobachtet [110].

Das Modell des Induktionseffekts rückgebundenen Sauerstoffs erlaubt eine Erklärung der Peakverschiebung mit dem Ausheizen, die dem Effekt der Phasensegregation nicht zwangsläufig widerspricht. Eine wichtige Rolle kann dabei die Ausdiffusion von Wasserstoff spielen. Da Wasserstoff in den Schichten hauptsächlich an Si-Atome gebunden ist, führt die Ausdiffusion von Wasserstoff zu einer teilweisen Rekonstruktion von Si-Si-Bindungen. Wegen der höheren Elektronegativität rückgebundenen Wasserstoffs gegenüber Si sollte der Verlust von H und die Schließung von Si-Si-Bindungen jedoch zunächst zu einer Absenkung der Si-O-Si-Schwingungsfrequenz führen. Allerdings ist auch die Schließung von Si-O-Bindungen möglich, die durch den hohen Wasserstoffgehalt zunächst getrennt waren. Dieses Modell kann prinzipiell auch die Bildung von SiO_2 -Umgebungen erklären und steht damit nicht im Widerspruch zum Modell der Phasensegregation.

Die Ausheizexperimente konnten zwar keine abschließende Klärung der Einflüsse auf die Si-O-Si-Schwingungsfrequenz erbringen; es erscheint jedoch schlüssig, dass die Ausdiffusion von Wasserstoff zu strukturellen Veränderungen im Material führt, die – sei es durch Phasensegregation oder durch eine Veränderung der Bindungsumgebung – zu einer Verschiebung der Schwingungsfrequenzen führen.

4.3.2.2 Si-H-Biegeschwingungen

Die Bilder 4.8a-c zeigen die Infrarotabsorption im Bereich um $k = 640\text{ cm}^{-1}$ für die nicht ausgeheizten („n.a.“) und für die getemperten Proben. Ab einer Temperatur von $T_A = 600^\circ\text{C}$ zeigt sich eine deutliche Abnahme der Absorptionspeaks, die für höhere Temperaturen vollständig verschwinden. Dieses Ergebnis deckt sich mit der bereits

einleitend getroffenen Annahme, dass die ebenfalls in diesem Schwingungsbereich vermuteten Si–O-Wippschwingungen bei den vorliegenden Proben keine beobachtbare Rolle spielen.

4.3.2.3 Si–H-Streckschwingungen

In den Bildern 4.8d-f zeigen sich die Absorptionspeaks der Si–H-Streckschwingungen. Im Gegensatz zu den Spektren der nominell bei gleichen Depositionsbedingungen hergestellten Schichten aus Bild 4.5b zeigt insbesondere die mit einem CO₂-Gasanteil von $f_G = 50\%$ (Sauerstoffgehalt $c_O = 10\%$) hergestellte Probe in Bild 4.8d einen dritten Peak

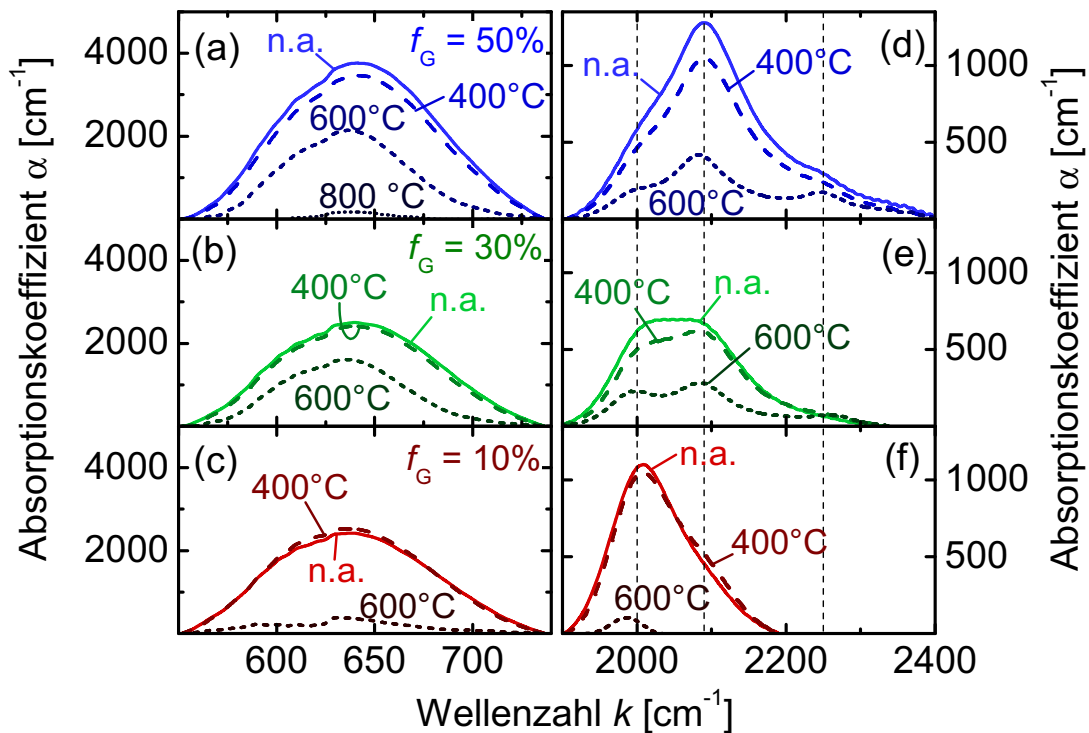


Bild 4.8: (a-c) Entwicklung der Si–H-Absorptionsspektren $\alpha(k)$ unter linearem Ausheizen mit einer Heizrate $\beta = 20 \text{ K/min}$ bis auf die angegebenen Temperaturen T_A . Mit zunehmendem Tempern nehmen die Si–H-Biegeschwingungen durch Ausdiffusion von H ab. (d-f) Die Si–H-Streckschwingungen treten in drei Wellenzahlbereichen auf, die durch die senkrechten Linien skizziert sind.

bei $k = 2250 \text{ cm}^{-1}$, der nur durch das Modell des mehrfach rückgebundenen Sauerstoffs erklärt werden kann (vgl. Abschnitt 4.3.1.2). In Übereinstimmung mit den Spektren aus Bild 4.5b zeigen auch die Bilder 4.8d-f eine Verschiebung der dominierenden Absorption von $k = 2000 \text{ cm}^{-1}$ hin zu 2090 cm^{-1} mit zunehmendem Sauerstoffgehalt. Dieser Effekt wurde einerseits auf eine ausgeprägtere leerstellenreiche Struktur und andererseits auf rückgebundenen Sauerstoff zurückgeführt.

Erwartungsgemäß nehmen alle Si-H-Absorptionspeak mit zunehmender Ausheiztemperatur aufgrund der Ausdiffusion von Wasserstoff ab. Qualitativ zeigen die Spektren der Schichten mit höherem Sauerstoffgehalt in den Bildern 4.8d und e eine deutlichere Ausprägung der einzelnen Absorptionsbereiche mit zunehmender Ausheiztemperatur. Gleichzeitig nimmt die Absorption bei 2250 cm^{-1} langsamer ab als die Absorption bei kleineren Wellenzahlen.

Wie in den Abschnitten 2.3.2 und 3.2 diskutiert, geht mit dem Ausheizen und der Ausdiffusion von Wasserstoff eine mikrostrukturelle Veränderung des Materials einher. Das Netzwerk miteinander verbundener Leerstellen bricht zusammen, was zu einer Verdichtung der Materialstruktur führt. Legt man das auf der Mikrostruktur beruhende Erklärungsmodell für die Absorption bei $k = 2090 \text{ cm}^{-1}$ zugrunde, dann sollte eine weitgehende Rekonstruktion des Materials zu einer Verschiebung nach $k = 2000 \text{ cm}^{-1}$ führen. Die dem entgegenstehenden experimentellen Ergebnisse lassen zwei Schlussfolgerungen zu: (i) das Material rekonstruiert nicht vollständig, sondern es bilden sich isolierte Leerstellen aus, die weiterhin zu den Peaks bei $k = 2090 \text{ cm}^{-1}$ beitragen. Allerdings sollte bereits eine teilweise Rekonstruktion zu einer Abnahme der 2090 cm^{-1} -Absorption führen, was experimentell nicht beobachtet wird. (ii) die Peaks bei $k = 2090 \text{ cm}^{-1}$ lassen sich auf den Induktionseffekt rückgebundenen Sauerstoffs zurückführen und sind daher weitgehend unabhängig von einer Materialrekonstruktion. Das Vorhandensein des Peaks bei $k = 2250 \text{ cm}^{-1}$ lässt sich schließlich nur durch den Einfluss des Induktionseffekts mehrfach rückgebundenen Sauerstoffs erklären. Letztlich lässt sich zwar ein Einfluss der Mikrostruktur nicht völlig ausschließen; der Einfluss des rückgebundenen Sauerstoffs ist jedoch alleine durch das Vorhandensein der Absorption bei 2250 cm^{-1} bestätigt.

Das thermisch stabilere Verhalten des Peaks bei $k = 2250 \text{ cm}^{-1}$ lässt sich auf die durch den rückgebundenen Sauerstoff erhöhte Energie der Si-H-Bindung zurückführen, was zu einer Erhöhung der Diffusionsenergie E_D führt, vgl. Abschnitt 2.3.2.2.

4.4 Einfluss des Sauerstoffgehalts

Ziel der Entwicklung der a-SiO_x:H-Schichten ist der Einsatz als Passivierschichten in Heterostruktursolarzellen. Dieser Abschnitt stellt den Einfluss des Sauerstoffgehalts c_O bzw. des CO₂-Gasanteils f_G auf die Oberflächenpassivierung von polierten p-Typ Siliziumwafern vor. Dazu wird die effektive Lebensdauer τ_{eff} der Minoritätsladungsträger mit der QSSPC-Methode ermittelt, wie in Abschnitt 2.2.4 beschrieben. Ausgehend von der Näherung $\tau_s = \tau_{\text{eff}}$ lässt sich die effektive Grenzflächenrekombinationsgeschwindigkeit S nach Gl. (2.20) für die beidseitig symmetrisch prozessierten Proben nach der Zeichnung in Bild 4.9b berechnen. Da zunächst lediglich die Eigenschaften der a-SiO_x:H-Passivierschicht untersuchen werden sollen, wird hier auf eine p-Typ-Kontaktschicht und den dadurch möglichen, für die Passivierung vorteilhaften Rückseitenfeldeffekt (BSF) verzichtet.

Isochrones Ausheizen Bild 4.9a zeigt die gemessenen effektiven Lebensdauern τ_{eff} von Proben, die mit einem CO₂-Gasanteil von $f_G = 0$ bis 50 % hergestellt wurden. Um die thermische Stabilität der Passivierung zu untersuchen, bieten sich isochrone Ausheizexperimente an. Die Abszisse von Bild 4.9a gibt die Ausheiztemperatur T_A an, die in $\Delta T = 20$ K-Schritten ausgehend von $T_A = 200$ °C erhöht wird. Jede Probe wird bei jeder Temperatur für $t = 1$ min auf einer geregelten Heizplatte ausgeheizt und anschließend am QSSPC-Messplatz vermessen. Aus den gewählten Parametern des isochronen Ausheizvorgangs ergibt sich eine effektive Heizrate $\beta^* = \Delta T / \Delta t = 20$ K/min gleich der im Effusionsexperiment verwendeten Heizrate β .

Effektive Lebensdauer Das Schaubild 4.9a zeigt den Verlauf von τ_{eff} über der Temperatur T_A , beginnend mit den effektiven Lebensdauern der nicht ausgeheizten Proben („n.a.“). Die reine a-Si:H-Schicht mit $f_G = 0$ % zeigt nur sehr geringe effektive Lebensdauern und damit eine sehr schlechte Passivierung der c-Si-Oberfläche. Dies ist zunächst unerwartet, da die niedrige Plasmaleistungsdichte und geringe Wasserstoffverdünnung während der Deposition die Voraussetzungen erfüllen, die üblicherweise zu guten a-Si-Passivierschichten führen (niedrige Plasmaleistung, geringer Wasserstoffanteil im Prozessgas). Eine mögliche Erklärung liegt in der vergleichsweise hohen Substrattemperatur $T_S \approx 200$ °C zusammen mit der hohen Plasmaanregungsfrequenz $\nu_p = 81,4$ MHz. Diese Prozessparameter können zu einem quasi-epitaktischen Wachstum der ersten Monolagen auf der c-Si-Oberfläche führen, vgl. Abschnitt 2.1.2. Die hohen Defektdich-

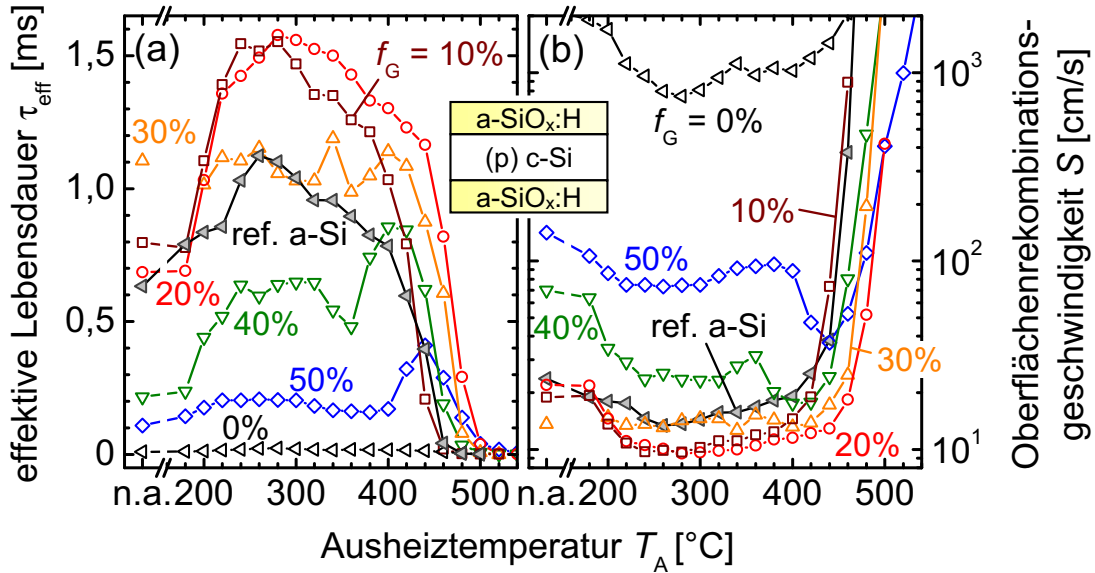


Bild 4.9: (a) Effektive Lebensdauern τ_{eff} und daraus berechnete (b) Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeiten S über der Ausheiztemperatur T_A von beidseitig mit $d \simeq 50$ nm passivierten p-Typ c-Si-Wafern. Während die a-SiO_x:H-Schichten mit CO₂-Anteilen von $f_G = 10$ und 20 % hervorragend passivieren, zeigt die a-Si-Schicht mit $f_G = 0$ % praktisch keine Passivierung. Eine a-Si-Referenzschicht aus einem 13-MHz-Plasma passiviert hingegen sehr gut.

ten einer solchen Inkubationsschicht führen zu einer hohen Rekombination an der c-Si-Grenzfläche [50].

Referenz-Passivierung mit a-Si:H Eine Referenz-Passivierschicht („ref. a-Si“) zeigt in Bild 4.9a eine gute Oberflächenpassivierung mit maximalen effektiven Lebensdauern von bis zu $\tau_{\text{eff}} \simeq 1$ ms. Diese Schicht wurde aus einer reinen SiH₄-Gasphase ohne zusätzlichen Wasserstoff sowie bei einer Plasmaanregungsfrequenz von $\nu_p = 13,56$ MHz abgeschieden. Diese veränderten Prozessparameter führen offensichtlich zu einer Verhinderung der Epitaxie und damit zu einer guten Passivierung der c-Si Oberfläche.

Einbringen von Sauerstoff in die Passivierschicht Ausgehend von der nicht passivierenden Schicht mit $f_G = 0$ %, führt auch eine relativ geringe Menge CO₂ im Prozessgas zu einer Verhinderung der Grenzflächenepitaxie. Als Folge ergibt sich eine

sehr gute Oberflächenpassivierung bereits für die Schicht mit $f_G = 10\%$. Die effektiven Lebensdauern τ_{eff} der Schichten mit $f_G = 10\%$ und 20% erreichen Werte von $\tau_{\text{eff}} \geq 1,5\text{ ms}$ während des isochronen Ausheizens. Diese hohen Werte benötigen allerdings ein moderates Ausheizen bei Temperaturen $T_A = 250^\circ\text{C}$ bis 280°C . Diese Beobachtung bestätigt die bereits früher gefundene Wirksamkeit eines Ausheizschrittes nach der Deposition von Passivierschichten [10, 111]. Bild 4.9b zeigt die nach Gl. (2.20) berechneten Rekombinationsgeschwindigkeiten S an der Grenzfläche zwischen c-Si und Passivierschicht. Für die Berechnung wurde ein Elektronendiffusionskoeffizient $D_n = 29,1\text{ cm}^2/\text{s}$ und eine Waferdicke $d = 250\text{ }\mu\text{m}$ angesetzt. Die Rekombinationsgeschwindigkeit S verhält sich qualitativ umgekehrt zu τ_{eff} und erreicht minimale Werte von $S = 9,5\text{ cm/s}$ für die Proben mit den höchsten effektiven Lebensdauern τ_{eff} . Während sich die optimalen Werte für S und τ_{eff} für die $f_G = 10\%$ und 20% Schichten kaum voneinander unterscheiden, beobachtet man eine erhöhte thermische Stabilität der Passivierung für die Schicht mit $f_G = 20\%$. Die fallende (steigende) Flanke des Verlaufs von τ_{eff} (S) für hohe Ausheiztemperaturen T_A ist bei der Probe mit höherem Sauerstoffgehalt um etwa 40 K hin zu höheren Temperaturen verschoben.

Schichten mit höherem Sauerstoffgehalt Die Schichten mit $f_G \geq 30\%$ zeigen eine reduzierte effektive Lebensdauer τ_{eff} und eine erhöhte Rekombinationsgeschwindigkeit S . Das Vorhandensein einer zunehmend leerstellenreichen Struktur dieser Schichten ist für die Passivierung nachteilig. Das liegt vermutlich daran, dass Leerstellen nahe der Passiviergrenzschicht das Vorhandensein von molekularem H_2 begünstigen. In dieser Konfiguration kann der Wasserstoff keine offenen Si-Bindungen absättigen, was zu einer schlechten Oberflächenpassivierung führt.

Verbesserung der Passivierung mit dem Ausheizen Die Schichten mit $f_G = 40\%$ und 50% zeigen einen bemerkenswerten Anstieg der effektiven Lebensdauer τ_{eff} bei verhältnismäßig hohen Ausheiztemperaturen $T_A \approx 400^\circ\text{C}$. In diesem Temperaturbereich beginnen die Proben mit den hohen effektiven Lebensdauern bereits zu degradieren. Es fällt auf, dass dieser Temperaturbereich gut mit dem in der H-Effusion gefundenen Bereich korreliert, in dem eine Verdichtung des Materials festgestellt wurde (siehe Abschnitt 3.2). Es ist daher schlüssig anzunehmen, dass diese beiden Vorgänge zusammenhängen. Während des Ausheizens verdichtet sich das Material aufgrund der Ausdiffusion von H_2 durch das Netzwerk verbundener Leerstellen. Dieses Netzwerk bricht zusammen und das Material ähnelt nun einem Material, das von Beginn an eine geringere Dichte von Leerstellen hatte. Hier ist der Transport von Wasserstoff durch

die Diffusion von atomarem H begrenzt, was eine verbesserte Absättigung offener Si-Bindungen an der c-Si-Grenzfläche zur Folge hat.

4.5 Einfluss der Passivierschichtdicke

Dieser Abschnitt behandelt die Abhängigkeit der Grenzflächenpassivierung von der Dicke der undotierten Passivierschichten. Im Zellkonzept mit einer ganzflächigen, unstrukturierten Passivierschicht hat die Dicke dieser Schicht insbesondere am Heterostruktur-Rückkontakt entscheidenden Einfluss auf den Stromtransport. Wie bereits in Bild 4.4 aus Abschnitt 4.2.2 dargestellt, ist der Volumenwiderstand R undotierter Schichten selbst für Schichtdicken d im Nanometerbereich hoch genug, um den Serienwiderstand R_S und damit den Füllfaktor FF von Solarzellen zu degradieren [12]. Der Stromtransport erfordert daher einen nicht-ohmschen Transportpfad, der für sehr dünne Schichten durch Tunneln ermöglicht wird. Damit ist die Dicke der Passivierschicht jedoch stark nach oben auf wenige Nanometer begrenzt, weshalb die Entwicklung sehr dünner Schichten mit trotzdem guten passivierenden Eigenschaften notwendig ist.

Rückseitenfeldeffekt Für die elektrische Kontaktierung der Rückseite ist eine Kontaktschicht vom gleichen Dotiertyp wie das c-Si-Basismaterial notwendig. Diese Schicht bildet das für die Passivierung vorteilhafte Rückseitenfeld (BSF) aus, das die Elektronen als Minoritätsladungsträger von der (rekombinationsaktiven) Grenzfläche reflektiert. Die Struktur der Passivierproben in den folgenden Experimenten besitzt daher jeweils eine dotierte BSF-Schicht.

4.5.1 Passivierung mit $a\text{-SiO}_x\text{:H}$

Für die Untersuchung der Abhängigkeit der Passivierung von der Passivierschichtdicke unterstöchiometrischen $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ wird eine symmetrische Teststruktur nach in Bild 4.10a verwendet. Aufgrund der hervorragenden Passiviereigenschaften in Verbindung mit der hohen Temperstabilität kommt ein CO_2 -Gasanteil $f_G = 20\%$ zum Einsatz, was in einer Sauerstoffkonzentration $c_O \approx 3\%$ der Schicht resultiert. Die Bordotierung der p-Typ BSF-Schichten wird durch Trimethylboran im Prozessgas erreicht.

Effektive Lebensdauer Bild 4.10a zeigt die effektive Lebensdauer τ_{eff} der hergestellten Proben in Abhängigkeit von der Depositionszeit t der $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ -Passivierschicht.

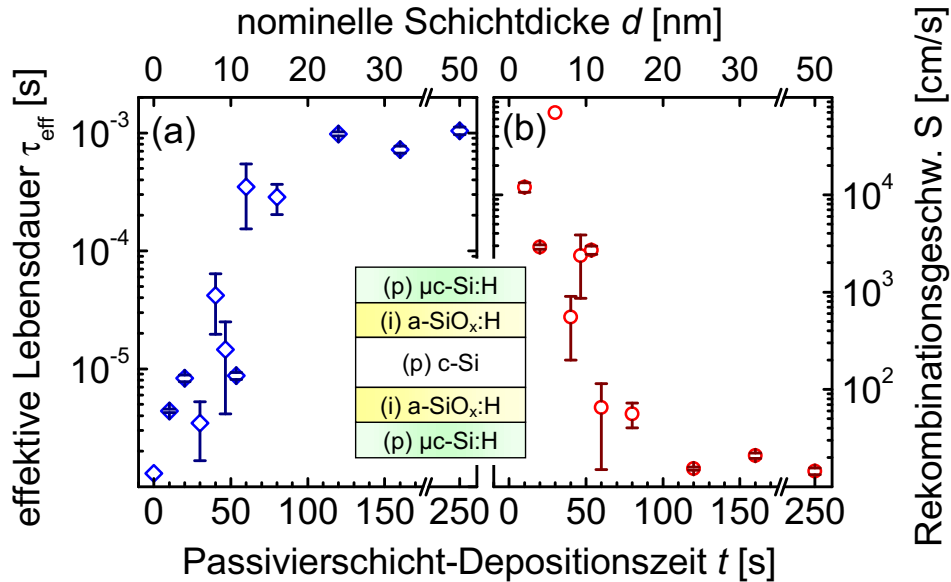


Bild 4.10: (a) Mit zunehmender Depositionszeit t der $f_G = 20\%$ -Passivierschicht nimmt die effektive Lebensdauer τ_{eff} der symmetrisch passivierten Proben zu. Mit einer Wachstumsrate von $r = 2 \text{ \AA/s}$ ergeben sich die nominellen Schichtdicken d . (b) Die Rekombinationsgeschwindigkeit S an der a-SiO_x:H/c-Si-Grenzfläche nimmt mit zunehmender Depositionszeit t ab.

Aus Depositionen auf Borsilikatglas ergibt sich eine Depositionsrate von $r = 2 \text{ \AA/s}$. Diese Angabe sollte jedoch wegen der verschiedenen Substrate und der wahrscheinlichen Dickenabhängigkeit der Depositionsrate bei diesen dünnen Schichten nur als Richtwert angenommen werden. Man beobachtet eine deutliche Zunahme der effektiven Lebensdauer τ_{eff} in Bild 4.10a mit zunehmender Depositionszeit t . Ohne a-SiO_x:H-Passivierschicht führt die direkte Deposition der (p) $\mu\text{c-Si:H}$ -BSF-Schicht zu keiner messbaren Passivierung der Oberfläche. Die Fehlerbalken geben die Streuung der ermittelten Werte aus der QSSPC-Messung an. Die Streuung ist insbesondere im Übergangsbereich zwischen sehr schlechter und sehr guter Passivierung für $30 \text{ s} \leq t \leq 80 \text{ s}$ stark ausgeprägt.

Rekombinationsgeschwindigkeit Bild 4.10b zeigt die aus Gl. (2.20) berechneten Rekombinationsgeschwindigkeiten S für einen Diffusionskoeffizienten $D_n = 29,1 \text{ cm}^2/\text{s}$ und eine Waferdicke $d = 250 \text{ }\mu\text{m}$. Es zeigt sich erwartungsgemäß eine deutliche Abnah-

me der Rekombinationsgeschwindigkeit S mit zunehmender Depositionszeit t bis auf Werte nahe $S = 10 \text{ cm/s}$.

4.5.2 Passivierung mit a-Si:H

Die Passivierproben mit undotiertem, intrinsischem a-Si:H wurden am Institut für Physikalische Elektronik (IPE) der Universität Stuttgart hergestellt. Als p-Typ BSF-Kontaktschicht kommen PECVD-Schichten zum Einsatz, die aus einem Diboran-Prozessgasgemisch abgeschieden wurden. Die Teststruktur ist hier asymmetrisch gewählt, wie in den Skizzen der Bilder 4.11a und b dargestellt. Eine Seite des c-Si-Wafers ist mit einer $d = 30 \text{ nm}$ dicken a-Si:H-Passivierschicht passiviert. Aus Proben, die beidseitig mit dieser Schicht passiviert sind, erhält man eine effektive Lebensdauer $\tau_{\text{eff}} = 1 \text{ ms}$, was einer Rekombinationsgeschwindigkeit $S = 13 \text{ cm/s}$ an der Grenzfläche zwischen der 30 nm-Schicht und dem c-Si-Wafer entspricht. Auf der anderen Seite des Wafers wird die Passivierschichtdicke d durch Änderung der Depositionszeit t variiert. Auf diese Passivierschicht folgt eine hochdotierte (p) $\mu\text{c-Si:H}$ -Kontaktschicht, die bei einer Wasserstoffverdünnung von $R_{\text{H}} = 100$ hergestellt wurde, deren weitere Depositionsparameter in Abschnitt 5.1 gegeben sind, und die aufgrund der hohen Dotierung einen Rückseitenfeldeffekt erzeugt.

Bild 4.11a zeigt die effektiven Lebensdauern τ_{eff} in Abhängigkeit von der Depositionszeit t der intrinsischen a-Si:H-Passivierschicht für das Zweischichtsystem wie im Schaubild skizziert. Auf die undotierte (i) a-Si:H-Passivierschicht folgt eine einzelne (p) $\mu\text{c-Si:H}$ -Kontaktschicht der Dicke $d = 40 \text{ nm}$. Aus Messungen von auf Glas abgeschiedenen, dickeren Schichten ergibt sich eine Depositionsrate $r = 1,3 \text{ Å/s}$ für die (i) a-Si:H-Schicht, was die Angabe einer nominellen Schichtdicke d im Schaubild ermöglicht. Die effektive Lebensdauer τ_{eff} der Teststrukturen nimmt weitgehend linear mit der Depositionszeit t der intrinsischen Zwischenschicht zu. Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu in der Literatur publizierten Ergebnissen, die eine Verschlechterung der Passivierung sehr dünner (i) a-Si:H-Schichten nach der zusätzlichen Deposition einer (p) a-Si:H-Schicht zeigten [112]. Die hier verwendete (p) $\mu\text{c-Si:H}$ -Schicht, die bereits ohne (i) a-Si:H-Schicht eine nennenswerte Passivierung der Oberfläche bewirkt, macht offensichtlich den Unterschied aus [12].

Der Zusammenhang aus Gl. (2.22) liefert die Rekombinationsgeschwindigkeit S an der Grenzfläche zwischen c-Si und der (i) a-Si:H-Passivierschicht wie in Bild 4.11b dargestellt. Besonders hervorstechend ist der Wert $S = 180 \text{ cm/s}$ bei $t = 0$, also ohne (i) a-Si:H-

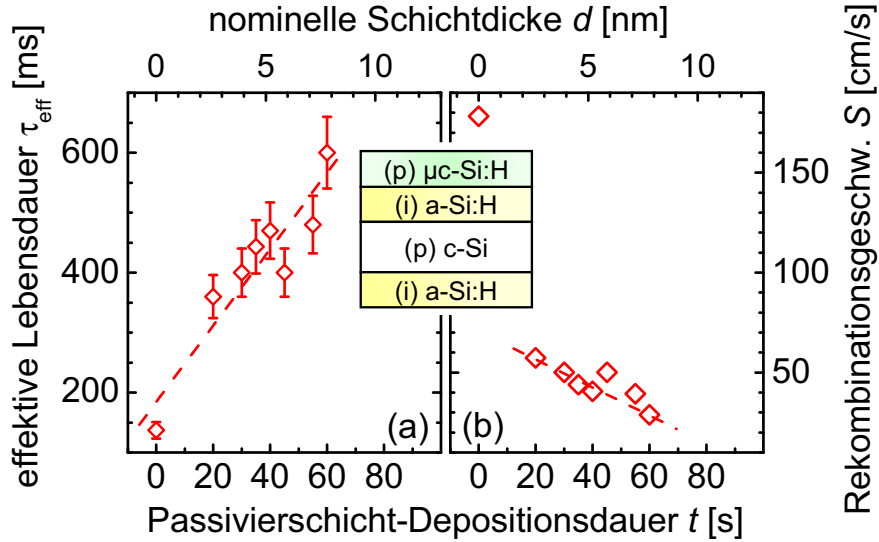


Bild 4.11: (a) Effektive Lebensdauer τ_{eff} und (b) Rekombinationsgeschwindigkeit S an der c-Si/(i) a-Si:H-Grenzfläche der Teststruktur in Abhängigkeit von der Depositionszeit t bzw. der nominellen Schichtdicke d der (i) a-Si:H-Passivierschicht (Wachstumsrate $r = 1,3 \text{ \AA/s}$).

Passivierschicht. Offensichtlich resultiert die Deposition der (p) $\mu\text{c-Si:H}$ -Kontaktschicht aus der Diboran-Gasphase in einer ausreichend defektarmen Grenzfläche. Aufgrund der hohen Dotierung von $f_{\text{B}} = 2\%$ und dem fehlenden Kohlenstoff liegt das Fermi-niveau E_{F} in der (p) $\mu\text{c-Si:H}$ -Schicht nahe an der Valenzbandkante E_{V} , was zur Reflexion der Minoritätsladungsträger und zu verringerter Rekombination führt.

Kapitel 5

Leitwert des Heterostruktur-Rückkontakts

Dieses Kapitel diskutiert die Optimierung des transversalen Flächenleitwerts des Heterostruktur-Rückkontakts mit ganzflächiger, undotierter Passivierschicht. Die dabei auftretenden Herausforderungen illustriert das schematische Banddiagramm in Bild 5.1. Da der Majoritätsladungsträgerstrom über die p-i-p-Rückkontaktstruktur durch Löcher getragen wird, ist für den Stromtransport der Verlauf der Valenzbandkante E_V relevant. Auf die p-Typ c-Si-Basis folgt die (i) a-Si:H-Passivierschicht, deren im Vergleich zum c-Si vergrößerte Bandlücke E_g zu einer deutlichen Valenzbanddiskontinuität ΔE_V führt. Auf die Passivierschicht folgt eine hochdotierte (p) μ c-Si:H-Schicht, die einen guten elektrischen Kontakt sowohl zum p-Typ c-Si als auch zum Rückseitenreflektor aus n-Typ ZnO:Al herstellen muss [12].

5.1 Tunnelkontakt zwischen p-Typ Si und n-Typ ZnO:Al

Ein niederohmiger elektrischer Kontakt zwischen (p) μ c-Si:H und ZnO:Al wird durch hohe Dotierungen beider Schichtpartner erreicht. Bild 5.2a stellt die Schichtleitfähigkeit σ einer p-Typ Si:H-Schicht aus einem PECVD-Prozess in Abhängigkeit von der Wasserstoffverdünnung $R_H = [H_2] / [SiH_4]$ als dem Verhältnis der Gasflüsse von Wasserstoff und Silan dar. Für $R_H = 100$ erreicht die Schicht eine sehr gute Leitfähigkeit von $\sigma > 10 \text{ S/cm}$, was sich durch mikrokristallines Wachstum in diesem Prozessbereich erklären lässt. Es wurde ein B_2H_6 - SiH_4 -Gasgemisch mit einer Borkonzentration $f_B = 2 \%$

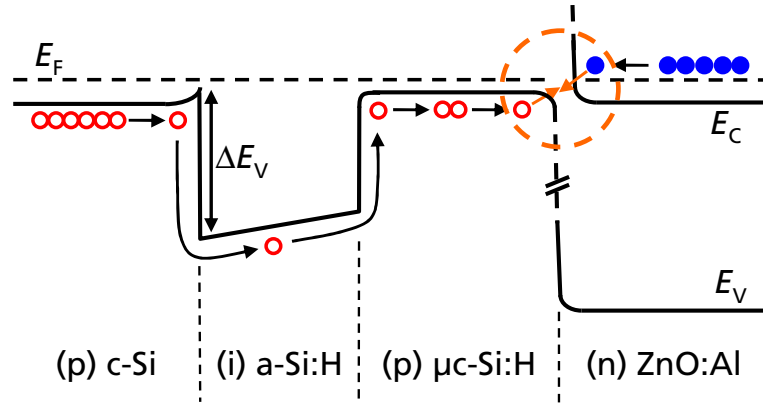


Bild 5.1: Schematische Darstellung des Valenzbandverlaufs E_V für den Heterostruktur-Rückkontakt auf p-Typ Silizium mit einer ganzflächigen (i) a-Si:H-Passivierung. Die Pfeile deuten den Stromfluss der Majoritätsladungsträger an, der in den p-Typ-Gebieten von Löchern (offene Kreise) und im n-Typ ZnO von Elektronen (geschlossene Kreise) getragen wird. Nicht dargestellt sind der n-Typ Solarzellen-Emitter (links fortgesetzt) und die Rückseitenmetallisierung (rechts fortgesetzt).

in der Gasphase verwendet sowie eine Plasmaanregungsfrequenz $\nu_p = 80$ MHz bei einem Prozessdruck von $p = 53$ Pa. Eine Reduzierung der Wasserstoffverdünnung führt für Werte $R_H < 50$ zu einer sprunghaften Abnahme der Leitfähigkeit σ , was auf ein dann hauptsächlich amorphes Wachstum der Schichten zurückzuführen ist.

Bild 5.2b zeigt die Teststruktur für die Bestimmung des transversalen Flächenleitwerts G_0 des (p) μc -Si:H-ZnO:Al-Kontakts. Auf hochdotiertem p-Typ c-Si mit einem spezifischen Widerstand von $\rho \approx 10$ bis $20 \text{ m}\Omega\text{cm}$ wird zunächst eine $d = 40 \text{ nm}$ dicke (p) Si:H-Schicht mit variierter Wasserstoffverdünnung R_H deponiert. Anschließend folgt eine gesputterte, ebenfalls $d = 40 \text{ nm}$ dicke ZnO:Al-Schicht mit einem Al-Gehalt des Targets von 2 %. Die Probe wird anschließend beiseitig mit aufgedampftem Aluminium kontaktiert. Während die Rückseite ganzflächig bedampft wird, erfolgt die Vorderseitenmetallisierung durch eine Schattenmaske mit Öffnungen von $A = 0,1 \text{ cm}^2$. Ein anschließendes Tauchbad in verdünnter Salzsäure (HCl) entfernt das zwischen den Kontaktflächen liegende ZnO und sorgt damit für die Definition der aktiven Fläche. Nach einem Ausheizschritt bei $T_A = 220^\circ\text{C}$ für $t = 10 \text{ min}$ auf einer Heizplatte erfolgt die Messung der transversalen Stromdichte-/Spannungskennlinien $J(U)$ der Teststrukturen und man erhält den Flächenleitwert $G = dJ/dU$ aus der Ableitung der Kennlinie. Der Flächenleitwert G_0 bei $U = 0 \text{ V}$ erreicht ab einer Wasserstoffverdünnung $R_H \geq 40$

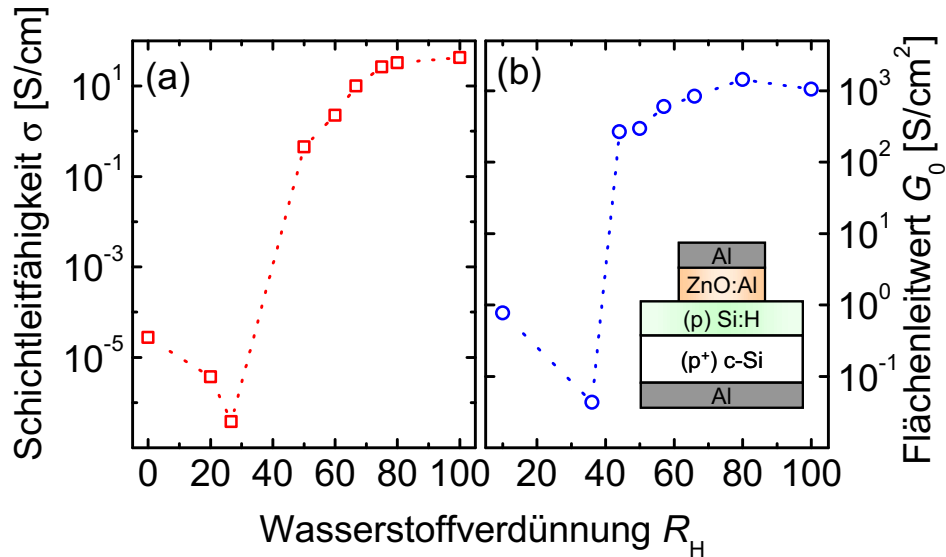


Bild 5.2: (a) Die Schichtleitfähigkeit σ der p-Typ-Kontaktschicht zeigt einen deutlichen Anstieg für Wasserstoffverdünnungen $R_H > 40$, was auf den Übergang von amorphem zu mikrokristallinem Wachstum zurückzuführen ist. (b) Das hochleitfähige p-Typ-Material führt für $R_H \geq 40$ zu einem hohen Flächenleitwert G_0 der (p) Si-ZnO-Teststruktur.

Werte von $G_0 > 100 \text{ S/cm}^2$, wie in Bild 5.2b dargestellt. Damit ist ein ausgezeichnete elektrischer Kontakt zwischen den beiden Schichten hergestellt.

5.2 Einfluss der Passivierschichtdicke

Während Abschnitt 5.2.1 den Einfluss der Dicke d einer a-SiO_x:H-Passivierschicht auf den Transversalleitwert G_0 des Rückkontakts diskutiert, stellt Abschnitt 5.2.2 die Ergebnisse mit (i) a-Si:H als Passivierschicht vor.

5.2.1 Substöchiometrische a-SiO_x:H-Schicht

Für die Untersuchung der Abhängigkeit des Rückkontakt-Flächenleitwerts G von der a-SiO_x:H-Schichtdicke d wurde wegen der ausgezeichneten Passiviereigenschaften ein CO₂-Prozessgasanteil von $f_G = 20 \%$ gewählt, was einem Schicht-Sauerstoffgehalt von $c_O \simeq 3 \%$ entspricht (siehe Abschnitt 4.2.1). Die Depositionsparameter der Schicht

sind in Tab. 5.1 gegeben. Die verwendete Teststruktur ist in Bild 5.3a skizziert und verzichtet auf eine ZnO:Al-Schicht. Damit entfällt die in Abschnitt 5.1 notwendige Entfernung des ZnO zwischen den Kontaktflächen durch ein HCl-Tauchbad. Die (p) μ c-Si:H-Kontaktschicht ist aus einem Trimethylboran-Gasgemisch bei den ebenfalls in Tab. 5.1 angegebenen Prozessparametern abgeschieden und erreicht damit eine Schichtleitfähigkeit von $\sigma \simeq 4 \text{ S/cm}$. Als Substrat kommt hochdotiertes (p^+) c-Si mit einem spezifischen Widerstand $\rho \approx 5 \text{ m}\Omega\text{cm}$ zum Einsatz. Die Metallisierung geschieht durch Verdampfen von Ag; an der Vorderseite werden die Kontaktflächen durch eine Schattenmaske bestimmt.

Dickenabhängiger Flächenleitwert Bild 5.3a zeigt den Flächenleitwert G_0 für eine Spannung $U = 0 \text{ V}$ in Abhängigkeit von der Depositionszeit t der a-SiO_x:H-Zwischenschicht. Die durch offene Rauten dargestellten Werte repräsentieren die Leitwerte von ungetemperten Proben, die direkt nach der Herstellung gemessen wurden. Nach einem Standard-Ausheizschritt ($t = 10 \text{ min}$ bei $T_A = 220^\circ\text{C}$) auf einer Heizplatte ergeben sich die durch geschlossene Dreiecke dargestellten Werte. Die Fehlerbalken geben die Abweichungen zwischen den an verschiedenen Kontaktflächen auf einem Substrat gemessenen Werten an. Für Depositionszeiten $t \leq 40 \text{ s}$, was bei einer Wachstumsrate $r = 2 \text{ Å/s}$ aus Abschnitt 4.5.1 nominellen Schichtdicken von $d \leq 8 \text{ nm}$ entspricht, zeigen die Proben hohe Flächenleitwerte $G_0 \geq 10 \text{ S/cm}^2$. Der flache Verlauf von G_0 über der Depositionsdauer t in diesem Bereich lässt sich auf die Begrenzung durch den Kontaktwiderstand des Messaufbaus zurückführen.

Es zeigt sich eine kritische Dicke von $d \approx 8 \text{ nm}$, welche die a-SiO_x:H-Passivierschicht

Tab. 5.1: PECVD-Parameter für die a-SiO_x:H-Kontaktproben: Prozessgase und -gasflüsse, Prozessdruck p , Substrattemperatur T_S und eingespeiste Plasmaleistungsdichte P . Die Anregungsfrequenz beträgt $\nu_p = 94,7 \text{ MHz}$ für die (p) μ c-Si:H-Schichten und $81,4 \text{ MHz}$ für die a-SiO_x:H-Schichten. Die (p) μ c-Si:H-Schicht benötigt eine Saatschicht („(p) μ -seed“) bei niedrigerer TMB-Konzentration für gutes kristallines Wachstum. Das TMB liegt zu 2,54 % in He vor.

Schicht	Prozessgase	Gasflüsse [sccm]	p [Pa]	T_S [$^\circ\text{C}$]	P [mW/cm ²]
(i) a-SiO _x :H	SiH ₄ /CO ₂ /H ₂	16/4/20	25	190	15
(p) μ -seed	SiH ₄ /TMB/H ₂	1,2/0,3/200	25	190	67
(p) μ c-Si:H	SiH ₄ /TMB/H ₂	1,5/1,8/200	25	190	67

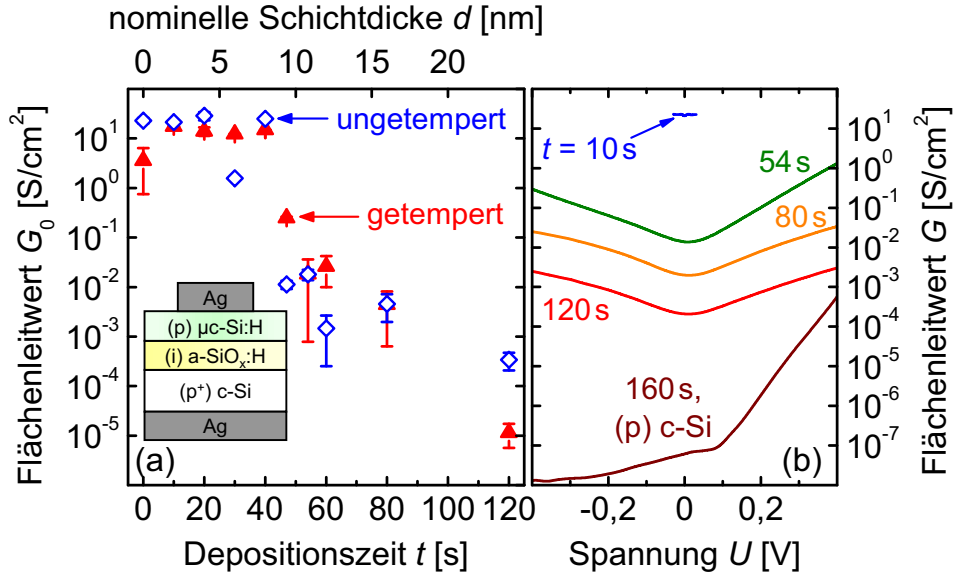


Bild 5.3: (a) Der Flächenleitwert G_0 der skizzierten Rückkontakt-Teststruktur mit a-SiO_x:H-Zwischenschicht auf hochdotiertem (p⁺) c-Si nimmt für Depositionszeiten $t > 40$ s (bzw. nominelle Schichtdicken $d > 8$ nm) signifikant ab. Tempern ($t = 10$ min bei $T = 220$ °C) erbringt keine eindeutige Verbesserung des Leitwerts. (b) Spannungsabhängige Flächenleitwerte $G(U)$ ausgewählter Proben mit den angegebenen Depositionszeiten t der a-SiO_x-Zwischenschicht. Bei der Probe mit $t = 10$ s wurde die Strombegrenzung des Messaufbaus erreicht. Die Proben für $t = 54$ s bis 120 s zeigen nicht-konstante Leitwertkurven, während die Probe für $t = 160$ s auf moderat dotiertem (p) c-Si ein diodenartiges Sperrverhalten aufweist.

nicht überschreiten darf, um ausreichend gute Flächenleitwerte zu erreichen. Da die Umrechnung von Depositionszeit t in Schichtdicke d auf einer angenommenen konstanten Wachstumsrate von $r = 2$ Å/s beruht, sollte der Wert von 8 nm nur als ungefähre Richtgröße aufgefasst werden. Insbesondere während des Wachstums der ersten Monolagen beobachtet man häufig eine Abweichung der Wachstumsrate im Vergleich zum Wachstum dickerer Schichten [36, 113]. Auch der Substrattyp (Glas gegen c-Si) hat Einfluss insbesondere auf das Wachstum sehr dünner Schichten [114].

Teststrukturen mit a-SiO_x:H-Depositionszeiten $t > 40$ s zeigen eine abrupte Abnahme des Flächenleitwerts G_0 um mehrere Größenordnungen. Der Ausheizschritt führt bei den Proben mit einer Depositionszeit $t \approx 50$ bis 60 s im Übergangsbereich teilweise zu signifikanten Erhöhungen des Flächenleitwerts G_0 , allerdings nicht bis in für Rückkontakte interessante Bereiche von $G_0 \geq 1$ S/cm². Für Schichten mit deutlich

längeren a-SiO_x:H-Depositionszeiten $d > 60$ s zeigt sich kein einheitliches Bild nach dem Ausheizen.

Spannungsabhängigkeit der Flächenleitwerte Bild 5.3b zeigt exemplarische Flächenleitwertskurven $G(U)$ über der Spannung U für verschiedene Depositionsdauern t der a-SiO_x:H-Zwischenschicht. Die ungetemperten Proben für $t = 10$ s bis 120 s sind der Datenbasis von Bild 5.3a entnommen und auf hochdotiertem (p⁺) c-Si hergestellt. Für eine Depositionsdauer $t = 10$ s (Bereich hoher Flächenleitwerte in Bild 5.3a) zeigt der konstante Verlauf von $G(U)$ ein ohmsches Verhalten. Aufgrund des hohen Leitwerts ist die maximale Spannung durch den maximal zulässigen Strom im Messaufbau stark begrenzt, daher ist der dargestellte Spannungsbereich stark eingeschränkt. Die Proben mit dickeren Zwischenschichten für $t = 54$ s bis 120 s zeigen verringerte Flächenleitwerte, deren Verlauf über der Spannung nicht konstant ist. (Abweichungen zu den in Bild 5.3a dargestellten Werten ergeben sich aus der Tatsache, dass dafür mehrere Messungen bei $U = 0$ gemittelt wurden.) Die Symmetrie für positive (Plus am p-Typ Substrat, Minus am a-SiO_x:H) und negative Spannungsrichtungen ist weitgehend vorhanden.

Davon unterscheidet sich die Probe mit $t = 160$ s, deren Leitwert für $U > 0$ stark zunimmt und die in negativer Spannungsrichtung praktisch vollständig sperrt. Diese Probe unterscheidet sich im Substrattyp und ist auf moderat dotiertem (p) c-Si mit einem spezifischen Widerstand von $\rho \simeq 2 \Omega\text{cm}$ deponiert. Die elektrische Charakterisierung der a-SiO_x:H-Einzelschichten in Abschnitt 4.2.2 deutete bereits auf eine n-Typ-Leitung des undotierten, sauerstoffhaltigen Materials hin. Dem entspricht die Durchlassrichtung des sperrenden Bauelements in Bild 5.3b, wobei der Minuspol am a-SiO_x:H und der Pluspol am p⁺-Substrat anliegt. Das Ergebnis zeigt, dass beim Einsatz von a-SiO_x:H-Passivierschichten stets die mögliche n-Typ-Leitung berücksichtigt werden muss.

5.2.2 Undotierte a-Si:H-Schicht

Die Herstellung der (i) a-Si:H-Schichten erfolgt bei zwei unterschiedlichen Prozessbedingungen: Typ I verwendet ein reines SiH₄-Prozessgas ohne zusätzlichen Wasserstoff, daher ist die Wasserstoffverdünnung $R_H = 0$. Die Schichten vom Typ II wurden mit einer Wasserstoffverdünnung $R_H = 2,5$ hergestellt. Die Plasmaanregungsfrequenz liegt in beiden Fällen bei $\nu_p = 13,56$ MHz. Aus auf Glas abgeschiedenen Schichten ergeben sich die Wachstumsraten $r_I \approx 1,3 \text{ \AA/s}$ bzw. $r_{II} \approx 0,9 \text{ \AA/s}$ für die beiden (i) a-Si:H-Typen I und II. Die moderate Zugabe von Wasserstoff zum Prozessgas reduziert

die Wachstumsrate, was die Einstellung der Schichtdicke mit einer höheren Genauigkeit ermöglicht.

In Bild 5.4 ist der schematische Querschnitt durch die verwendete Teststruktur auf hochdotiertem (p^+) c-Si dargestellt. Als Kontaktschicht kommt wie in Abschnitt 5.1 eine $d = 40$ nm dicke (p) μ c-Si:H-Schicht aus einem B_2H_6 - SiH_4 -Gasgemisch zum Einsatz, die für einen niederohmigen Tunnelkontakt zum ZnO:Al sorgt.

Dickenabhängiger Flächenleitwert Bild 5.4 zeigt den Flächenleitwert G_0 , wie er aus Messungen der Stromdichte $J(U)$ über der Spannung U und anschließender Ableitung dJ/dU für eine Spannung $U = 0$ resultiert. Für beide (i) a-Si:H-Typen I und II führen Depositionszeiten $t \leq 30$ s zu Flächenleitwerten $G_0 \geq 100$ S/cm², die ausreichend hoch sind, um einen Solarzellen-Rückkontakt ohne nennenswerte resistive Verluste zu ermöglichen. Bei $t = 35$ s (Typ I) bzw. $t = 50$ s (Typ II) sinkt der Flächenleitwert G_0 abrupt um mehrere Größenordnungen unter einen Wert von $G_0 < 0,1$ S/cm². Mit

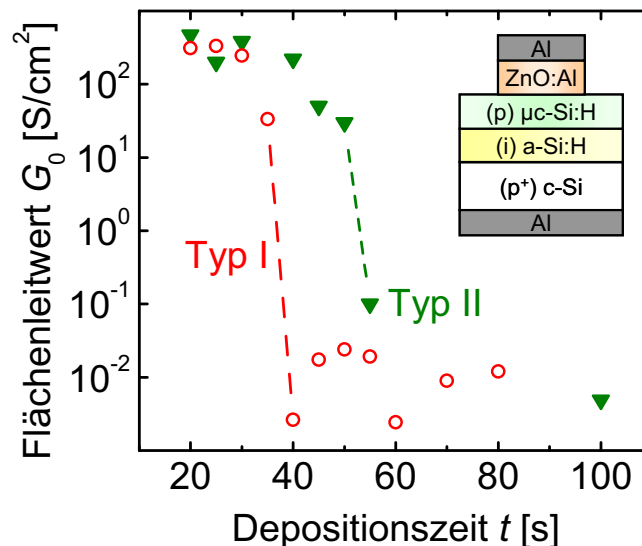


Bild 5.4: Der Flächenleitwert G_0 des Rückkontakts mit einer (i) a-Si:H-Passivierschicht (siehe Skizze im Bild) fällt nach Überschreiten einer kritischen (i) a-Si:H-Depositionszeit $t \approx 40$ bis 50 s sprunghaft um mehrere Größenordnungen ab. Die kritische Dauer hängt davon ab, ob ein reines Silanplasma (Typ I) oder eine Wasserstoffverdünnung (Typ II) bei der (i) a-Si:H-Deposition zum Einsatz kommt.

diesen Werten ist kein niederohmiger Solarzellen-Rückkontakt mehr erreichbar. Mit den Wachstumsraten r_I und r_{II} erhält man einen kritischen Bereich der Schichtdicken zwischen $d = 4$ und 5 nm für beide a-Si:H-Typen I und II. Dieser Wert liegt etwas unterhalb den $d = 8$ nm, die für a-SiO_x:H im vorangegangenen Abschnitt gefunden wurden; es gelten wieder die dort gemachten Bemerkungen zur Unsicherheit bei der Verwendung fester Wachstumsraten. Allerdings bestätigt hier die Übereinstimmung der abgeschätzten kritischen Dicken für die beiden verschiedenen (i) a-Si:H-Typen die ungefähre Richtigkeit des gefundenen Bereichs von 4 bis 5 nm.

5.3 Bestimmung der Valenzbanddiskontinuität

Bild 5.5a zeigt das Banddiagramm der Rückkontaktstruktur im thermodynamischen Gleichgewicht ohne angelegte Spannung U . Zwischen (p) c-Si und (i) a-Si:H sowie zwischen (i) a-Si:H und (p) μ c-Si:H zeigen sich die Valenzbanddiskontinuitäten ΔE_V^c bzw. $\Delta E_V^{\mu c}$. Wegen der hohen Dotierungen beider p-Typ-Gebiete liegen die Fermi-niveaus $E_F \approx E_V$ nahe an den entsprechenden Valenzbandkanten E_V , wie es die Skizze zeigt. Unter dieser Voraussetzung entsprechen die für den Stromtransport relevanten Barrierenhöhen den entsprechenden Valenzbanddiskontinuitäten ΔE_V^c und $\Delta E_V^{\mu c}$. Für $U < 0$ fließt der Löcherstrom als Majoritätenstrom, wie in Bild 5.5b dargestellt, von rechts nach links, von der (p) μ c-Si:H-Schicht über die (i) a-Si:H-Schicht in das p-Typ c-Si. Dabei müssen die Ladungsträger die Barriere $\Delta E_V^{\mu c}$ zwischen (p) μ c-Si:H und (i) a-Si:H überwinden. Bild 5.5c zeigt den Löcherstrom von links nach rechts in umgekehrter Richtung für positive Spannungen $U > 0$. Hier müssen die Löcher die (p) c-Si–(i) a-Si:H-Valenzbanddiskontinuität ΔE_V^c überwinden.

5.3.1 Temperaturabhängige Flächenleitwerte

Die Untersuchung des temperaturabhängigen Flächenleitwerts $G(T)$ liefert Aufschluss über den Stromtransport am a-Si/c-Si-Heteroübergang nach Bild 5.5. Zu diesem Zweck werden Rückkontaktproben mit der (i) a-Si:H-Zwischenschicht aus Abschnitt 5.2.2 untersucht, deren schematischer Aufbau in Bild 5.6c dargestellt ist. Die Dicke der (i) a-Si:H-Passivierschichten liegt dabei deutlich oberhalb des gefundenen kritischen Dickenbereichs von $d = 4$ bis 5 nm. Aus der Ableitung der bei verschiedenen Temperaturen $T = 240$ bis 320 °C gemessenen Stromdichtekennlinien $J(U)$ ergeben sich die spannungsabhängigen Flächenleitwerte $G(U) = dJ/dU$. Die Bilder 5.6a und b

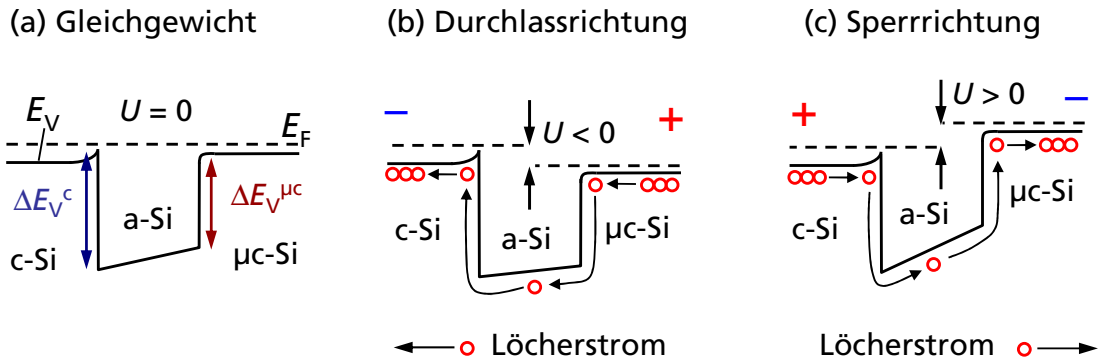


Bild 5.5: (a) Banddiagramm der c-Si/(i) a-Si:H/(p) μ c-Si:H-Rückkontaktstruktur im thermodynamischen Gleichgewicht. (b) Eine Rückwärtsspannung $U < 0$ (c-Si an Minus, μ c-Si:H an Plus) injiziert einen Löcherstrom über die (p) μ c-Si:H/(i) a-Si:H-Barriere der Höhe $\Delta E_V^{\mu c}$. (c) Für $U > 0$ fließt der Löcherstrom über die c-Si/(i) a-Si:H-Barriere ΔE_V^c . Wegen $\Delta E_V^c > \Delta E_V^{\mu c}$ ist hier der Flächenleitwert G_0 bei betragsmäßig gleicher Spannung $|U|$ kleiner als im Fall (b).

zeigen die Flächenleitwerte $G(U)$ für Teststrukturen mit (i) a-Si:H-Depositionszeiten von $t = 80$ s ($d \approx 10$ nm) bzw. $t = 200$ s ($d \approx 25$ nm). Die Flächenleitwerte $G(U)$ beider Teststrukturen zeigen eine Abnahme mit zunehmender (i) a-Si:H-Schichtdicke und eine diodenähnliche Asymmetrie: für negative Spannungen $U < 0$ sind die entsprechenden Leitwerte G_0 größer als für betragsmäßig gleiche positive Spannungen $U > 0$. Es lässt sich die Stromrichtung $U < 0$ also als „Durchlassrichtung“ der Teststruktur interpretieren. Aufgrund der gewählten Kontaktierung bedeutet $U < 0$, dass der Minuspol am c-Si-Kontakt und der Pluspol am ZnO-Kontakt anliegt. Anhand der schematischen Darstellung des Banddiagramms in den Bildern 5.5b und c lässt sich die Asymmetrie der Leitwerte $G(U)$ in den Bildern 5.6a und b interpretieren: Die Injektion von Löchern über die (p) μ c-Si:H–(i) a-Si:H-Barriere ($U < 0$) führt bei betragsmäßig gleichen Spannungen $|U|$ zu höheren Leitwerten G_0 als die umgekehrte Stromrichtung über den c-Si/(i) a-Si:H-Übergang. Qualitativ folgt daraus, dass die c-Si–(i) a-Si:H-Barriere ΔE_V^c größer ist als die Barriere $\Delta E_V^{\mu c}$ zwischen (i) a-Si:H und (p) μ c-Si:H.

Zusätzliche (p) μ c-Si:H-Zwischenschicht Um den (p) μ c-Si:H/(i) a-Si:H-Übergang getrennt zu untersuchen, bietet sich eine symmetrische Teststruktur nach Bild 5.7b an, in der eine (i) a-Si:H-Schicht ($t = 150$ s, $d \approx 20$ nm) symmetrisch zwischen zwei $d = 40$ nm dicken (p) μ c-Si:H-Schichten eingebettet ist. Bild 5.7a zeigt die an dieser Struk-

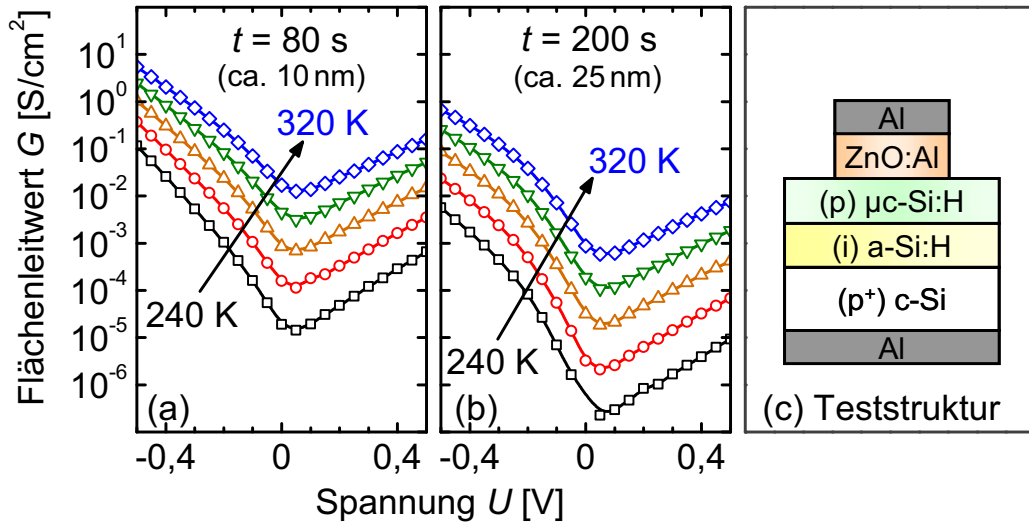


Bild 5.6: Spannungsabhängige Flächenleitwerte $G(U)$ an Rückkontakt-Heterostrukturen für verschiedene Temperaturen $T = 240$ bis 320 K in 20 K -Schritten. Die Depositionszeit t der (i) a-Si:H-Zwischenschicht beträgt (a) $t = 80 \text{ s}$, was einer Dicke $d \approx 10 \text{ nm}$ bei einer Wachstumsrate von $r = 1,3 \text{ Å/s}$ entspricht und (b) $t = 200 \text{ s}$ bzw. $d \approx 25 \text{ nm}$. (c) Schematischer Querschnitt durch den Probenaufbau.

tur gemessenen Flächenleitwerte $G(U)$ für verschiedene Temperaturen von $T = 240$ bis 320 K . Im Vergleich zu den in den Bildern 5.6a und b dargestellten Leitwerten ohne zusätzliche (p) $\mu\text{c-Si:H}$ -Schicht zeigt sich ein deutlich symmetrischerer Verlauf der Leitwerte G über der Spannung U . Diese Tatsache bestätigt die Annahme, dass die Asymmetrie der Leitwerte für die (p) c-Si–(i) a-Si:H–(p) $\mu\text{c-Si:H}$ -Strukturen auf unterschiedliche Valenzbanddiskontinuitäten $\Delta E_V^c \neq \Delta E_V^{\mu c}$ zurückzuführen sind. Im Fall der zusätzlichen (p) $\mu\text{c-Si:H}$ -Schicht müssen die Majoritätsladungsträger für beide Stromrichtungen jeweils nur die (kleinere) $\Delta E_V^{\mu c}$ -Barriere zum (i) a-Si:H überwinden. Es bleibt eine gewisse Asymmetrie bestehen, die möglicherweise auf die Reihenfolge der Deposition der PECVD-Schichten zurückzuführen ist.

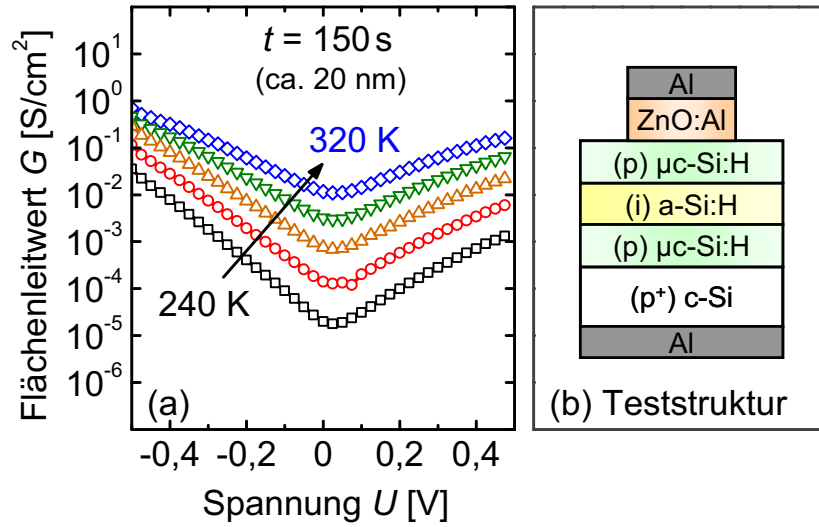


Bild 5.7: (a) Spannungsabhängige Flächenleitwerte $G(U)$ an Rückkontakt-Heterostrukturen wie in (b) skizziert mit zusätzlicher (p) μ c-Si:H-Zwischenschicht zwischen c-Si und (i) a-Si:H für verschiedene Temperaturen $T = 240$ bis 320 K in 20 K-Schritten. Aus der (i) a-Si:H-Depositionszeit $t = 150$ s folgt mit einer Rate von $r = 1,3 \text{ Å/s}$ eine Schichtdicke $d \approx 20$ nm.

5.3.2 Bestimmung der Aktivierungsenergien

Die thermische Aktivierung des Flächenleitwerts G_0 lässt Rückschlüsse auf die quantitativen Höhen der in Bild 5.5a skizzierten Heterostruktur-Barrieren zu. Bild 5.8a zeigt die Flächenleitwerte G_0 bei $U = 0$ V der Teststrukturen nach Bild 5.6c in einer Arrheniusdarstellung über der reziproken Temperatur T^{-1} . Die Depositionszeiten der (i) a-Si:H-Passivierschichten sind $t = 50, 80$ und 200 s, was nominellen (i) a-Si:H-Barrierendicken von $d \approx 6,5, 10$ und 25 nm entspricht. Die Linearität von G_0 in der Darstellung $\log(G_0)$ über T^{-1} erlaubt es, den Flächenleitwert

$$G_0 = G_{00} \exp(-E_A/(kT)) \quad (5.1)$$

als thermisch aktivierte Größe mit einer Aktivierungsenergie E_A und einem Vorfaktor G_{00} aufzufassen. Durch Parameteranpassung an die Daten in Bild 5.8a ergeben sich Aktivierungsenergien $E_A = 0,49, 0,57$ und $0,65$ meV für die unterschiedlichen Barrieren-Depositionszeiten t wie im Bild 5.8a angegeben. Diese Aktivierungsenergien E_A passen

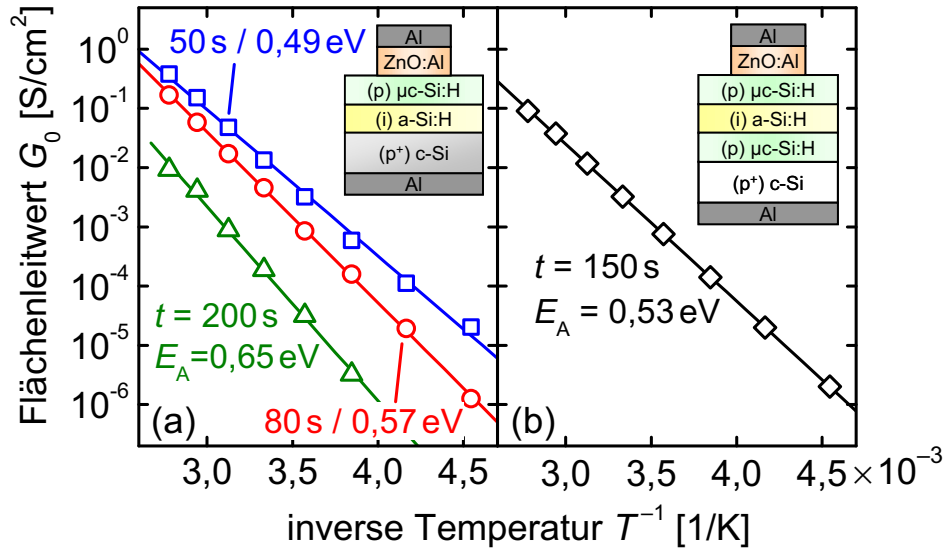


Bild 5.8: (a) Die Arrheniusdarstellungen der Flächenleitwerte G_0 über der inversen Temperatur T^{-1} von zeigen lineare Verläufe, aus deren Steigungen sich eindeutige Aktivierungsenergien E_A extrahieren lassen, welche von der (i) a-Si:H-Schichtdepositionszeit t abhängen. (b) Arrheniusdarstellung der Flächenleitwerte G_0 einer symmetrischen Teststruktur mit zusätzlicher (p) $\mu\text{c-Si:H}$ -Zwischenschicht, wie in der Zeichnung skizziert.

gut zu publizierten Literaturwerten für die Valenzbanddiskontinuitäten ΔE_V zwischen a-Si:H und c-Si [115–118].

Bild 5.8b zeigt die Arrheniusdarstellung des Flächenleitwerts G_0 für die symmetrische Teststruktur aus Bild 5.7b. Die (i) a-Si:H-Barriere ist nominell $d \approx 20 \text{ nm}$ dick bei einer Depositionszeit von $t = 150 \text{ s}$. Die aus der Steigung ermittelte Aktivierungsenergie von $E_A = 0,53 \text{ eV}$ liegt unterhalb der in Bild 5.8a gefundenen Werte für vergleichbar dicke (i) a-Si:H-Barrieren. Dieses Ergebnis bestätigt die Annahme, dass die Valenzbanddiskontinuität $\Delta E_V^{\mu\text{c}}$ zwischen (i) a-Si:H und (p) $\mu\text{c-Si:H}$ etwa 100 meV niedriger ist als ΔE_V^{c} zwischen (i) a-Si:H und (p) c-Si. Diese Unterschiede erklären die Asymmetrie der spannungsabhängigen Leitwerte $G(U)$ in den Bildern 5.6a und b.

Stromtransport über die Barrierenschicht Die hohen Banddiskontinuitäten machen es unwahrscheinlich, einen gut leitfähigen Kontakt ohne die Unterstützung durch

zusätzliche Stromtransportpfade zu erhalten. Die Leitwerte von Teststrukturen mit dünneren Barrieren (Depositionszeiten $t \leq 35$ s bzw. Schichtdicken $d \leq 7$ nm) und höheren Flächenleitwerten $G_0 \geq 10 \text{ S/cm}^2$ aus Bild 5.4 zeigen nichtlineare oder nur teilweise lineare Arrheniusdarstellungen. Hier kann keine eindeutige Aktivierungsenergie E_A extrahiert werden. Aufgrund der sehr niedrigen Dicken $d < 10$ nm der Barrierenschichten erscheint quantenmechanisches Tunneln von Löchern durch die (i) a-Si:H-Barrierschicht wahrscheinlich.

Möglich ist außerdem ein zunächst insulares Wachstum der Schicht während der Inkubationsphase [119]. Dies führt bis zu einer vollständigen Schließung der Oberflächenbedeckung zu Bereichen, in denen die Barrierenschicht fehlt oder sehr dünn ist und wo der Stromtransport daher ungehindert stattfinden kann. Auch nach einer vollständigen Bedeckung ist von einer lateral variierenden Schichtdicke auszugehen, was zu einem ausreichenden Stromtransport durch die dünneren Bereiche hindurch führen kann. Auch die Depositionsparameter der auf die Passivierschicht folgenden (p) $\mu\text{c-Si:H}$ -Schicht können eine Rolle spielen: die hohe Wasserstoffverdünnung $R_H = 100$ führt zu einem hohen Ionenbombardement der (i) a-Si:H-Schicht. Dies kann zu einem teilweisen Abätzen und damit zu einer Reduzierung der Barrierendicke führen, die schließlich deutlich unterhalb der aus der Wachstumsrate angenommenen nominellen Dicke liegen kann [48, 120, 121].

5.4 Wechselwirkung von Passivierung und Leitwert

Die Bilder 5.9a bis d fassen Abhängigkeiten von Rekombinationsgeschwindigkeit S aus Abschnitt 4.5 und Flächenleitwert G_0 aus Abschnitt 5.2 von der Dicke einer ganzflächigen Passivierschicht im Heterostruktur-Rückkontakt zusammen. Die Flächenleitwerte G_0 in den Bildern 5.9a und b zeigen sowohl für die a-SiO_x:H-Schicht als auch für die (i) a-Si:H-Schicht einen sprunghaften Abfall bei Überschreiten einer kritischen Depositionsdauer t . Daraus ergeben sich kritische Dicken von $d \approx 8$ nm für die a-SiO_x:H-Schicht und $d = 4$ bis 5 nm für die (i) a-Si:H-Zwischenschicht. Vor dem Hintergrund der in Abschnitt 5.3.2 gefundenen a-Si:H/c-Si-Valenzbanddiskontinuitäten von $\Delta E_V \approx 0,5$ eV lässt sich die abrupte Abnahme der Leitfähigkeiten G_0 über mehrere Größenordnungen vermutlich auf einen Ladungsträgertunnelprozess zurückführen. Für einen niederohmigen Rückkontakt muss die Dicke der undotierten Schicht im Bereich unterhalb der kritischen Dicke gewählt werden, da sich andernfalls nicht zu vernachlässigende Seri-

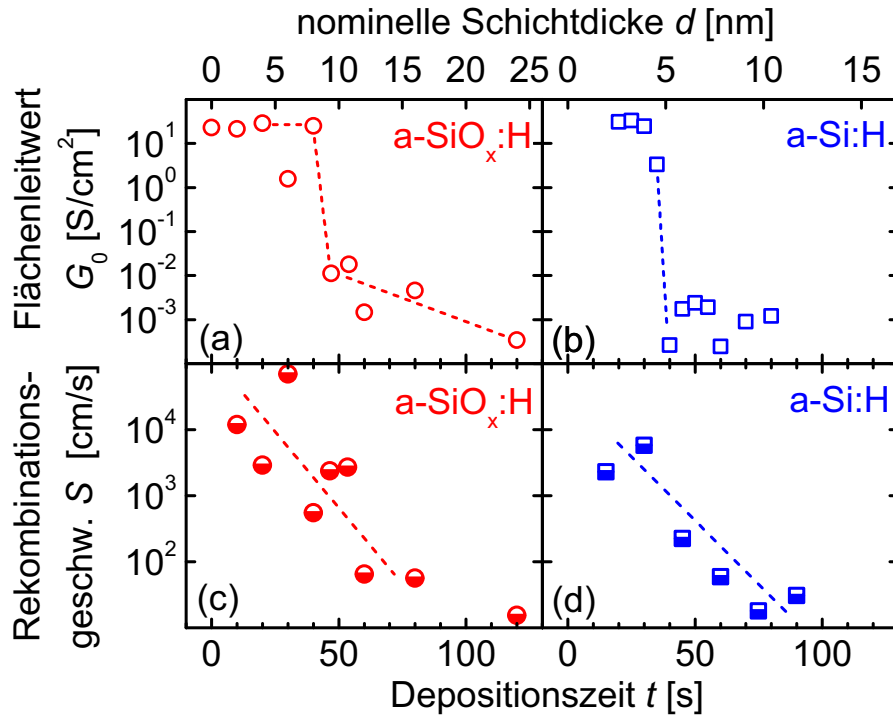


Bild 5.9: (a) Die Flächenleitwerte G_0 von Rückkontaktstrukturen mit ganzflächiger a-SiO_x:H-Passivierung und (b) (i) a-Si:H-Passivierung nehmen ab einer kritischen Depositionszeit t sprunghaft um mehrere Größenordnungen ab. (c) Gleichzeitig nimmt die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit S von a-SiO_x:H- und (d) a-Si:H-Passivierungsstrukturen mit zunehmender Dicke der Schichten ebenfalls ab. Die nominellen Schichtdicken d errechnen sich aus Depositionsraten $r = 2 \text{ Å/s}$ (a-SiO_x:H) bzw. $r = 1,3 \text{ Å/s}$ (a-Si:H).

enwiderstände R_S für die Bauelemente ergeben, die zu reduzierten Füllfaktoren FF der Solarzellen führen.

Während sehr dünne Passivierschichten einen guten elektrischen Kontakt ergeben, nimmt gleichzeitig die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit S an der a-Si/c-Si-Grenzfläche zu, wie die Bilder 5.9c und d für a-SiO_x:H- und (i) a-Si:H-Passivierschichten zeigen. Niedrige Rekombination bedeutet einen kleinen Sperrsättigungsstrom j_0 und damit eine hohe Leerlaufspannung V_{OC} der Solarzellen.

Optimierung des Rückkontakts Die jeweiligen Übergänge von hohen zu niedrigen Flächenleitwerten G_0 einerseits und von hohen zu niedrigen Rekombinationsgeschwin-

digkeiten S andererseits liegen in einem engen Bereich der Depositionszeit t der dünnen Schichten. Aufgrund der Ergebnisse in den Bildern 5.9a bis d erkennt man, dass die Wahl der optimalen Dicke d einer undotierten Rückseitenschicht kritisch ist. Zukünftige Entwicklungen müssen darauf zielen, entweder die maximal zulässige Dicke in Bezug auf den Flächenleitwert zu erhöhen oder die minimal nötige Dicke für eine ausreichende Passivierung zu reduzieren. Insbesondere im Hinblick auf die Passivierung spielt der Rückseitenfeldeffekt (BSF) durch die nachfolgende Dotierschicht eine entscheidende Rolle. Es hat sich gezeigt, dass eine kohlenstofffreie Schicht aus einem B_2H_6 -Plasma den Bor-Kohlenstoff-Schichten aus dem TMB-Depositionsprozess überlegen sind und bereits ohne intrinsische Zwischenschicht eine nennenswerte Passivierung der c-Si-Oberfläche bewirken. Durch den Kohlenstoffgehalt der Schichten weitet sich die Bandlücke und gleichzeitig sinkt die Dotiereffizienz. Dadurch liegt das Fermi-niveau weniger nah an der Valenzbandkante und das BSF wird abgeschwächt. Gleichzeitig entfällt weitgehend der Einfluss des Fermi-niveaus auf die darunterliegende undotierte Schicht, was in der H-Effusion sichtbar wurde. Damit entfällt die Erhöhung der Wasserstoffdiffusion in der Passivierschicht, was zu einer Verbesserung der Grenzflächenpassivierung durch das Vorhandensein atomaren Wasserstoffs führen kann.

Kapitel 6

Solarzellen mit funktionalen $\text{a-SiO}_x\text{:H}$ -Schichten

Dieses Kapitel stellt Untersuchungen zur Eignung der in den Kapiteln 3, 4 und 5 vorgestellten unterstöchiometrischen $\text{a-SiO}_x\text{:H}$ -Schichten für den Einsatz in Heterostruktur-Solarzellen vor. Zunächst wird die technologische Vorgehensweise zur Vorbereitung, Deposition und Fertigstellung der Bauelemente diskutiert. Danach werden Solarzellen mit n-Typ $\text{a-SiO}_x\text{:H}$ -Emittern vorgestellt, analysiert und diskutiert. Anschließend werden die Ergebnisse der Rückseitenpassivierung von Solarzellen mit $\text{a-SiO}_x\text{:H}$ -Schichten vorgestellt. Das Kapitel schließt mit einer Diskussion der notwendigen Optimierungsschritte zur Erhöhung der Zellwirkungsgrade.

6.1 Prozessablauf der Zellherstellung

Bild 6.1 stellt schematisch den Ablauf für die Herstellung einfacher Heterostruktur-Solarzellen auf p-Typ Silizium vor.

(1) Wafer-Reinigung Zunächst erfolgt eine chemische Reinigung der c-Si Wafer, wobei neben der Beseitigung etwaiger Verunreinigungen insbesondere die Entfernung des natürlich aufgewachsenen Oxids relevant ist (siehe Abschnitt 2.1.1). Wegen der relativ schnellen Oxidation der gereinigten Wafer am Luftsauerstoff sollte die Zeitspanne zwischen Reinigung und Einschleusen in das Vakuum der Depositionsanlage möglichst kurz gehalten werden.

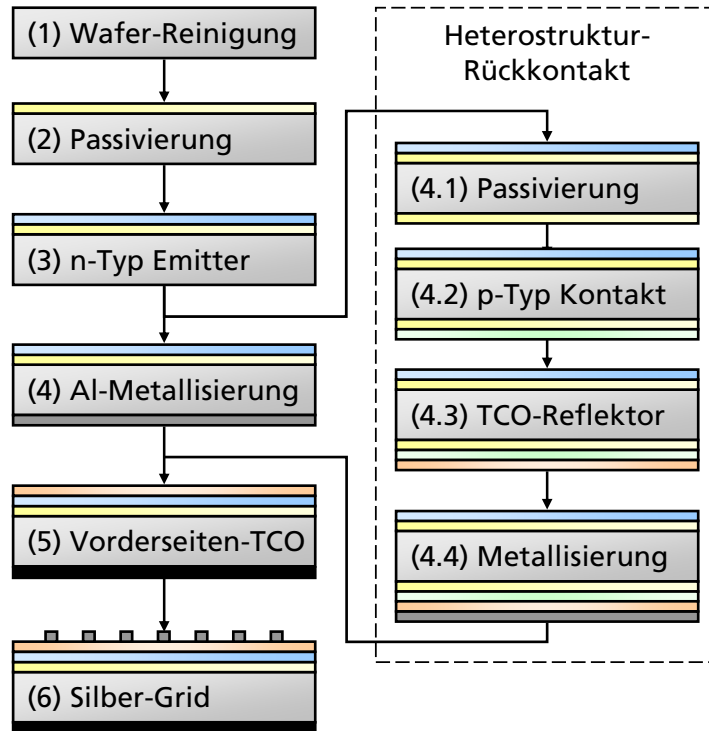


Bild 6.1: Prozessablauf für die Herstellung von Heterostruktur-Solarzellen auf c-Si. In den Schritten 2, 3, 4.1 und 4.2 werden PECVD-Schichten deponiert. Die TCO-Deposition geschieht mittels Sputtern, die Metallisierung durch Aufdampfen (in Schritt 6 durch eine Schattenmaske). Der Rückkontakt besteht alternativ aus einer einfachen Metallisierung oder dem mehrstufigen Heterostruktur-Rückkontakt in den Schritten 4.1 bis 4.4.

(2+3) Emitter-Deposition Nach dem Aufheizen auf die gewünschte Substrattemperatur ist die Deposition einer sehr dünnen Emitter-Passivierschicht aus undotiertem $\text{a-SiO}_x\text{:H}$ der erste Depositionsschritt. Zur Charakterisierung der Oberflächenpassivierschichten siehe Abschnitt 4.2. Anschließend folgt der n-Typ Emitter aus einer phosphor-dotierten $\text{a-SiO}_x\text{:H}$ -Schicht, die mit dem p-Typ Substrat den notwendigen pn-Übergang herstellt.

(4) Rückseitenkontakt Zur Kontaktierung der Rückseite werden zwei Wege verfolgt. Einen guten niederohmigen Kontakt erreicht man bereits mit einer einfachen, ganzflächigen Al-Metallisierung der (p) c-Si Rückseite (siehe Abschnitt 1.1). Trotz des durch das Al verursachten Rückseitenfelds, das zur Verringerung der Rückseitenrekombination beiträgt, ist diese Art der Kontaktierung nicht ideal und begrenzt durch die Rekombination die Leerlaufspannung der Bauelemente. Alternativ wird daher der

Weg des ganzflächigen Heterostruktur-Rückkontakts verfolgt, wie in Abschnitt 1.1 vorgestellt. Auf eine dünne PECVD (i) a-Si:H-Passivierschicht folgt eine hochdotierte (p) μ c-Si:H-Kontaktschicht. Eine Optimierung der Rückseite und eine Erhöhung der maximalen Kurzschlussstromdichte J_{SC} erreicht man mit einem zusätzlichen optionalen TCO-Rückreflektor. Im letzten Schritt erfolgt eine ganzflächige Metallisierung der Rückseite.

(5) Vorderseiten-TCO Die Solarzellen-Vorderseite benötigt wegen der geringen Dicke und dem hohen Schichtwiderstand des Emitters eine TCO-Schicht, die hier aus gesputtertem ZnO:Al besteht. Um eine gute Stromsammlung zwischen den mit Abständen von 1 mm hergestellten Gridfingern zu erreichen, sollte der TCO-Schichtwiderstand mit $R_{\square} \simeq 50 \, \Omega$ im Bereich des Emitter-Schichtwiderstands klassischer Siliziumsolarzellen liegen. Gleichzeitig sollte die Schicht für eine hohe optische Transparenz möglichst dünn sein. Mit der Antireflexbedingung aus Gl. (1.1) in Abschnitt 1.1 ergibt sich eine optimale Dicke von $d \simeq 70 \, \text{nm}$ bis $80 \, \text{nm}$. Nach Gl. (2.4) ergibt sich daraus ein geforderter spezifischer Widerstand von höchstens $\rho = 3,5 \times 10^{-4} \, \Omega \text{cm}$.

(6) Silber-Grid Die Metallisierung der Vorderseite geschieht durch Verdampfen von Ag, das durch eine Schattenmaske auf das TCO aufgedampft wird. Die Maske besteht aus mehreren $1 \times 1 \, \text{cm}^2$ großen Bereichen mit 1 cm langen und $100 \, \mu\text{m}$ breiten Fingeröffnungen, die am einen Ende durch den etwas breiteren „Busbar“ verbunden sind, der mittig eine Fläche zur Kontaktierung der Zellen mit einer Messspitze bildet.

Zellflächendefinition Anschließend ist eine Definierung der aktiven Zellfläche notwendig, da die hohe Leitfähigkeit des TCO die gesamte Vorderseite des prozessierten Siliziumwafers elektrisch verbindet. Dies führt zum einen zu einer Verfälschung durch Stromsammlung aus Bereichen außerhalb des Grids. Zum anderen können an den Rändern des Wafers Kurzschlüsse zum Rückkontakt entstehen, was sich in einem erhöhten Parallelleitwert („Shunt“) zeigt. Möchte man auf einen Lithographieschritt verzichten, mit dessen Hilfe das TCO selektiv abgeätzt werden kann, dann verbleiben im Wesentlichen drei Möglichkeiten zur Zellflächendefinition: Sägen oder Brechen des Wafers oder die Ablation der TCO-Schicht mit einem Laser. Vorversuche zeigten, dass alle drei Verfahren prinzipiell geeignet sind, um die TCO-Schicht zu unterbrechen und den Parallelleitwert niedrig zu halten. Beim Sägen mit einer industriellen Wafersäge wird jedoch die Probe auf eine Adhäsionsfolie gelegt, was dazu führt, dass sich beim Abziehen die Rückseitenmetallisierung ablöst, die dann erneut aufgedampft werden muss.

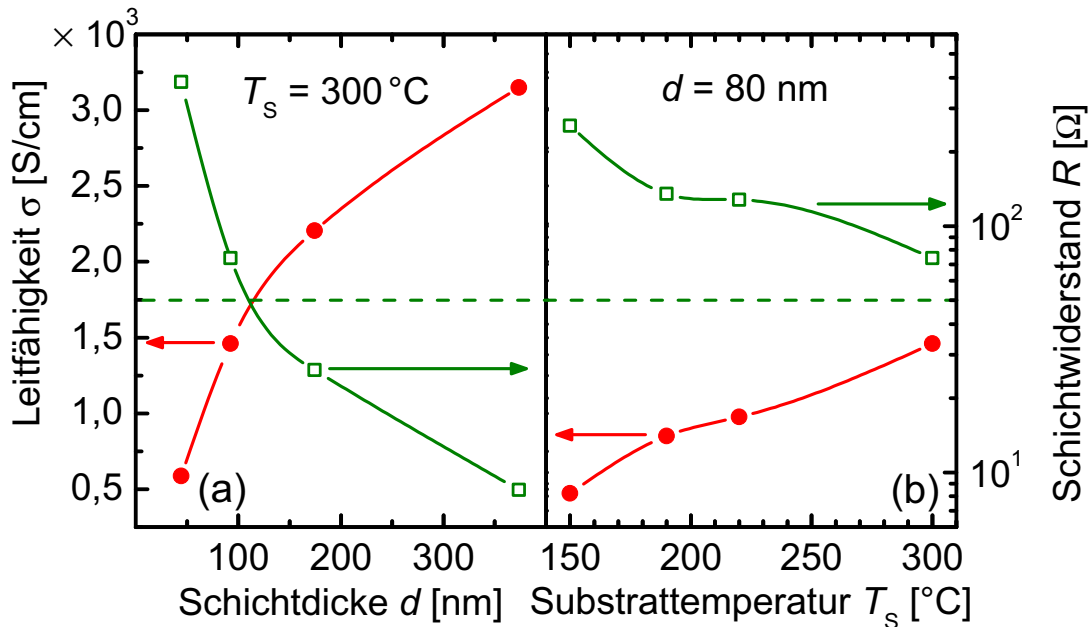


Bild 6.2: (a) Mit zunehmender Schichtdicke d steigt bei konstanter Substrattemperatur $T_s = 300^\circ\text{C}$ die Leitfähigkeit σ des ZnO:Al und damit nimmt der Schichtwiderstand $R_{\square} = 1/(\sigma d)$ überproportional ab. (b) Mit zunehmender Substrattemperatur T_s nimmt die Leitfähigkeit σ zu und der Schichtwiderstand $R_{\square}$ ab, wenn die Schichtdicke $d = 80 \text{ nm}$ unverändert bleibt.

Die Laserablation ist dagegen ein verhältnismäßig aufwändiges Verfahren, das eine Einstellung und Optimierung der Laserparameter erfordert. Das einfachste Verfahren ist das Anritzen und Brechen des c-Si entlang seiner Kristallorientierung. Das verwendete, $\langle 100 \rangle$ -orientierte Material lässt sich mit ausreichender Genauigkeit entlang der Kristallorientierungen in rechten Winkeln brechen, um $A \simeq 1 \text{ cm}^2$ große Probenstücke zu erhalten.

6.1.1 Optimierung des Vorderseiten-TCO

Die transparente leitfähige TCO-Schicht an der Vorderseite der Heterostruktursolarzelle muss sowohl transparent als auch ausreichend leitfähig sein, zudem lässt sich durch Anpassung der Schichtdicke auf $d \simeq 80 \text{ nm}$ eine gewünschte Antireflexwirkung erreichen. Bild 6.2a zeigt die Schichtdickenabhängigkeit der Leitfähigkeit σ sowie des

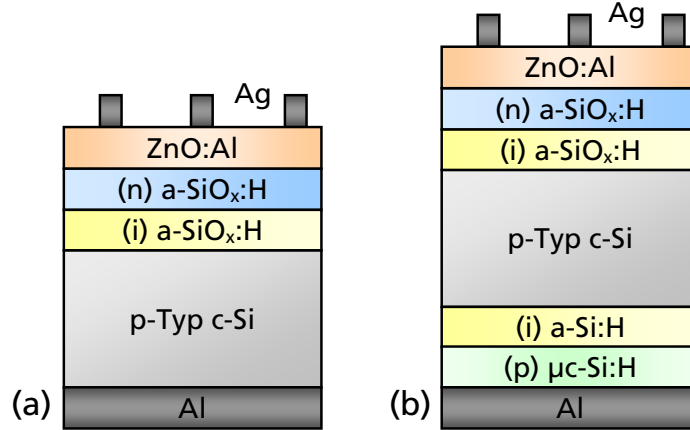


Bild 6.3: Schematischer Querschnitt durch die Heterostruktur-Solarzellen mit einem n-Typ-Emitter aus (i) a-SiO_x:H, (n) a-SiO_x:H und ZnO:Al sowie (a) einem einfachen ganzflächigen Al-Rückkontakt bzw. (b) einem (i) a-Si:H-(p) µc-Si:H-Al-Heterostruktur-Rückkontakt.

Schichtwiderstands $R_{\square} = 1/(\sigma d)$ einer gesputterten ZnO:Al-Schicht. Mit zunehmender Dicke d nimmt die Leitfähigkeit σ zu und damit fällt der Schichtwiderstand $R_{\square}$ deutlich ab. Das verwendete, zu 1 at.-% mit Al dotierte ZnO-Target führt jedoch selbst bei der relativ hohen Substrattemperatur von $T_S = 300^\circ\text{C}$ für $d \simeq 80\text{ nm}$ dicke Schichten zu einem Schichtwiderstand $R_{\square} > 50\ \Omega$. Damit ist dieses TCO nur bedingt für den Vorderseitenkontakt geeignet. Bild 6.2b zeigt, dass mit verringerter Substrattemperatur T_S die Leitfähigkeit σ bei konstanter Dicke $d = 80\text{ nm}$ weiter abnimmt. Die Schichtwiderstände $R_{\square}$ übersteigen dann $100\ \Omega$, so dass diese Schichten nicht für einen guten Vorderseitenkontakt der Heterostruktursolarzellen geeignet sind. Für niedrigere Schichtwiderstände $R_{\square}$ scheint also ein höher dotiertes Target notwendig zu sein. Um dennoch einen ausreichend niedrigen Schichtwiderstand zu erreichen, wird im Weiteren auf eine optimale optische Dickenanpassung verzichtet und ein ZnO:Al mit einer erhöhten Schichtdicke von $d = 190\text{ nm}$ eingesetzt. Gleichzeitig erlaubt es diese erhöhte Schichtdicke, die Substrattemperatur auf $T_S \simeq 250^\circ\text{C}$ zu reduzieren, was unerwünschte Ausheizeffekte an den deponierten amorphen Schichten vermeidet. Der resultierende Schichtwiderstand $R_{\square} = 35\ \Omega$ ist gut für den Einsatz in Solarzellen geeignet.

6.2 Solarzellen mit a-SiO_x:H-Emittern (OE)

Dieser Abschnitt stellt Untersuchungen an Emitter-Strukturen mit a-SiO_x:H-PECVD-Schichten vor. Ziel ist die Implementierung der undotierten a-SiO_x:H-Passivierschichten an der Vorderseite der Solarzelle in Verbindung mit n-Typ dotierten a-SiO_x:H-Emitter-schichten. Die Darstellungen in Bild 6.3a+b zeigen den schematischen Querschnitt des Zellkonzepts. Auf den zweistufigen a-SiO_x:H-Emitter an der Vorderseite folgt gesputtertes ZnO:Al und schließlich die Gridmetallisierung aus Ag. Für die Rückseite der p-Typ c-Si-Absorber sollen zwei unterschiedliche Konzepte untersucht werden: eine einfache ganzflächige Al-Metallisierung wie in Bild 6.3a dargestellt sowie ein Heterostruktur-Rückkontakt bestehend aus einer (i) a-Si:H-(p) μ c-Si:H-Al-Schichtfolge wie in Bild 6.3b skizziert.

Tabelle 6.1 gibt eine Übersicht über die für die Deposition der einzelnen Schichten verwendeten Prozessgase, die entsprechenden Gasflüsse sowie den Prozessdruck p , die Substrattemperatur T_S und die eingespeiste Plasmaleistungsdichte P . Daneben ist die *nominelle* Dicke d der Schichten angegeben, wie sie sich unter Annahme konstanter, an dickeren Testschichten ermittelter Wachstumsraten ergeben.

Aus den Depositionsparametern der phosphordotierten (n) a-SiO_x:H-Schicht folgt ein CO₂-Gasanteil $f_G = 40\%$. Aufgrund der Zugabe von Phosphin (PH₃), das zu 5 % in SiH₄ vorliegt, musste der SiH₄-Gasfluss für einen unveränderten SiH₄-Gesamtfluss entsprechend reduziert werden. Der Phosphor-Anteil in der Gasphase beträgt 2 %, womit eine Dunkelleitfähigkeit von $\sigma = 6 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ der (n) a-SiO_x:H-Schicht erreicht wird. Eine weitere Erhöhung des Phosphoranteils an der Gasphase bis auf 5 % führt zu keiner weiteren Erhöhung der Dunkelleitfähigkeit σ . Eine Referenzschicht aus (n) a-Si:H erreicht bei einer Gasphasendotierung von ebenfalls 2 % eine um etwa drei Größenordnungen höhere Dunkelleitfähigkeit von $\sigma = 4 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$.

Die mikrokristalline (p) μ c-Si:H-Schicht aus einem Trimethylboran-Plasma (TMB) benötigt für eine gute Kristallinität einen zweistufigen Depositionsprozess. Während der Inkubationsphase des Wachstums („(p) μ -seed“) wird dem Prozessgas weniger TMB zugegeben, was zu einer Verbesserung des kristallinen Wachstums führt. Anschließend wird ohne Unterbrechung der Deposition der TMB-Anteil erhöht. Das ZnO:Al hat bei einer Dicke von $d = 190 \text{ nm}$ einen Schichtwiderstand $R_{\square} = 35 \Omega$.

Tab. 6.1: Prozessgase, -flüsse, Depositionsdruck p , Substrattemperatur T_S , eingespeiste Plasmaleistungsdichte P und nominelle Dicke d der PECVD-Schichten für die Heterostruktur-Zellen mit a-SiO_x:H-Emitter. Zusätzlich sind die Parameter für die Referenzschicht aus (n) a-Si:H angegeben; die (p) μ c-Si:H-Schicht benötigt eine Saatschicht („(p) μ -seed“) für gutes mikrokristallines Wachstum.

Schicht	Prozessgase	Gasflüsse [sccm]	p [Pa]	T_S [°C]	P [mW/cm ²]	d [nm]
(i) a-SiO _x :H	SiH ₄ /CO ₂ /H ₂	12/8/20	25	190	15	3,5
(n) a-SiO _x :H	SiH ₄ /CO ₂ /PH ₃ /H ₂	7,3/8/4,8/20	25	190	27	40
(i) a-Si:H	SiH ₄	31,3	50	170	21	5
(p) μ -seed	SiH ₄ /TMB/H ₂	1,2/0,3/200	25	190	67	
(p) μ c-Si:H	SiH ₄ /TMB/H ₂	1,5/1,8/200	25	190	67	40
(n) a-Si:H	SiH ₄ /PH ₃ /H ₂	31,3/21,9/100	110	190	27	36

6.2.1 Charakterisierung des Emitters

Zunächst soll die a-SiO_x:H-Emitterstruktur aus einer undotierten und phosphordotierten Schicht auf ihre generelle Eignung auf p-Typ-Silizium hin untersucht werden. Dazu werden beidseitig symmetrisch mit (i) a-SiO_x:H–(n) a-SiO_x:H deponierte Proben auf p-Typ Floatzone-Wafer mit einem spezifischen Widerstand von $\rho_b = 1,7 \Omega\text{cm}$ hergestellt. Für die Herstellung der $d \simeq 5 \text{ nm}$ dünnen (i) a-SiO_x:H-Passivierschicht wurde der CO₂-Anteil f_G in der Gasphase zwischen $f_G = 10\%$ und 40% variiert, während der CO₂-Anteil $f_G = 40\%$ für die dotierte (n) a-SiO_x:H-Emitterschicht unverändert bleibt. Nach der in Kap. 2.2.4 vorgestellten Methode erhält man die Emitter-Sperrsättigungsstromdichte J_{0E} aus der Auftragung der effektiven Lebensdauer τ_{eff} über der injizierten Überschussladungsträgerdichte Δn .

Bild 6.4 zeigt die so ermittelten Sperrsättigungsstromdichten J_{0E} (linke Achse) für den zweistufigen a-SiO_x:H-Emitter in Abhängigkeit von der Ausheiztemperatur T_A der Proben in einem isochronen Ausheizexperiment. Als Referenz sind die Sperrsättigungsstromdichten J_{0E} eines mit (n) a-Si:H deponierten p-Typ Wafers angegeben.

Die ersten Datenpunkte entsprechen den nicht ausgeheizten Proben direkt nach der Deposition. Mit zunehmendem Ausheizen der Proben während jeweils $t = 1 \text{ min}$ auf einer Heizplatte nehmen die Sperrsättigungsstromdichten J_{0E} für alle Proben ab, was eine Verringerung der Rekombination der Emitterstrukturen bedeutet. Die Abhängigkeit

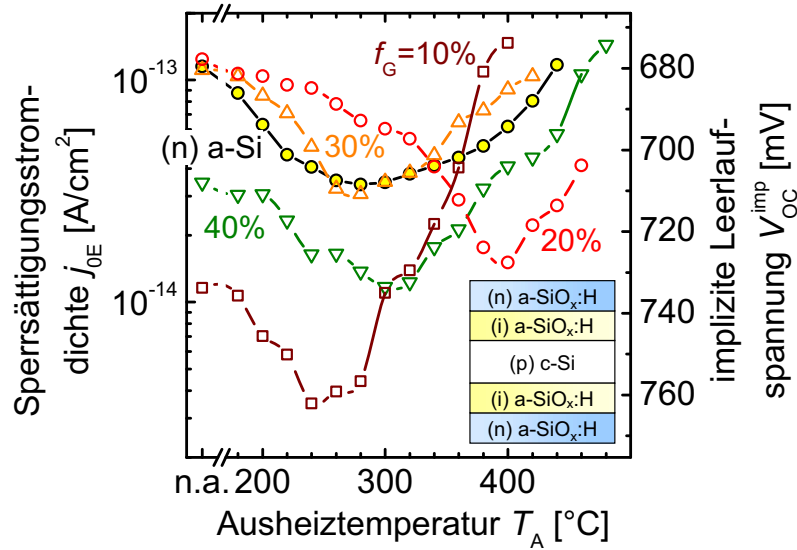


Bild 6.4: Aus injektionsabhängigen effektiven Lebensdauern $\tau_{\text{eff}}(\Delta n)$ (QSSPC-Messungen) extrahierte Emitter-Sperrsättigungsstromdichten j_{0E} (linke Achse) sowie daraus abgeschätzte implizite Leerlaufspannungen V_{OC}^{imp} (rechte Achse). Variation des CO₂-Anteils f_G der (i) a-SiO_x:H-Emitterpassivierschicht in der (i) a-SiO_x:H-(n) a-SiO_x:H-Emitterstruktur.

vom CO₂-Gasanteil f_G ist uneindeutig, allerdings zeigen die zweistufigen a-SiO_x:H-Emitterstrukturen mit Ausnahme der Probe für $f_G = 30\%$ eine deutlich geringere Rekombination im Vergleich zur (n) a-Si:H-Referenz. Wie sich bereits in Kapitel 4.4 gezeigt hat, weist erneut die Probe mit $f_G = 20\%$ (entsprechend einem Sauerstoffgehalt von $c_O = 3,2\%$) die höchste thermische Stabilität der Passivierung auf.

Die rechte Achse von Bild 6.4 zeigt die aus den j_{0E} -Werten berechneten oberen Grenzen für die (implizite) Leerlaufspannung V_{OC}^{imp} nach Gl. (2.24) für eine Kurzschlussstromdichte $J_{SC} = 30 \text{ mA/cm}^2$. Diese Abschätzung setzt voraus, dass die Leerlaufspannung ausschließlich durch die Rekombination im Emitter begrenzt sind und die Sperrsättigungsstromdichte $j_0 = j_{0E}$ ist. Sämtliche Emitterstrukturen zeigen maximale implizite Leerlaufspannungen von $V_{OC}^{\text{imp}} > 700 \text{ mV}$. In Bezug auf die Rekombination im Emitter sollten die untersuchten Emitterstrukturen also keine relevanten Begrenzungen der Leerlaufspannung V_{OC} in Solarzellen verursachen.

6.2.2 Ergebnisse der OE-Zellen

Bild 6.5a zeigt unter AM1.5-Standardbeleuchtung gemessene Kennlinien der Stromdichte $J(U)$ über der Spannung U von Solarzellen mit a-SiO_x:H-Emitterstrukturen. Sowohl die (i) a-SiO_x:H-Passivierschicht als auch die (n) a-SiO_x:H-Emitterschicht wurden aus einem Plasma mit einem CO₂-Gasanteil $f_G = 40\%$ hergestellt. Tabelle 6.2 gibt neben den aus den Kennlinien extrahierten Zellparametern den spezifischen Widerstand ρ_b der verwendeten, beidseitig polierten FZ c-Si-Substrattypen an. Man erkennt einen deutlichen Einfluss der Substratdotierung auf die Leerlaufspannung V_{OC} , die für die höher dotierten Substrate der Zellen OE2 und OE3 etwa 30 mV höher liegen als bei Zelle OE1 auf dem niedriger dotierten Substrat. Es zeigt sich jedoch kein erkennbarer Einfluss

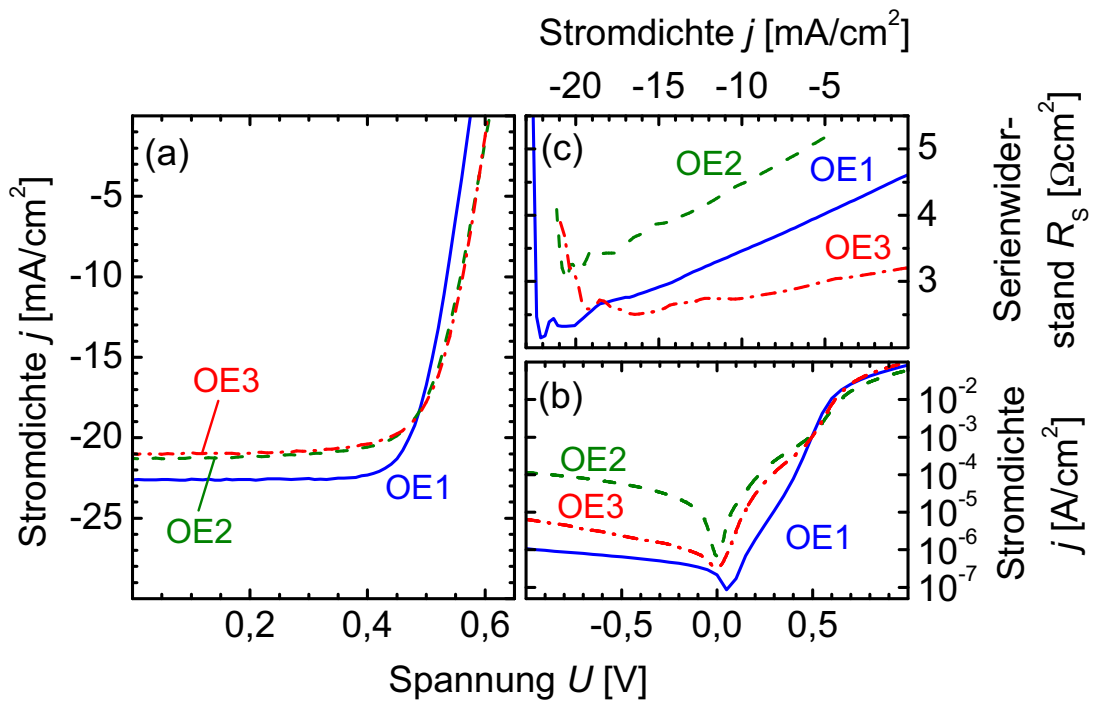


Bild 6.5: (a) Stromdichte-/Spannungskennlinien $J(U)$ der Zellen mit a-SiO_x:H-Emittern (OE) unter Standardbeleuchtung und (b) im Dunkeln auf 1,7 Ωcm-FZ (OE1) und 0,5 Ωcm-FZ p-Typ c-Si (OE2+3). (c) Der aus den Kennlinien extrahierte stromdichteabhängige Serienwiderstand $R_s(J)$ ist mit Werten weit über 1 Ωcm² zu hoch.

Tab. 6.2: Übersicht über die Heterostruktur-Zellen mit a-SiO_x:H-Emittern (OE), die sich in der Art des Rückkontakts und dem spezifischen Widerstand ρ_b des c-Si Basismaterials unterscheiden, sowie die erreichten Leerlaufspannungen V_{OC} , Kurzschlussstromdichten J_{SC} , Füllfaktoren FF und Wirkungsgrade η .

Probe	Rückkontakt	ρ_b [Ωcm]	V_{OC} [mV]	J_{SC} [mA/cm ²]	FF [%]	η [%]
OE1	Al	1,7	575	22,6	73,7	9,6
OE2	Al	0,5	608	21,3	70,0	9,1
OE3	i/p/Al	0,5	605	21,0	71,3	9,1

der Rückkontaktstruktur. Während die Zellen OE1+2 jeweils eine einfache ganzflächige Al-Metallisierung besitzen, hat die Zelle OE3 den Heterostruktur-Rückkontakt aus (i) a-Si:H und (p) $\mu\text{c-Si:H}$ nach Bild 6.3b. Insgesamt zeigen die Zellen keine befriedigenden Leerlaufspannungen, die mit Werten nur knapp oberhalb von $V_{OC} = 600$ mV die aus den Emitter-Sperrsättigungsstromdichten gefundene Begrenzung nahe 700 mV bei Weitem nicht erreichen.

Aus dem Vergleich der Hellkennlinie mit der Dunkelkennlinie in Bild 6.5b erhält man eine Abschätzung des Serienwiderstands R_S in Abhängigkeit von der Stromdichte J ($\rightarrow$ Anhang B). Bild 6.5c zeigt die so gefundenen Serienwiderstände $R_S(J)$, die mit Werten im Bereich von $R_S = 3 \Omega\text{cm}^2$ bis $5 \Omega\text{cm}^2$ deutlich zu hoch sind und die Begrenzung der Füllfaktoren $FF = 70\%$ bis 74% erklären können.

Zusammenfassend erklären die niedrigen Leerlaufspannungen mit den durch hohe Serienwiderstände reduzierten Füllfaktoren und den wegen der nicht angepassten TCO-Antireflexschicht und fehlender Oberflächentextur niedrigen Kurzschlussstromdichten die niedrigen Wirkungsgrade $\eta < 10\%$. Die folgenden Abschnitte konzentrieren sich auf die Analyse der Ursachen der geringen Leerlaufspannungen V_{OC} und der hohen Serienwiderstände R_S als Grundlage für die Optimierung der Solarzellen.

6.2.3 Spektrale Quantenausbeute

Aus der internen Quantenausbeute IQE erhält man nach Gl. (2.38) mit der effektiven Diffusionslänge L_{eff} der Minoritätsladungsträger eine Größe, welche die Rekombination im Basisvolumen und an der Rückseite der Solarzelle zusammenfasst und damit einhergehende Verluste in der Leerlaufspannung V_{OC} erklären kann.

Bild 6.6a zeigt zunächst die externen Quantenausbeuten EQE der Zellen mit a-SiO_x:H-

Emittern OE1-3. Mit der in Bild 6.6b dargestellten optischen Reflexion R der Zellen erhält man die interne Quantenausbeute IQE wie in Bild 6.6c gegeben. Während sich EQE und Reflexion R der Zellen OE1 auf der einen und OE2+3 auf der anderen Seite insbesondere im kurzwelligen Bereich für $\lambda < 700$ nm unterscheiden, zeigen die internen Quantenausbeuten IQE der drei verschiedenen Zellen keine erkennbaren Unterschiede. Die Variationen lassen sich daher auf rein optische Effekte an der Vorderseite der Zelle zurückführen, die möglicherweise auf eine Schwankung der Schichtdicken zurückgehen. Aus dem Reflexionsminimum bei $\lambda \simeq 460$ nm bis 480 nm erhält man nach Gl. (1.1) bei einer ZnO-Schichtdicke von $d = 190$ nm einen ZnO-Brechungsindex von $n = 1,83$. Dabei wurde angenommen, dass es sich um das 2. Reflexionsminimum handelt. Das 1. Minimum, das für eine optimale Antireflexwirkung in der Nähe des Einstrahlungsmaximums bei $\lambda = 550$ nm liegen sollte, befindet sich dann bei $\lambda = 4nd \simeq 1390$ nm.

Bestimmung der effektive Diffusionslänge L_{eff} Die Bilder 6.6d-f stellen die inverse interne Quantenausbeute IQE^{-1} der drei Zellen über der Absorptionslänge $L_\alpha = \alpha^{-1}$ gleich dem tabellierten reziproken Absorptionskoeffizienten α für c-Si dar. Nach Gl. (2.38) erhält man aus der inversen Steigung einer Ausgleichsgeraden an diese Auftragung die effektive Diffusionslänge L_{eff} der Minoritätsladungsträger. Da die Ausgleichsgeraden die IQE^{-1} -Achse bei $L_\alpha = 0$ zunächst knapp unterhalb von $IQE^{-1} = 1$ schneiden, was sich durch parasitäre Lichtabsorption im Emitter erklären lässt, werden zunächst alle Datenpunkte auf den Wert bei $L_\alpha = 0$ normiert und anschließend die Steigung der Ausgleichsgeraden ermittelt. Der Einfluss dieser Korrektur führt nur zu geringen Abweichungen der daraus ermittelten effektiven Diffusionslängen L_{eff} im einstelligen Prozentbereich. Die ermittelten effektiven Diffusionslängen sind in den Bildern 6.6d-f angegeben und liegen mit Werten von $L_{\text{eff}} = 150 \mu\text{m}$ bis $160 \mu\text{m}$ unterhalb der Dicke $w = 250 \mu\text{m}$ der c-Si-Absorber.

Berechnung der Leerlaufspannung Sind Akzeptorkonzentration N_A und Elektronen-Diffusionskoeffizient D_n für die c-Si-Substrate bekannt, dann erhält man mit den Gln. (2.41) und (2.27) die Sperrsättigungsstromdichte j_0 und die Leerlaufspannung V_{OC} der Zellen, wobei in die Berechnung von V_{OC} die gemessene Kurzschlussstromdichte J_{SC} eingeht. Die Basisdotierung N_A des für Zelle OE1 verwendeten c-Si wurde aus Messungen der spannungsabhängigen Kapazität $C(U)$ an einer Heterostruktur-Solarzelle mit (n) a-Si:H-Emitter ermittelt: siehe Anhang A und Abschnitt 6.3.1 (weiter unten). Für die Substrate der Zellen OE2+3 wurden die vom Hersteller angegebenen Werte für

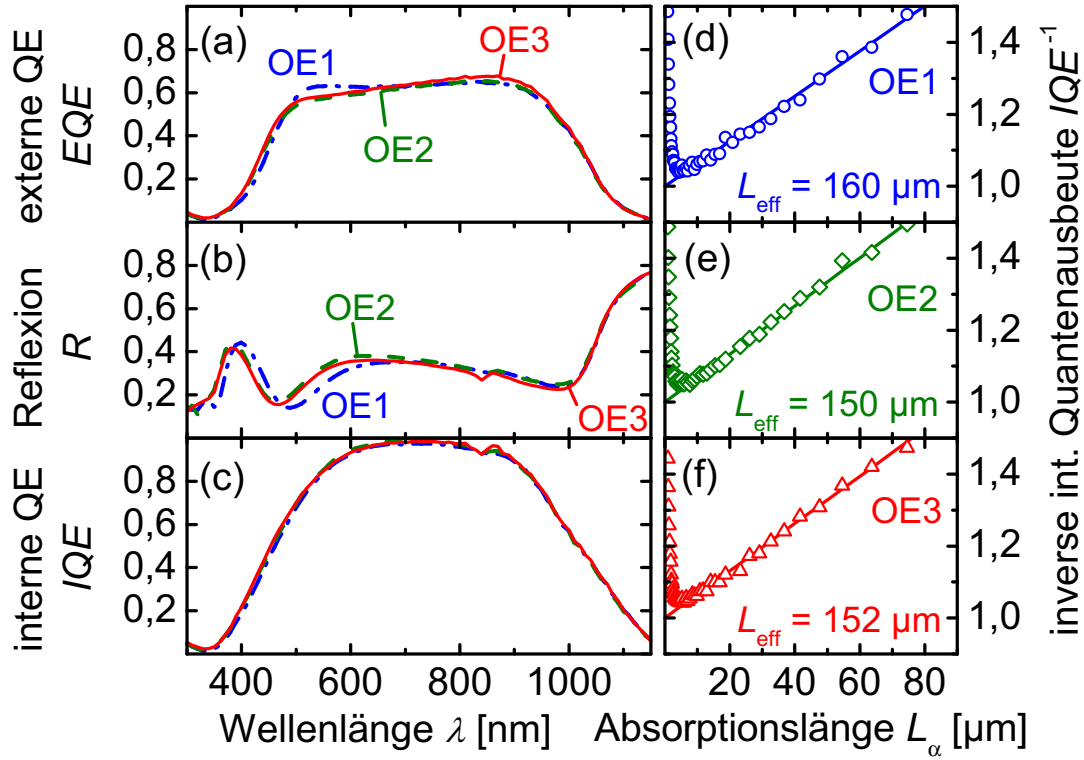


Bild 6.6: (a) Externe Quantenausbeute EQE , (b) optische Reflexion R und daraus berechnete (c) interne Quantenausbeute $IQE = EQE/(1 - R)$ in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ . (d-f) Die Darstellung der inversen internen Quantenausbeute IQE^{-1} über der Absorptionslänge L_α in c-Si liefert aus der Geradensteigung die effektive Diffusionslänge L_{eff} .

den spezifischen Widerstand ρ_b herangezogen. Tabelle 6.3 gibt die ermittelten Werte an, wobei die Leerlaufspannungen V_{OC} jeweils ungefähr 10 mV bis 20 mV oberhalb der gemessenen Werte liegen. Die Auswertung der effektiven Diffusionslänge L_{eff} für die beiden Zellen OE2+3 zeigt mit fast identischen L_{eff} -Werten keine Überlegenheit des Heterostruktur-Rückkontakts aus (i) a-Si:H und (p) μ c-Si:H gegenüber einer einfachen Al-Metallisierung.

Diskussion der effektiven Diffusionslänge L_{eff} Gleichung (2.42) stellt einen analytischen Zusammenhang zwischen der Diffusionslänge $L_n = \sqrt{D_n \tau_n}$ der Minoritätsla-

Tab. 6.3: Aus der Waferdotierung N_A und tabellierten Elektronen-Diffusionskoeffizienten D_n mit den effektiven Diffusionslängen L_{eff} bestimmte Sperrsättigungsstromdichten j_0 und daraus mit den gemessenen Kurzschlussstromdichten J_{SC} berechnete Leerlaufspannungen V_{OC} .

Probe	$N_A [10^{15} \text{ cm}^{-3}]$	$D_n [\text{cm}^2/\text{s}]$	$L_{\text{eff}} [\mu\text{m}]$	$j_0 [\text{nA}/\text{cm}^2]$	$V_{\text{OC}} [\text{mV}]$
OE1	$8,8 \pm 0,5$	$29,1 \pm 0,2$	160	$3,3 \pm 0,2$	586 ± 2
OE2/3	33 ± 5	$23,1 \pm 0,9$	150/152	$0,76 \pm 0,16$	624 ± 6

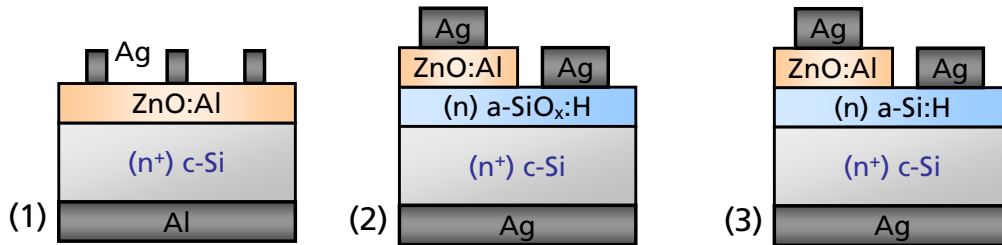
dungsträger in der Basis, der Basisdicke w und der Rückseitenrekombinationsgeschwindigkeit S her. Da das FZ-Material eine Minoritätsladungsträgerlebensdauer $\tau_n \gg 1 \text{ ms}$ besitzt, ist $L_n \gg w$ (mit einem Diffusionskoeffizienten $D_n \simeq 29 \text{ cm}^2/\text{s}$). Unter diesen Voraussetzungen nähert sich $L_{\text{eff}} \rightarrow w$ für $S \rightarrow \infty$. Bei einer Solarzelle mit sehr gutem Basismaterial ist die effektive Diffusionslänge L_{eff} daher für eine beliebig schlecht passivierte Rückseite (Rückseitenrekombinationsgeschwindigkeit $S \rightarrow \infty$) nach unten durch die Waferdicke w begrenzt, hier also auf $L_{\text{eff}} = w = 250 \mu\text{m}$. Dass die aus den Quantenausbeuten ermittelten Werte für L_{eff} deutlich darunter liegen, lässt sich also nicht alleine durch eine mangelhafte Rückseitenpassivierung erklären.

6.2.4 Analyse des Serienwiderstands

Die in Bild 6.7 skizzierten Teststrukturen (1)-(5) dienen der Analyse der resistiven Verluste in den Heterostruktur-Solarzellen OE1-3 mit a-SiO_x:H-Emittern. Die Teststrukturen (1)-(3) auf niederohmigem, hochdotiertem (n^+) c-Si mit einem spezifischen Widerstand von $\rho_b \simeq 2$ bis $4 \text{ m}\Omega\text{cm}$ dienen der Untersuchung der emitterseitigen Kontakte zwischen dem (n) a-SiO_x:H-Emitter, dem gesputterten ZnO:Al und der Metallisierung. Als Referenz wird neben dem (n) a-SiO_x:H-Emitter in Teststruktur (2) eine Standard (n) a-Si:H-Schicht in Teststruktur (3) untersucht. Das hochdotierte n-Typ-Substrat bildet sowohl mit den n-Typ-Emitterschichten als auch mit der rückseitigen ganzflächigen Metallisierung hochleitfähige Kontakte. Die in Bild 6.7 skizzierten Teststrukturen (4) und (5) auf (p) c-Si dienen der Untersuchung der Solarzellen-Rückkontakte und entsprechen den in den Zellen OE1-3 eingesetzten Rückkontakten.

An allen Kontaktproben werden die Strom-/Spannungskennlinien in transversaler Stromflussrichtung durch die Schichtfolgen hindurch gemessen. Durch numerische Ableitung und Normierung auf die effektive Kontaktfläche ergeben sich die Flächenleitwerte $G(U)$ in Abhängigkeit von der angelegten Spannung U . Als grober Richtwert

Emitter-Kontaktstrukturen



Rückkontaktstrukturen

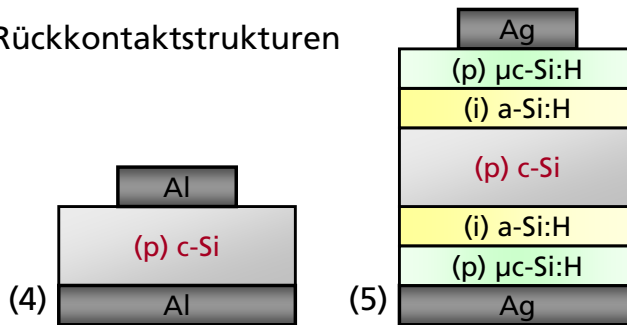


Bild 6.7: Teststrukturen zur Ermittlung der Flächenleitwerte: (1) ZnO:Al–Ag-Grid-Kontakt; (2) (n) a-SiO_x:H–(ZnO:Al)–Ag-Emitterkontakt; (3) wie (2), jedoch für eine (n) a-Si:H-Emitterschicht; (4) Al–(p) c-Si-Kontakt für die Rückseitenkontaktierung und (5) Ag–(i) a-Si:H–(p) μc-Si:H–(p) c-Si-Kontakt der Heterostruktur-Rückseite.

sei ein minimal zulässiger Flächenleitwert $G = 1 \text{ S/cm}^2$ angenommen, der für eine Solarzelle noch tolerabel ist. Die Bilder 6.8a+b zeigen die dabei gefundenen spannungsabhängigen Flächenleitwerte $G(U)$. Positive Polarität ($U > 0$) bedeutet, dass die ganzflächige Metallisierung des c-Si positiv gegenüber der Vorderseite (oben in Bild 6.7) ist.

Emitter-Kontakte Zunächst soll der Kontakt zwischen dem Vorderseiten-TCO aus ZnO:Al (Schichtwiderstand $R_{\square} = 35 \Omega$, Schichtdicke $d = 190 \text{ nm}$) und dem durch eine Schattenmaske aufgedampften, $1 \times 1 \text{ cm}^2$ großen Ag-Grid ermittelt werden. Bild 6.8a zeigt den Flächenleitwert G der in Bild 6.7 skizzierten Teststruktur (1). Der Flächenleit-

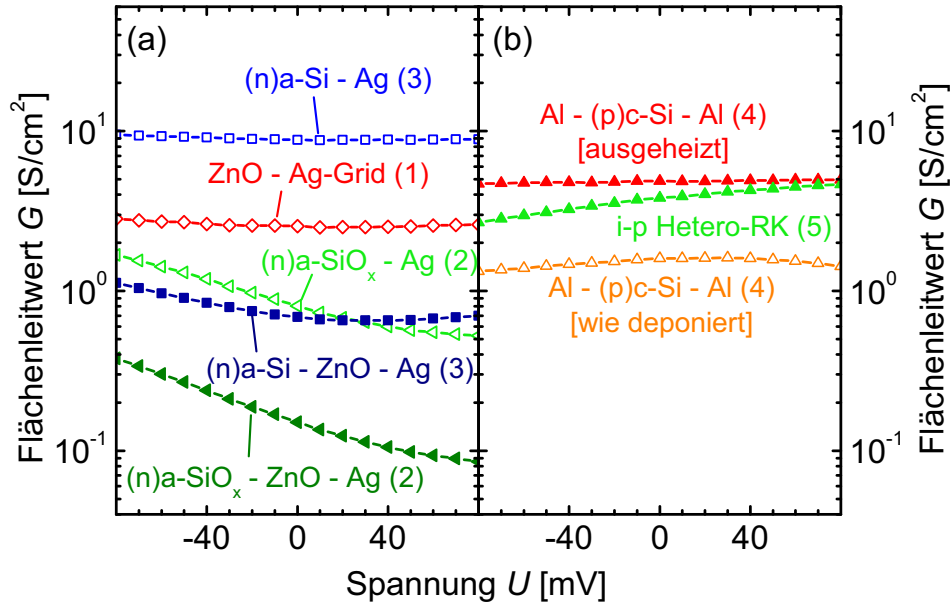


Bild 6.8: (a) Der Flächenleitwert $G(U)$ des ZnO–Ag-Grid-Kontakts (1) ist ausreichend gut leitend. Die (n) a-SiO_x:H-Emitterstrukturen (2) sind mit und ohne ZnO:Al kritisch nahe bei bzw. unterhalb des tolerablen Werts von $G = 1 \text{ S/cm}^2$. Alternative (n) a-Si:H-Kontaktschichten (3) liefern ohne ZnO gute und mit ZnO ebenfalls kritische Flächenleitwerte G . (b) Die Rückkontakte aus reiner Al-Metallisierung (4) bzw. aus der (i) a-Si:H–(p) $\mu\text{c-Si:H}$ -Heterostruktur (5) erreichen ausreichend hohe Flächenleitwerte $G > 1 \text{ S/cm}^2$.

wert von $G \simeq 3 \text{ S/cm}^2$ zeigt, dass der Kontakt zwischen dem Vorderseiten-TCO und der Ag-Gridmetallisierung gut funktioniert.

In Bild 6.7 ist die Teststruktur (2) zur Analyse des elektrischen Kontakts auf dem (n) a-SiO_x:H-Emitter skizziert. Der links dargestellte Bereich mit ZnO:Al entspricht der Struktur in der fertigen Solarzelle. Da bereits gezeigt wurde, dass der TCO–Ag-Grid-Kontakt ausreichend gut leitfähig ist, wird hier der Vorderseitenkontakt mit einfacheren, $A = 0,6 \text{ cm}^2$ großen Kontaktflächen hergestellt. Der rechts in der Teststruktur (2) dargestellte Bereich ohne ZnO:Al dient dazu, den Einfluss des a-SiO_x:H–ZnO-Kontakts festzustellen. Die in Bild 6.8a dargestellten Flächenleitwerte G der beiden Teststrukturen mit (n) a-SiO_x:H zeigen einen deutlichen negativen Einfluss der ZnO-Schicht. Mit ZnO liegt der Flächenleitwert bei $G = 0,15 \text{ S/cm}^2$ (bei $U = 0 \text{ V}$) und damit deutlich unterhalb

des tolerierbaren Werts von 1 S/cm^2 . Dieser hohe Kontaktwiderstand kann dannach die hohen Serienwiderstände R_S der Solarzellen erklären.

Als Referenz stellt die Teststruktur (3) in Bild 6.7 dieselben Proben mit (n) a-Si:H-Kontaktschichten dar. Die entsprechenden Flächenleitwerte G in Bild 6.8a liegen bei $G = 0,7 \text{ S/cm}^2$ mit ZnO:Al und deutlich höheren $G = 8,8 \text{ S/cm}^2$ ohne ZnO:Al. Auch hier ist der Kontakt mit der ZnO:Al-Schicht etwas zu hochohmig, während die direkte Metallisierung des (n) a-Si:H zu einem sehr guten Kontakt führt.

Rückkontakte Abschließend sollen die Flächenleitwerte der verwendeten Rückkontaktschemata in den Zellen OE1-3 mit a-SiO_x:H-Emittern untersucht werden. Teststruktur (4) in Bild 6.7 zeigt einen beidseitig mit Al metallisierten Siliziumwafer mit spezifischem Widerstand $\rho_b = 1,7 \Omega\text{cm}$, wie er für die Zelle OE1 verwendet wurde. Ohne weitere Behandlung liefert diese Al-(p) c-Si-Al-Struktur den in Bild 6.8b dargestellten Flächenleitwert von $G = 1,6 \text{ S/cm}^2$, der bereits oberhalb der geforderten 1 S/cm^2 liegt. Ein moderater Tempersschritt bei $T_A = 180^\circ\text{C}$ während $t = 5 \text{ min}$ auf einer Heizplatte führt zu einer deutlichen Verbesserung des Leitwerts auf $G = 4,9 \text{ S/cm}^2$ für $U = 0$, der im betrachteten Bereich praktisch keine Spannungsabhängigkeit mehr aufweist. Die direkte Al-Metallisierung des (p) c-Si führt also zu einem guten elektrischen Kontakt, der nicht zu nennenswerten Serienwiderständen führen sollte. Die Teststruktur (5) aus Bild 6.7 zeigt schließlich ein beidseitig mit der (i) a-Si:H-(p) $\mu\text{c-Si:H}$ -Rückkontaktstruktur aus Zelle OE3 deponiertes (p) c-Si-Substrat, das anschließend auf beiden Seiten mit Ag metallisiert wurde. Der entsprechende Flächenleitwert $G = 3,8 \text{ S/cm}^2$ (bei $U = 0 \text{ V}$) liegt wiederum im akzeptablen Bereich für Solarzellen.

Passivierung des Heterostruktur-Rückkontakts An einer bis auf die fehlende Metallisierung identischen Teststruktur (5) aus Bild 6.7 wird die Passivierung der a-Si/c-Si-Grenzfläche durch Messungen der effektiven Lebensdauer τ_{eff} bestimmt. Die Probe zeigt trotz der nominell $d = 5 \text{ nm}$ dicken (i) a-Si:H-Passivierschicht nur eine sehr geringe effektive Lebensdauer von $\tau_{\text{eff}} = 7 \mu\text{s}$ direkt nach der Deposition. Auch während einer Ausheizreihe in 20 K -Schritten bis auf $T_A = 480^\circ\text{C}$ bleiben die effektiven Lebensdauern mit $\tau_{\text{eff}} < 10 \mu\text{s}$ unbefriedigend niedrig. Nach Gl. (2.20) entspricht dies Oberflächenrekombinationsraten $S = 1600 \text{ cm/s}$ bis 2600 cm/s .

6.3 Solarzellen mit a-SiO_x:H-Rückkontakten (OR)

Dieser Abschnitt stellt Heterostruktur-Solarzellen vor, deren Rückseite mit einer a-SiO_x:H-(p) μ c-Si:H-Struktur passiviert wurde. Bild 6.9 zeigt den schematischen Querschnitt durch die Zellstruktur auf p-Typ kristallinem Silizium. Die Herstellungsschritte entsprechen dem in Bild 6.1 dargestellten Ablauf mit dem Unterschied, dass auf den TCO-Rückreflektor verzichtet wurde.

Tabelle 6.4 gibt die Depositionsparameter der funktionalen PECVD-Schichten und des gesputterten ZnO:Al für den Vorderseitenkontakt an. Der a-SiO_x:H-(p) μ c-Si:H-Rückkontakt entspricht der in den Kapiteln 4.5.1 und 5.2.1 im Hinblick auf Passivierung und Leitwert diskutierten Struktur. Der CO₂-Gasanteil liegt bei $f_G = 20\%$, was einem Sauerstoffgehalt $c_O = 3,2\%$ entspricht ($\rightarrow$ Kap. 4.2.1). Wegen der kritischen Abhängigkeit des Rückkontakt-Leitwerts von der a-SiO_x:H-Schichtdicke aus Bild 5.9 ($\rightarrow$ Kap. 5.4) wurde die a-SiO_x:H-Depositionsdauer mit $d = 40$ s und einer daraus resultierenden nominellen Dicke $d = 8$ nm so gewählt, dass der Leitwert G des Rückkontakts keinen negativen Einfluss auf den Serienwiderstand R_S der Zelle haben sollte. Der n-Typ Emitter der Zelle besteht aus einem (n) a-Si:H, auf das gesputtertes ZnO:Al als Vorderseiten TCO mit einer Dicke $d = 80$ nm folgt. Aus der Substrattemperatur von $T_S = 150^\circ\text{C}$ folgt ein Schichtwiderstand von $R_\square = 255 \Omega$, der damit deutlich oberhalb des Zielwerts von $R_\square \simeq 50 \Omega$ liegt.

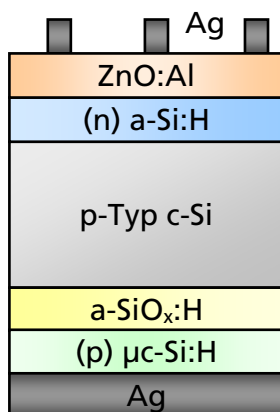


Bild 6.9: Schemazeichnung der Heterostruktur-Zellen mit a-SiO_x:H-Rückkontaktpassivierung, (p) μ c-Si:H-Kontaktschicht und Ag-Metallisierung, sowie einem (n) a-Si:H-Emitter, Vorderseiten-TCO aus ZnO:Al und einer Ag-Gridmetallisierung an der Vorderseite.

Tab. 6.4: Prozessgase, -flüsse, Depositionsdruck p , Substrattemperatur T_S und eingespeiste Plasmaleistungsdichte P sowie nominelle Dicke d der PECVD-Schichten [(p) μ c-Si:H mit (p) μ -seed-Saatschicht] für die Heterostruktur-Zellen mit a-SiO_x:H-Rückkontakt.

Schicht	Prozessgase	Gasflüsse [sccm]	p [Pa]	T_S [°C]	P [mW/cm ²]	d [nm]
(n) a-Si:H	SiH ₄ /PH ₃ /H ₂	31,3/21,9/100	110	190	27	36
(i) a-SiO _x :H	SiH ₄ /CO ₂ /H ₂	16/4/20	25	190	15	8
(p) μ -seed	SiH ₄ /TMB/H ₂	1,2/0,3/200	25	190	67	
(p) μ c-Si:H	SiH ₄ /TMB/H ₂	1,5/1,8/200	25	190	67	40

6.3.1 Spannungsabhängige Kapazitätsmessungen

Die Solarzellen werden auf zwei verschiedenen (p) c-Si-Substraten hergestellt. Für die Zelle OR-FZ kommt hochreines beidseitig poliertes Floatzone-Material zum Einsatz, während die Zelle OR-CZ auf Czochralski-gezogenem und alkalisch texturiertem (p) c-Si hergestellt wurde. Messungen der spannungsabhängigen Kapazität $C(U)$ der Bauelemente führen auf die Bestimmung der Basisdotierung N_A und der eingebauten Spannung V_{bi}^0 des asymmetrischen pn⁺-Übergangs, siehe Anhang A.

Die Bilder 6.10a und b zeigen die Mott-Schottky-Darstellungen der $C(U)$ -Messungen an verschiedenen, auf jeweils denselben Substraten hergestellten Zellen der Typen OR-FZ und OR-CZ. Die Messungen wurden bei einer Anregungsfrequenz $f = 100$ kHz an einem Frequenzanalysator aufgenommen. Tabelle 6.5 zeigt die ermittelten Basisdotierungen N_A , die entsprechenden spezifischen Widerstände ρ_b und die eingebauten Spannungen V_{bi}^0 der Solarzellen. Eine effektive Vergrößerung der Oberfläche für die texturierten OR-CZ-Proben wurde in der Auswertung nicht berücksichtigt.

Tab. 6.5: Aus spannungsabhängigen Messungen der Kapazität $C(U)$ gefundene Basisdotierungen N_A , die entsprechenden spezifischen Widerstände ρ_b sowie die eingebauten Spannungen V_{bi}^0 der Proben.

Probe	N_A [cm ⁻³]	ρ_b [Ω cm]	V_{bi}^0 [mV]
OR-FZ	$(8,81 \pm 0,5) \times 10^{15}$	$1,7 \pm 0,1$	757 ± 10
OR-CZ	$(6,16 \pm 0,9) \times 10^{15}$	$2,3 \pm 0,3$	559 ± 40

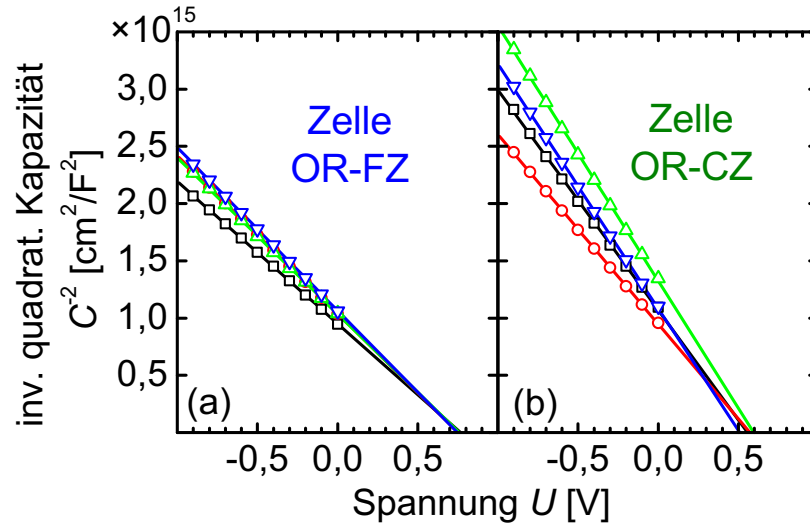


Bild 6.10: Mott-Schottky-Darstellungen der inversen quadratischen Kapazität C^{-2} über der angelegten Spannung U für die Heterostruktursolarzellen (a) OR-FZ auf Floatzone (FZ) c-Si und (b) OR-CZ auf Czochralski (CZ) c-Si Substraten.

6.3.2 Ergebnisse der OR-Zellen

Bild 6.11a zeigt die unter AM1.5-Standardbeleuchtung gemessenen Kennlinien der Stromdichte $J(U)$ über der Spannung U der Zellen mit a-SiO_x:H-Rückkontakt auf den zwei unterschiedlichen (p) c-Si Substraten. Die Kennlinien in Bild 6.11a und die daraus extrahierten Parameter in Tab. 6.6 zeigen deutliche Unterschiede in Leerlaufspannung V_{OC} und Kurzschlussstromdichte J_{SC} zwischen der Zelle OR-FZ auf $\rho_b = 1,7 \Omega\text{cm}$ Floatzone (FZ) c-Si und der Zelle OR-CZ auf texturiertem $\rho_b = 2,3 \Omega\text{cm}$ Czochralski (CZ) c-Si. Die erhöhte Kurzschlussstromdichte J_{SC} von Zelle OR-CZ ist auf die Textur des verwendeten CZ-Substrats zurückzuführen, was zu einer verbesserten Lichteinkopplung im Vergleich zum polierten FZ-Substrat der Zelle OR-FZ führt.

Bild 6.11b zeigt die Dunkelkennlinien $J(U)$ der Zellen ohne Beleuchtung. Der Vergleich von Hell- und Dunkelkennlinien erlaubt eine Abschätzung des Serienwiderstands R_S der Zellen wie in Anhang B gezeigt. Bild 6.11c stellt die daraus gefundenen Serienwiderstände $R_S(J)$ in Abhängigkeit von der Stromdichte J dar. Die Zelle OR-FZ zeigt dabei einen akzeptablen Serienwiderstand von $R_S \approx 1 \Omega\text{cm}^2$. Der Vergleich mit den

Tab. 6.6: Herstellungstyp, spezifischer Widerstand ρ_b und Dotierung N_A der verwendeten c-Si-Substrate sowie Leerlaufspannung V_{OC} , Kurzschlussstromdichte J_{SC} , Füllfaktor FF und Wirkungsgrad η der darauf hergestellten Zellen mit a-SiO_x:H-Rückkontakt (OR).

Probe	ρ_b [Ωcm]	V_{OC} [mV]	J_{SC} [mA/cm^2]	FF [%]	η [%]
OR-FZ	$1,7 \pm 0,1$	580	24,5	71,0	10,1
OR-CZ	$2,3 \pm 0,3$	487	29,0	71,1	10,1

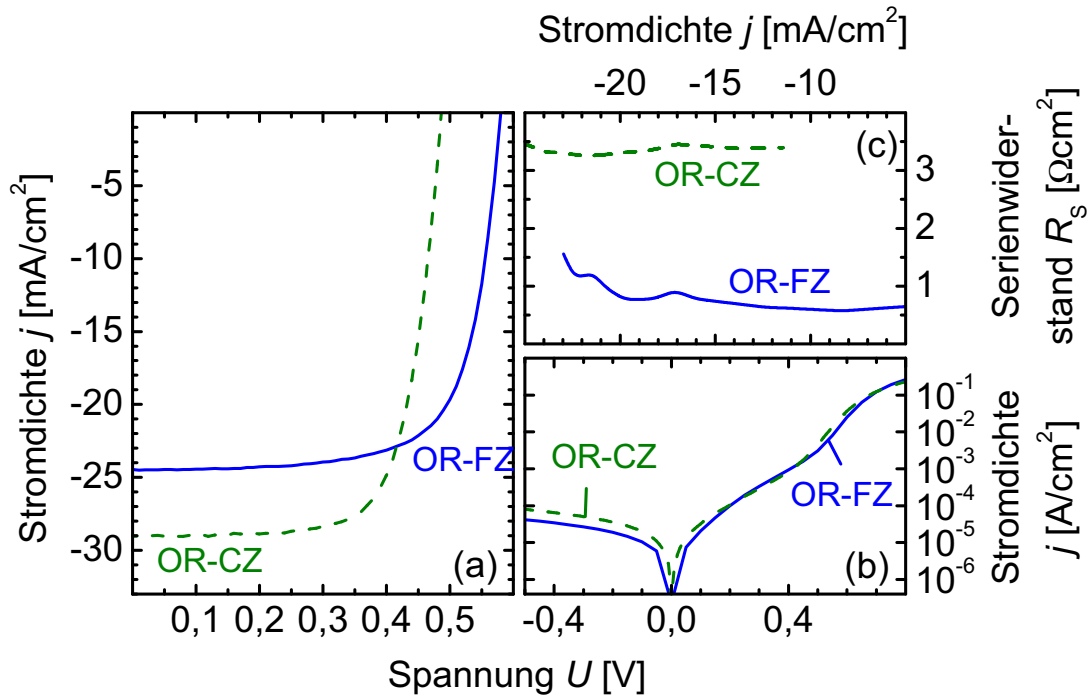


Bild 6.11: (a) Stromdichte-/Spannungskennlinien $J(U)$ der OR-Zellen mit a-SiO_x:H-Rückseitenkontakten unter Standardbeleuchtung und (b) im Dunkeln auf 1,7 Ωcm Floatzone (OR-FZ) und texturiertem 2,3 Ωcm Czochralski (OR-CZ) c-Si. (c) Aus den Kennlinien extrahierter stromdichteabhängiger Serienwiderstand $R_S(J)$.

Ergebnissen der OE-Zellen mit a-SiO_x:H-Emittern, die deutlich höhere Serienwiderstände R_S aufwiesen, lässt den Schluss zu, dass dafür der bessere Kontakt zwischen (n) a-Si:H-Emitter und darauffolgendem ZnO:Al verantwortlich ist. Allerdings ist der Serienwiderstand der bis auf den Substrattyp identischen Zelle OR-CZ mit $R_S > 3 \Omega\text{cm}^2$ deutlich erhöht, was sich nicht durch einen Einfluss des Emitter-TCO-Kontakts erklären lässt. Bemerkenswert ist auch, dass sich die deutlichen Unterschiede der Serienwiderstände R_S der beiden Zellen nicht auf die Füllfaktoren FF auswirken; auch ist die sehr geringe Leerlaufspannung $V_{OC} = 487 \text{ mV}$ der OR-CZ-Zelle unerwartet.

Um einen tieferen Einblick in die Verlustmechanismen der OR-Zellen zu erhalten, bietet sich die Betrachtung der internen Quantenausbeute IQE an, woraus die effektive Diffusionslänge L_{eff} der Minoritätsladungsträger bestimmt werden kann.

6.3.3 Auswertung der Quantenausbeute

Bild 6.12a zeigt in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ die externe Quantenausbeute $EQE(\lambda)$ und die Reflexion $R(\lambda)$ sowie die daraus ermittelte interne Quantenausbeute $IQE(\lambda) = EQE(\lambda) / (1 - R(\lambda))$ der Zelle OR-FZ mit a-SiO_x:H-Rückseitenpassivierung auf dem $\rho_b = 1,7 \Omega\text{cm}$ -Substrat. Das Reflexionsminimum nahe $\lambda = 600 \text{ nm}$ deckt sich mit dem 1. Minimum der Reflexion, das für ein $d = 80 \text{ nm}$ dickes ZnO:Al zu erwarten ist. Aus der Darstellung der inversen internen Quantenausbeute IQE^{-1} über der Absorptionslänge L_α erhält man nach Gl. (2.38) aus der inversen Steigung der Geraden die effektive Diffusionslänge L_{eff} der Minoritätsladungsträger in der Solarzelle. Anpassung einer Geraden an die Datenpunkte im Bereich von $20 \mu\text{m} < L_\alpha < 150 \mu\text{m}$ liefert eine effektive Diffusionslänge $L_{eff} = 235 \mu\text{m}$ für Zelle OR-FZ.

Abschätzung der Leerlaufspannung V_{OC} Die ermittelte effektive Diffusionslänge L_{eff} erlaubt eine Abschätzung der Leerlaufspannung V_{OC} unter der Annahme, dass die Sperrsättigungsstromdichte durch die Rekombination im c-Si Volumen und an der Rückseite begrenzt ist. Mit Gl. (2.41) ergibt sich eine Sperrsättigungsstromdichte $j_0 = (2,25 \pm 0,15) \text{ pA/cm}^2$ für die Akzeptorkonzentration $N_A = (8,8 \pm 0,5) \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ aus Tab. 6.5. Mit der Kurzschlussstromdichte $J_{SC} = 24,5 \text{ mA/cm}^2$ und einem Elektronen-Diffusionskoeffizienten $D_n = (29,1 \pm 0,2) \text{ cm}^2/\text{s}$ ergibt sich eine Leerlaufspannung von $V_{OC} = (598 \pm 2) \text{ mV}$. Unter der Berücksichtigung von Messunsicherheiten kann folglich die gefundene, niedrige effektive Diffusionslänge $L_{eff} = 235 \mu\text{m}$ für die OR-FZ-Zelle die gemessene Leerlaufspannung $V_{OC} = 580 \text{ mV}$ erklären.

Niedrige Leerlaufspannung der OR-CZ-Zelle Die Leerlaufspannung $V_{\text{OC}} = 487 \text{ mV}$ der OR-CZ-Zelle kann nicht alleine durch eine schlecht passivierte Rückseite erklärt werden. Nach Gl. (2.41) ergibt sich mit der Basisdotierung und den ermittelten Zellparametern eine effektive Diffusionslänge von $L_{\text{eff}} = 4 \mu\text{m}$, die auf eine extrem niedrige Volumenlebensdauer $\tau_b \approx 10 \text{ ns}$ führen würde. Da dieser Wert für das monokristalline Material unrealistisch ist, muss ein anderer Effekt für die sehr niedrige Leerlaufspannung verantwortlich sein. Eine mögliche Erklärung liegt in der vermuteten n-Typ-Leitung der undotierten $\text{a-SiO}_x\text{:H}$ -Rückseitenpassivierung. Der Verlauf der Leitfähigkeit kompensierter $\text{a-SiO}_x\text{:H}$ -Schichten in Bild 4.4 ($\rightarrow$ Kap. 4.2.2) und die elektrisch sperrenden Eigenschaften von $\text{a-SiO}_x\text{:H}$ auf (p) c-Si in Bild 5.3 ($\rightarrow$ Kap. 5.2.1) legen den Schluss nahe, dass die sauerstoffhaltigen Schichten eine n-Typ-Leitung aufweisen. Eine solche Schicht an der Rückseite der Heterostruktur auf (p) c-Si kann also zu einem in Gegenrichtung geschalteten, zweiten pn-Übergang führen. Es ist aus Symmetriegrün-

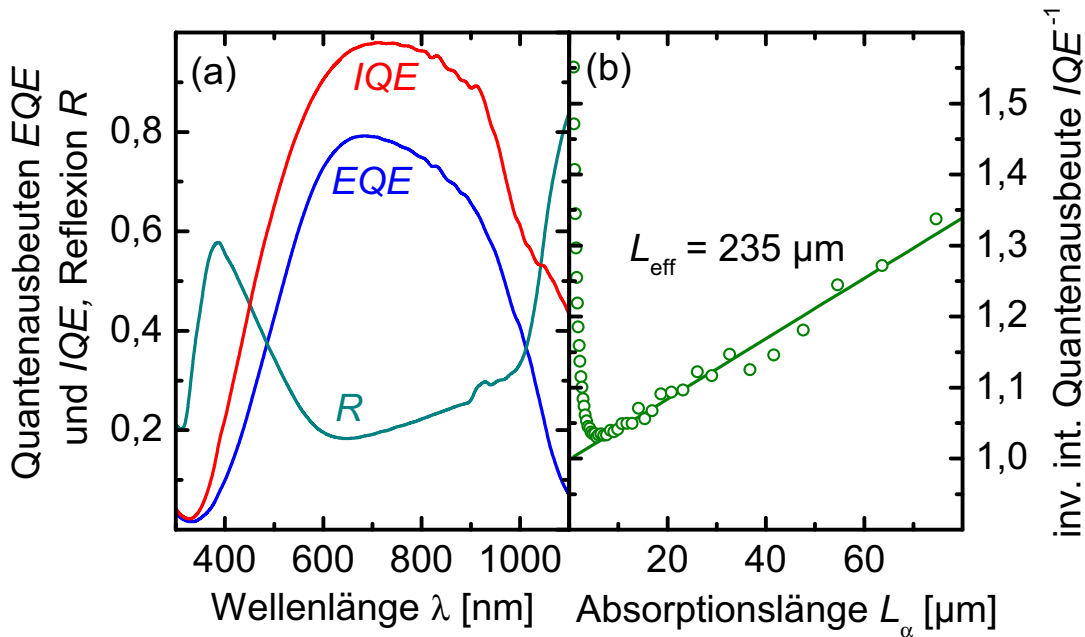


Bild 6.12: (a) Externe Quantenausbeute EQE , Reflexion R und interne Quantenausbeute $\text{IQE} = \text{EQE}/(1 - R)$ über der Wellenlänge λ für die Zelle OR-FZ auf $\rho_b = 1,7 \Omega\text{cm}$ FZ-Silizium. (b) Die inverse Steigung der Darstellung von IQE^{-1} über der Absorptionslänge L_α in Silizium liefert eine effektive Diffusionslänge $L_{\text{eff}} = 235 \mu\text{m}$.

den naheliegend, dass eine solche zweite Diode die Leerlaufspannung V_{OC} deutlich reduziert. Um diese Fragestellung zu klären, bietet es sich an, mit Bor kompensierte a-SiO_x:H-Schichten auf ihre Eignung an der Rückseite hin zu untersuchen.

6.4 Zusammenfassung

Die Analyse der Heterostruktur-Solarzellen mit funktionalen a-SiO_x:H-Schichten und der korrespondierenden Teststrukturen zeigen die Schwachstellen der hergestellten Bauelemente auf und erklären weitgehend die geringen Wirkungsgrade von $\eta \leq 10\%$. Die (i) a-SiO_x:H-(n) a-SiO_x:H-Emitterstrukturen der OE-Zellen weisen sehr niedrige Emitter-Sperrsättigungsstromdichten J_{0E} auf, die unter Ausschluss weiterer Verlustmechanismen in der Solarzelle eine Leerlaufspannung von $V_{OC} > 700$ mV erlauben sollten. Allerdings zeigte sich, dass die elektrische Leitfähigkeit $\sigma \simeq 10^{-6}$ S/cm der (n) a-SiO_x:H-Schicht nicht ausreicht, um einen zufriedenstellenden elektrischen Kontakt zum Vorderseiten-TCO aus ZnO:Al herzustellen. Das mit 1 % Al dotierte ZnO weist bei einer auf die Optik optimierten Dicke von $d = 80$ nm einen zu hohen Schichtwiderstand von $R_{\square} > 100 \Omega$ auf. Der Kontakt einer $d = 190$ nm dicken ZnO:Al-Schicht mit einem ausreichend niedrigen Schichtwiderstand von $R_{\square} = 35 \Omega$ zur (n) a-SiO_x:H-Emitterschicht liefert einen unbefriedigend niedrigen Flächenleitwert $G_0 \ll 1$ S/cm, was eine Erklärung für die hohen Serienwiderstände R_S der hergestellten Solarzellen liefert. Eine Referenzschicht aus (n) a-Si:H mit einer Leitfähigkeit $\sigma \simeq 10^{-3}$ S/cm erreicht mit demselben ZnO:Al einen Flächenleitwert von knapp 1 S/cm und ist damit immer noch im kritischen Bereich. Eine Zelloptimierung bedingt folglich eine Optimierung der Leitfähigkeiten des (n) a-SiO_x:H-Emitters und des Vorderseiten-TCO.

Die Teststrukturen zur Analyse der elektrischen Rückseitenkontaktierung zeigen für alle OE-Zellen ausreichend hohe Flächenleitwerte G_0 . Sowohl die reine Al-Metallisierung als auch der zweistufige Heterostruktur-Rückkontakt aus (i) a-Si:H und (p) μ c-Si:H stellen eine gute elektrische Kontaktierung her. Allerdings zeigte die Analyse der effektiven Diffusionslänge L_{eff} für alle hergestellten Solarzellen eine unzufriedenstellende Rückseitenpassivierung. Während dieses Ergebnis für die einfache Al-Metallisierung nicht überrascht, zeigt auch der (i) a-Si:H-(p) μ c-Si:H-Rückkontakt keine erkennbare Passivierung der Solarzelle. Auch eine entsprechende Teststruktur zeigte trotz einer nominellen Dicke von $d = 5$ nm eine hohe Rückseitenrekombinationsgeschwindigkeit $S > 2000$ cm/s. Wegen des hohen Kohlenstoffgehalts der aus dem Trimethylboran-Plasma abgeschiedenen (p) μ c-Si:H-Schicht ist der die Passivierung unterstützende

Rückseitenfeldeffekt wohl nur sehr schwach ausgeprägt. Eine schwache Verschiebung des Fermi-niveaus in diesen Schichten legen die Ergebnisse der Wasserstoffeffusion aus Abschnitt 3.3.3 nahe. Eine Optimierung der Passivierschichtdicke an entsprechenden Teststrukturen ist notwendig, um die Rückseitenpassivierung bei weiterhin ausreichendem Transversalleitwert zu verbessern.

Die OR-Zellen mit a-SiO_x:H-passivierter Rückseite und (n) a-Si:H-Emitter zeigen eine starke Abhängigkeit von der Basisdotierung des (p) c-Si. Die sehr niedrige Leerlaufspannung $V_{OC} = 487 \text{ mV}$ der auf Czochralski-Silizium hergestellten Zelle lässt sich jedoch nicht alleine durch Rückseitenrekombination und niedrigere Materialqualität erklären. Wahrscheinlich führt die undotierte und aufgrund des Sauerstoffgehalts n-leitende Passivierschicht aus a-SiO_x:H zu einem in Gegenrichtung geschalteten pn-Übergang an der Rückseite der Solarzelle, was zu einer Verringerung der Leerlaufspannung führt und möglicherweise auch Einfluss auf die in Abschnitt 6.3.1 bestimmte niedrige eingebaute Spannung $V_{bi}^0 \simeq 560 \text{ mV}$ hat.

Kapitel 7

Ausblick

Die vorliegende Arbeit bietet mit den detaillierten Untersuchungen der Wasserstoff-Effusion an dünnen Passivierschichten aus amorphem Silizium eine solide Grundlage für weitere Untersuchungen zur Wasserstoff-Effusion an Passivierschichten. Insbesondere der Einfluss der Dotierung mit Bor und Phosphor sowie von Legierungen mit Sauerstoff, Kohlenstoff oder Stickstoff auf den Diffusionskoeffizienten von atomarem Wasserstoff in amorphem Silizium lässt sich mit der Effusion detailliert untersuchen. Aus dem Einfluss des Fermi-niveaus dotierter Schichten auf die Wasserstoffdiffusion in undotierten Schichten kann zudem indirekt auf die Position der Fermi-niveaus in den Schichten geschlossen werden.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass eine gute Passivierung von p-Typ c-Si mit amorphem Silizium eine kompakte Struktur der Passivierschichten voraussetzt. Eine leerstellenreiche Schichtstruktur zeigt sich in der Infrarotspektroskopie in einer Verschiebung der Si-H-Streckschwingungen von $k = 2000 \text{ cm}^{-1}$ nach 2090 cm^{-1} . Bei den unterstöchiometrischen $\text{a-SiO}_x\text{:H}$ -Passivierschichten überlagert jedoch der Induktionseffekt von rückgebundenem Sauerstoff die beobachtete Verschiebung der Si-H-Schwingungen, so dass keine eindeutige Zuordnung möglich ist. Durch eine Reduzierung der Substrattemperatur während der Deposition lässt sich bei amorphem Silizium auch ohne Zugabe von Sauerstoff die Mikrostruktur in Richtung eines höheren Anteils von Leerstellen variieren. Bei a-Si:H werden die Si-H-Streckschwingungen nicht durch den Induktionseffekt rückgebundenen Sauerstoffs beeinflusst. Daher können solche Schichten die Frage klären, ob sich eine mikrostrukturelle Rekonstruktion der Schichten mit gleichzeitiger Verbesserung der Grenzflächenpassivierung auch auf die Si-H-Absorption auswirkt. Findet eine vollständige Rekonstruktion statt, dann ist von einer Verschiebung der Absorptionsbanden von $k = 2090 \text{ cm}^{-1}$ nach 2000 cm^{-1} auszu-

gehen. Bleibt nach der Rekonstruktion eine nennenswerte Absorption bei $k = 2090 \text{ cm}^{-1}$ bestehen, dann lässt sich das auf die Bildung isolierter Leerstellen zurückführen. Eine weitere Möglichkeit zur Charakterisierung der Mikrostruktur mit Hilfe der Effusion besteht in der Implantation von Edelgasionen. Aufgrund der ähnlichen Teilchengrößen zeigen die Effusionsspektren von implantiertem Helium (He) bzw. Neon (Ne), bei welchen Temperaturen die Diffusion von H bzw. H_2 möglich ist.

Die $\text{a-SiO}_x\text{:H}$ -Passivierschichten eignen sich wegen der sauerstoffbedingten n-Typ-Leitung nur dann für die ganzflächige Rückseitenpassivierung von p-Typ c-Si, wenn der elektrische Kontakt durch lokale Öffnungen der Passivierschicht hergestellt wird. Alternativ kann eine Kompensierung der Dotierung mit Bor die Ausbildung eines sperrenden Rückseitenkontakts verhindern. Die Arbeit hat gezeigt, dass sich die $\text{a-SiO}_x\text{:H}$ -Schichten gut für die Passivierung an der Vorderseite zwischen p-Typ Basis und n-Typ Emitter eignen. Sie sind zudem für die Rückseitenpassivierung von Solarzellen auf n-Typ c-Si interessant.

Für gute Heterostruktur-Solarzellen mit n-Typ $\text{a-SiO}_x\text{:H}$ -Emittern bedarf es einer Erhöhung der Leitfähigkeit der phosphordotierten $\text{a-SiO}_x\text{:H}$ -Schichten, insbesondere um einen guten Kontakt zum TCO an der Vorderseite herzustellen. Vielversprechend sind in dieser Hinsicht die aus der Plasmadeposition hergestellten Kompositmaterialien, in denen mikrokristallines Silizium in eine Matrix aus $\text{a-SiO}_x\text{:H}$ eingebettet ist. Diese Materialien verbinden den niedrigen Brechungsindex des Siliziumoxids mit der Dotierbarkeit und Leitfähigkeit von mikrokristallinem Silizium. Da diese Schichten bei hohen Plasmaleistungen und hohen Wasserstoffanteilen im Prozessgas hergestellt werden, bleibt eine amorphe Passivierschicht aus undotiertem $\text{a-SiO}_x\text{:H}$, wie in dieser Arbeit vorgestellt, notwendig.

Anhang A

Bestimmung der Basisdotierung

In einem asymmetrisch dotierten pn-Übergang ist die Weite

$$w(U) = \sqrt{\frac{2\epsilon_0\epsilon_r}{qN_A}(V_{bi}^0 - U)} \quad (A.1)$$

der Raumladungszone abhängig von der angelegten Spannung U [91]. Dabei ist vorausgesetzt, dass die Akzeptorkonzentration $N_A \ll N_D$ klein gegenüber der Donatorkonzentration N_D ist, es sich also um einen pn^+ -Übergang handelt, wie er üblicherweise in Solarzellen auf p-Typ c-Si vorliegt. Dann hängt w neben N_A lediglich von der Dielektrizitätskonstanten $\epsilon_0\epsilon_r$ von Silizium (mit $\epsilon_r = 11,7$), von der Elementarladung q und von der eingebauten Spannung V_{bi}^0 ab.

Die Raumladungszone besitzt dann eine spannungsabhängige Kapazität $C = \epsilon_0\epsilon_r A/w$ mit der aktiven Fläche A des Bauelements. Setzt man Gl. (A.1) ein, dann erhält man

$$C(U) = A\sqrt{q\epsilon_0\epsilon_r N_A/2(V_{bi}^0 - U)}. \quad (A.2)$$

In der Mott-Schottky-Darstellung wird nun das inverse Quadrat der Kapazität

$$C^{-2} = \frac{2}{A^2 q \epsilon_0 \epsilon_r N_A} (V_{bi}^0 - U) \quad (A.3)$$

über der Spannung U aufgetragen. Wenn die Annahmen gültig sind, dann ergibt die Darstellung eine Gerade, deren Steigung umgekehrt proportional zur Basis-Dotierung N_A ist und die die Spannungsachse bei $U = V_{bi}^0$ schneidet, wodurch die eingebaute Spannung V_{bi}^0 extrahiert werden kann.

Anhang B

Bestimmung des Serienwiderstands

Aus der Betrachtung von Dunkel- und Hellkennlinie einer Solarzelle lässt sich eine Aussage über den Serienwiderstand R_S des Bauelements treffen. Im Idealfall ist die Hellkennlinie lediglich die um die feste Kurzschlussstromdichte J_{SC} nach unten verschobene Dunkelkennlinie. Ein Serienwiderstand R_S führt jedoch zu einem zusätzlichen Spannungsabfall, so dass die verschobenen Kennlinien nicht mehr deckungsgleich sind. Betrachtet man zunächst die um eine feste Kurzschlussstromdichte J_{SC}^* nach oben verschobene Hellkennlinie

$$J_H + J_{SC}^* = J_0 \exp \left(\frac{q(U_H - J_H R_S)}{nkT} \right), \quad (B.1)$$

dann erhält man eine Gleichung für die Spannung

$$U_H = \frac{nkT}{q} \ln \left(\frac{J_H + J_{SC}^*}{J_0} \right) + J_H R_S. \quad (B.2)$$

Aus der Dunkelkennlinie

$$J_D = J_0 \exp \left(\frac{q(U_D - J_D R_S)}{nkT} \right) \quad (B.3)$$

ergibt sich entsprechend die Spannung

$$U_D = \frac{nkT}{q} \ln \left(\frac{J_D}{J_0} \right) + J_D R_S. \quad (B.4)$$

Aus Gl. (B.2) folgt mit $V_{OC} = nkT/q \ln (J_{SC}/J_0)$ der Ausdruck

$$U_H - V_{OC} = (J_{SC} - J_{SC}^*) R_S \quad (B.5)$$

bzw. aus Gl. (B.4) der Ausdruck

$$U_D - V_{OC} = J_{SC} R_S, \quad (B.6)$$

womit der Serienwiderstand R_S bestimmt werden kann. Für detailliertere Betrachtungen verschiedener Methoden zur Bestimmung des Serienwiderstands wird auf [122] und [123] verwiesen.

Literaturverzeichnis

- [1] M. TANAKA, M. TAGUCHI, T. MATSUYAMA, T. SAWADA, S. TSUDA, S. NAKANO, H. HANAFUSA UND Y. KUWANO, *Development of new a-Si/c-Si heterojunction solar cells: ACJ-HIT (Artificially Constructed Junction-Heterojunction with Intrinsic Thin-Layer)*, Japanese Journal of Applied Physics **31**, 3518 (1992).
- [2] Y. TSUNOMURA, Y. YOSHIMINE, M. TAGUCHI, T. BABA, T. KINOSHITA, H. KANNO, H. SAKATA, E. MARUYAMA UND M. TANAKA, *Twenty-two percent efficiency HIT solar cell*, Solar Energy Materials and Solar Cells **93**, 670 (2009).
- [3] H. ANGERMANN, L. KORTE, J. RAPPICH, E. CONRAD, I. SIEBER, M. SCHMIDT, K. HUEBENER UND J. HAUSCHILD, *Optimisation of electronic interface properties of a-Si:H/c-Si hetero-junction solar cells by wet-chemical surface pre-treatment*, Thin Solid Films **516**, 6775 (2008).
- [4] H. ANGERMANN, J. RAPPICH, L. KORTE, I. SIEBER, E. CONRAD, M. SCHMIDT, K. HUEBENER, J. POLTE UND J. HAUSCHILD, *Wet-chemical passivation of atomically flat and structured silicon substrates for solar cell application*, Applied Surface Science **254**, 3615 (2008).
- [5] J. PANKOVE UND M. TARNG, *Amorphous silicon as a passivant for crystalline silicon*, Applied Physics Letters **34**, 156 (1979).
- [6] A. G. ABERLE, *Surface Passivation of Crystalline Silicon Solar Cells: A Review*, Progress in Photovoltaics: Research and Applications **8**, 473 (2000).
- [7] N. JENSEN, U. RAU, R. M. HAUSNER, S. UPPAL, L. OBERBECK, R. B. BERGMANN UND J. H. WERNER, *Recombination mechanisms in amorphous silicon/crystalline silicon heterojunction solar cells*, Journal of Applied Physics **87**, 2639 (2000).

- [8] N. JENSEN, R. HAUSNER, R. BERGMANN, J. WERNER UND U. RAU, *Optimization and characterization of amorphous/crystalline silicon heterojunction solar cells*, Progress in Photovoltaics: Research and Applications **10**, 1 (2002).
- [9] M. SCHAPER, J. SCHMIDT, H. PLAGWITZ UND R. BRENDL, *20.1%-efficient crystalline silicon solar cell with amorphous silicon rear-surface passivation*, Progress in Photovoltaics: Research and Applications **13**, 381 (2005).
- [10] P. J. ROSTAN, U. RAU, V. X. NGUYEN, T. KIRCHARTZ, M. B. SCHUBERT UND J. H. WERNER, *Low-temperature a-Si:H/ZnO/Al back contacts for high-efficiency silicon solar cells*, Solar Energy Materials and Solar Cells **90**, 1345 (2006).
- [11] H. FUJIWARA UND M. KONDO, *Effects of a-Si:H layer thicknesses on the performance of a-Si:H/c-Si heterojunction solar cells*, Journal of Applied Physics **101**, 054516 (2007).
- [12] F. EINSELE, P. J. ROSTAN, M. B. SCHUBERT UND U. RAU, *Recombination and resistive losses at ZnO/a-Si:H/c-Si interfaces in heterojunction back contacts for Si solar cells*, Journal of Applied Physics **102**, 094507 (2007).
- [13] S. DE WOLF, S. OLIBET UND C. BALLIF, *Stretched-exponential a-Si:H/c-Si interface recombination decay*, Applied Physics Letters **93**, 032101 (2008).
- [14] C. EHLING, M. SCHUBERT, R. MERZ, J. MÜLLER, M. HLUSIAK, P. ROSTAN UND J. WERNER, *0.4 % absolute efficiency gain by novel back contact*, Solar Energy Materials and Solar Cells **93**, 707 (2009).
- [15] S. OLIBET, E. VALLAT-SAUVAIN UND C. BALLIF, *Model for a-Si:H/c-Si interface recombination based on the amphoteric nature of silicon dangling bonds*, Physical Review B **76**, 035326 (2007).
- [16] J. ROBERTSON, *Deposition mechanism of hydrogenated amorphous silicon*, Journal of Applied Physics **87**, 2608 (2000).
- [17] G. GANGULY UND A. MATSUDA, *Defect formation during growth of hydrogenated amorphous-silicon*, Physical Review **47**, 3661 (1993).
- [18] F. EINSELE, P. ROSTAN UND U. RAU, *Resistive Losses at c-Si/a-Si: H/ZnO Contacts for Heterojunction Solar Cells*, in MRS Symposium Proceedings (Materials Research Society, 2007), Band 989, S. A18.04.

- [19] D. SONG, A. G. ABERLE UND J. XIA, *Optimisation of ZnO:Al films by change of sputter gas pressure for solar cell application*, Applied Surface Science **195**, 291 (2002).
- [20] C. AGASHE, O. KLUTH, J. HÜPKES, U. ZASTROW UND B. RECH, *Efforts to improve carrier mobility in radio frequency sputtered aluminum doped zinc oxide films*, Journal of Applied Physics **95**, 19117 (2004).
- [21] M. BASS, *Handbook of Optics, Vol. 2: Devices, Measurements, and Properties* (Optical Society of America, 1994).
- [22] E. M. BACHARI, G. BAUD, S. B. AMOR UND M. JACQUET, *Structural and optical properties of sputtered ZnO films*, Thin Solid Films **348**, 165 (1999).
- [23] T. A. GESSERT UND T. J. COUTTS, *Grid metallization and antireflection coating optimization for concentrator and one-sun photovoltaic solar cells*, Journal of Vacuum Science and Technology **10**, 2013 (1992).
- [24] U. HILLERIGMANN, *Silizium-Halbleitertechnologie* (Vieweg + Teubner, Wiesbaden, 2008).
- [25] T. MASSALSKI, *Binary Alloy Phase Diagrams* (ASM American Society for Metals, USA, 1986).
- [26] S. NARASIMHA, A. ROHATGI UND A. W. WEEBER, *An optimized rapid aluminum back surface field technique for silicon solar cells*, IEEE Transactions on Electron Devices **46**, 1363 (1999).
- [27] T. MATSUSHITA, T. AOKI, T. OTSU, H. YAMOTO, H. HAYASHI, M. OKAYAMA UND Y. KAWANA, *Semi-Insulating Polycrystalline-Silicon (SIPOS) Passivation Technology*, Japanese Journal of Applied Physics **15**, 35 (1975).
- [28] E. YABLONOVITCH UND T. GMITTER, *A study of n^+ -SIPOS: p -Si heterojunction emitters*, IEEE Electron Device Letters **EDL-6**, 597 (1985).
- [29] E. YABLONOVITCH, T. GMITTER, R. SWANSON UND Y. KWARK, *A 720 mV open circuit voltage SiO_x - c -Si- SiO_x double heterostructure solar-cell*, Applied Physics Letters **47**, 1211 (1985).
- [30] M. TAGUCHI, A. TERAKAWA, E. MARUYAMA UND M. TANAKA, *Obtaining a higher V_{OC} in HIT cells*, Progress in Photovoltaics: Research and Applications **13**, 481 (2005).

- [31] D. DAS, M. JANA UND A. BARUA, *Characterization of undoped $\mu\text{-SiO:H}$ films prepared from $(\text{SiH}_4+\text{CO}_2+\text{H}_2)$ -plasma in RF glow discharge*, Solar Energy Materials and Solar Cells **63**, 285 (2000).
- [32] A. LAMBERTZ, A. DASGUPTA, W. REETZ, A. GORDIJN, R. CARIUS UND F. FINGER, *Microcrystalline Silicon Oxide as Intermediate Reflector for Thin Film Silicon Solar Cells*, in *Proceedings of the 22nd EU-PVSEC, Milan, Italy* (WIP, München, 2007), S. 1839.
- [33] T. JANA, S. MUKHOPADHYAY UND S. RAY, *Low temperature silicon oxide and nitride for surface passivation of silicon solar cells*, Solar Energy Materials and Solar Cells **71**, 197 (2002).
- [34] J. SRITHARATHIKHUN, C. BANERJEE, M. OTSUBO, T. SUGIURA, H. YAMAMOTO, T. SATO, A. LIMMANEE, A. YAMADA UND M. KONAGAI, *Surface Passivation of Crystalline and Polycrystalline Silicon Using Hydrogenated Amorphous Silicon Oxide Film*, Japanese Journal of Applied Physics **46**, 3296 (2007).
- [35] T. MUELLER, S. SCHWERTHEIM, M. SCHERFF UND W. R. FAHRNER, *High quality passivation for heterojunction solar cells by hydrogenated amorphous silicon suboxide films*, Applied Physics Letters **92**, 033504 (2008).
- [36] H. FUJIWARA UND M. KONDO, *Impact of epitaxial growth at the heterointerface of $a\text{-Si:H/c-Si}$ solar cells*, Applied Physics Letters **90**, 013503 (2007).
- [37] H. FUJIWARA, T. KANEKO UND M. KONDO, *Application of hydrogenated amorphous silicon oxide layers to $c\text{-Si}$ heterojunction solar cells*, Applied Physics Letters **91**, 133508 (2007).
- [38] C. BANERJEE, J. SRITHARATHIKHUN, A. YAMADA UND M. KONAGAI, *Fabrication of heterojunction solar cells by using microcrystalline hydrogenated silicon oxide film as an emitter*, Journal of Physics D **41**, 185107 (2008).
- [39] H. FUJIWARA, H. SAI UND M. KONDO, *Crystalline Si heterojunction solar cells with the double heterostructure of hydrogenated amorphous silicon oxide*, Japanese Journal of Applied Physics **48**, 064506 (2009).
- [40] W. KERN UND D. A. PUOTINEN, *Cleaning solutions based on hydrogen peroxide for use in silicon semiconductor technology*, RCA Review **31**, 187 (1970).
- [41] W. KERN, *The evolution of silicon wafer cleaning technology*, Journal of the Electrochemical Society **137**, 1887 (1990).

- [42] A. BAYERSTADLER, *Reinigung und Gasphasenepitaxie in einem Ultrahochvakuum-Mehrkammersystem für zukünftige CMOS-Technologien*, Dissertation, Universität der Bundeswehr, München (2006).
- [43] A. LLORET, Z. Y. WU, M. L. THÈYE, I. EL ZAWAWI, J. M. SIÉFERT UND B. EQUER, *Hydrogenated Amorphous Silicon p-Doping with Diborane, Trimethylboron and Trimethylgallium*, *Applied Physics A* **55**, 573 (1992).
- [44] U. KROLL, J. MEIER, A. SHAH, S. MIKHAILOV UND J. WEBER, *Hydrogen in amorphous and microcrystalline silicon films prepared by hydrogen dilution*, *Journal of Applied Physics* **80**, 4971 (1996).
- [45] O. VETTERL, F. FINGER, R. CARIUS, P. HAPKE, L. HOUBEN, O. KLUTH, A. LAMBERTZ, A. MÜCK, B. RECH UND H. WAGNER, *Intrinsic microcrystalline silicon: A new material for photovoltaics*, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **62**, 97 (2000).
- [46] A. A. HOWLING, J.-L. DORIER, C. HOLLENSTEIN, U. KROLL UND F. FINGER, *Frequency effects in silane plasmas for plasma enhanced chemical vapor deposition*, *Journal of Vacuum Science and Technology A* **10**, 1080 (1992).
- [47] A. SHAH, J. MEIER, E. VALLAT-SAUVAIN, N. WYRSCH, U. KROLL, C. DROZ UND U. GRAF, *Material and solar cell research in microcrystalline silicon*, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **78**, 469 (2003).
- [48] F. FINGER, P. HAPKE, M. LUYSEBERG, R. CARIUS UND H. WAGNER, *Improvement of grain size and deposition rate of microcrystalline silicon by use of very high frequency glow discharge*, *Applied Physics Letters* **65**, 2588 (1994).
- [49] F. FINGER, J. MÜLLER, C. MALTEN UND H. WAGNER, *Electronic states in hydrogenated microcrystalline silicon*, *Philosophical Magazine B* **77**, 805 (1998).
- [50] S. DE WOLF UND M. KONDO, *Abruptness of a-Si:H/c-Si interface revealed by carrier lifetime measurements*, *Applied Physics Letters* **90**, 042111 (2007).
- [51] P. J. ROSTAN, *a-Si:H/p-c-Si heterojunction solar cells*, Dissertation (vorgelegt), Universität Stuttgart (2009).
- [52] G. LUCOVSKY UND D. V. TSU, *Plasma enhanced chemical vapor deposition: Differences between direct and remote plasma excitation*, *Journal of Vacuum Science and Technology A* **5**, 2231 (1987).

- [53] O. KLUTH, G. SCHÖPE, B. RECH, R. MENNER, M. OERTEL, K. ORGASSA UND H. W. SCHOCK, *Comparative material study on RF and DC magnetron sputtered ZnO:Al films*, Thin Solid Films **502**, 311 (2006).
- [54] Z.-C. JIN, I. HAMBERG UND C. G. GRANQVIST, *Optical properties of sputter-deposited ZnO:Al thin films*, Journal of Applied Physics **64**, 5117 (1988).
- [55] S. SZE, *Semiconductor devices: physics and technology* (Wiley, 2002).
- [56] W. B. JACKSON, N. M. AMER, A. C. BOCCARA UND D. FOURNIER, *Photothermal deflection spectroscopy and detection*, Applied Optics **20**, 1333 (1981).
- [57] M. H. BRODSKY, M. CARDONA UND J. J. CUOMO, *Infrared and Raman spectra of the silicon-hydrogen bonds in amorphous silicon prepared by glow discharge and sputtering*, Physical Review B **16**, 3556 (1977).
- [58] A. A. LANGFORD, M. L. FLEET, B. P. NELSON, W. A. LANGFORD UND N. MALEY, *Infrared absorption strength and hydrogen content of hydrogenated amorphous silicon*, Physical Review B **45**, 13367 (1992).
- [59] R. A. SINTON UND A. CUEVAS, *Contactless determination of current–voltage characteristics and minoritycarrier lifetimes in semiconductors from quasi-steady-state photoconductance data*, Applied Physics Letters **69**, 2510 (1996).
- [60] A. B. SPROUL, *Dimensionless solution of the equation describing the effect of surface recombination on carrier decay in semiconductors*, Journal of Applied Physics **76**, 2851 (1994).
- [61] F. EINSELE, W. BEYER UND U. RAU, *H effusion from a-Si:H/c-Si heterojunctions for solar cell back contacts*, in *Proceedings of the 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Valencia, Spain* (WIP, München, 2008), S. 1879.
- [62] D. E. KANE UND R. M. SWANSON, *Measurement of the emitter saturation current by a contactless photoconductivity decay method*, in *Proceedings of the 18th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Las Vegas* (IEEE, New York, 1985), S. 578.
- [63] A. CUEVAS, *The effect of emitter recombination on the effective lifetime of silicon wafers*, Solar Energy Materials and Solar Cells **57**, 277 (1999).

- [64] M. J. KERR, J. SCHMIDT, A. CUEVAS UND J. H. BULTMAN, *Surface recombination velocity of phosphorus-diffused silicon solar cell emitters passivated with plasma enhanced chemical vapor deposited silicon nitride and thermal silicon oxide*, Journal of Applied Physics **89**, 3821 (2001).
- [65] M. A. GREEN, *General solar cell curve factors including the effects of ideality factor, temperature and series resistance*, Solid State Electronics **20**, 265 (1977).
- [66] R. HULSTROM, R. BIRD UND C. RIORDAN, *Spectral solar irradiance data sets for selected terrestrial conditions (solar cell applications)*, Solar Cells **15**, 365 (1985).
- [67] P. A. BASORE, *Extended spectral analysis of internal quantum efficiency*, in *Proceedings of the 23rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference* (IEEE, New York, 1993), S. 147.
- [68] W. BEYER, *Hydrogen effusion: a probe for surface desorption and diffusion*, Physica B **170**, 105 (1991).
- [69] D. BIEGELSEN, R. A. STREET, C. C. TSAI UND J. C. KNIGHTS, *Hydrogen evolution and defect creation in amorphous Si-H alloys*, Physical Review B **20**, 375 (1979).
- [70] W. BEYER UND H. WAGNER, *The role of hydrogen in a-Si:H – results of evolution and annealing studies*, Journal of Non-Crystalline Solids **59-60**, 161 (1983).
- [71] W. BEYER, *Diffusion and evolution of hydrogen in hydrogenated amorphous and micro-crystalline silicon*, Solar Energy Materials and Solar Cells **78**, 235 (2003).
- [72] W. BEYER, H. WAGNER, J. CHEVALLIER UND K. REICHELT, *Comparative study of hydrogen evolution from amorphous hydrogenated silicon films*, Thin Solid Films **90**, 145 (1982).
- [73] W. BEYER, *Hydrogen phenomena in hydrogenated amorphous silicon*, in *Semiconductors and Semimetals*, herausgegeben von N. H. NICKEL (Academic Press, San Diego, 1999), Band 61, S. 165.
- [74] P. REDHEAD, *Thermal desorption of gases*, Vacuum **12**, 203 (1962).
- [75] P. A. FEDDERS, *A Case for Molecular Hydrogen Being the Mobile H Species in a-Si:H*, in *MRS Symposium Proceedings* (Materials Research Society, 2000), Band 609, S. A20.5.

- [76] R. H. DOREMUS, *Diffusion of hydrogen in silicon: Diffusion-reaction model*, Materials Research Innovations **4**, 49 (2000).
- [77] Y. S. SU UND S. T. PANTELIDES, *Diffusion Mechanism of Hydrogen in Amorphous Silicon: Ab Initio Molecular Dynamics Simulation*, Physical Review Letters **88**, 165503 (2002).
- [78] D. E. CARLSON UND C. W. MAGEE, *A SIMS analysis of deuterium diffusion in hydrogenated amorphous silicon*, Applied Physics Letters **33**, 81 (1978).
- [79] W. BEYER, *Incorporation and thermal stability of hydrogen in amorphous silicon and germanium*, Journal of Non-Crystalline Solids **198-200**, 40 (1996).
- [80] W. BEYER UND H. WAGNER, *Diffusion and solubility of hydrogen in amorphous and microcrystalline Si:H films*, in MRS Symposium Proceedings (Materials Research Society, 1994), Band 336, S. 323.
- [81] W. BEYER UND H. WAGNER, *Determination of the hydrogen diffusion coefficient in hydrogenated amorphous silicon from hydrogen effusion experiments*, Journal of Applied Physics **53**, 8745 (1982).
- [82] R. A. STREET, M. HACK UND W. B. JACKSON, *Mechanisms of thermal equilibration in doped amorphous silicon*, Physical Review B **37**, 4209 (1988).
- [83] W. BEYER, J. HERION UND H. WAGNER, *Fermi energy dependence of surface desorption and diffusion of hydrogen in a-Si:H*, Physica B **114**, 217 (1989).
- [84] J. CRANK, *The Mathematics of Diffusion* (Oxford at the Clarendon Press, 1956).
- [85] S. DE WOLF UND M. KONDO, *Boron-doped a-Si:H/c-Si interface passivation: Degradation mechanism*, Applied Physics Letters **91**, 112109 (2007).
- [86] S. DE WOLF UND M. KONDO, *Nature of doped a-Si:H/c-Si interface recombination*, Journal of Applied Physics **105**, 103707 (2009).
- [87] W. SHOCKLEY UND W. T. READ, *Statistics of the Recombination of Holes and Electrons*, Physical Review **87**, 835 (1952).
- [88] R. N. HALL, *Electron-hole recombination in Germanium*, Physical Review **87**, 387 (1952).

- [89] W. SHOCKLEY UND H. J. QUEISSER, *Detailed balance limit of efficiency of pn-junction solar cells*, Journal of Applied Physics **32**, 510 (1961).
- [90] U. RAU, F. EINSELE UND G. C. GLAESER, *Efficiency limits of photovoltaic fluorescent collectors*, Applied Physics Letters **87**, 171101 (2005).
- [91] P. WÜRFEL, *Physik der Solarzellen* (Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 1995).
- [92] I. M. GARCÍA, *Silicon surface passivation by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposited amorphous silicon carbide films*, Dissertation, Universitat Politècnica de Catalunya (2004).
- [93] A. MORIMOTO, M. MATSUMOTO, M. YOSHITA, M. KUMEDA UND T. SHIMIZU, *Doping effect of oxygen or nitrogen impurity in hydrogenated amorphous silicon films*, Applied Physics Letters **59**, 2130 (1991).
- [94] J. WÖRDENWEBER, T. MERDZHANOVA, R. SCHMITZ, A. MÜCK, U. ZASTROW, L. NIESSEN, A. GORDIJN, R. CARIUS, W. BEYER, H. STIEBIG UND U. RAU, *Influence of base pressure and atmospheric contaminants on a-Si:H solar cell properties*, Journal of Applied Physics **104**, 094507 (2008).
- [95] G. LUCOVSKY UND W. B. POLLARD, *Local bonding of oxygen and hydrogen in a-Si:H:O thin films*, Journal of Vacuum Science and Technology A **1**, 313 (1983).
- [96] B. G. YACOBI, R. W. COLLINS, G. MODDEL, P. VIKTOROVITCH UND W. PAUL, *Effect of oxygen on the optoelectronic properties of amorphous hydrogenated silicon*, Physical Review B **24**, 5907 (1981).
- [97] G. LUCOVSKY, J. YANG, S. S. CHAO, J. E. TYLER UND W. CZUBATYJ, *Oxygen-bonding environments in glow-discharge-deposited amorphous silicon-hydrogen alloy films*, Physical Review B **28**, 3225 (1983).
- [98] F. STOLZE, M. ZACHARIAS, S. SCHIPPEL UND B. GARKE, *Compositional investigation of sputtered amorphous SiO_x:H*, Journal of Applied Physics **87**, 805 (1993).
- [99] L. HE, T. INOKUMA, Y. KURATA UND S. HASEGAWA, *Vibrational properties of SiO and SiH in amorphous SiO_x:H films (0 ≤ x ≤ 2.0) prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition*, Journal of Non-Crystalline Solids **185**, 249 (1995).

- [100] P. G. PAI, S. S. CHAO UND Y. TAKAGI, *Infrared spectroscopic study of SiO_x films produced by plasma enhanced chemical vapor deposition*, Journal of Vacuum Science and Technology A **4**, 689 (1986).
- [101] G. LUCOVSKY, *Chemical effects on the frequencies of Si-H vibrations in amorphous solids*, Solid State Communications **29**, 571 (1979).
- [102] A. MORIMOTO, H. NORIYAMA UND T. SHIMIZU, *Structure and defects in amorphous Si-O films*, Japanese Journal of Applied Physics **26**, 22 (1987).
- [103] K. HAGA UND H. WATANABE, *A structural interpretation of Si–O–Si vibrational absorption of high-photoconductive amorphous a-SiO_x:H films*, Journal of Non-Crystalline Solids **195**, 72 (1996).
- [104] O. JAMBOIS, H. RINNERT, X. DEVAUX UND M. VERGNAT, *Influence of the annealing treatments on the luminescence properties of SiO/SiO₂ multilayers*, Journal of Applied Physics **100**, 123504 (2006).
- [105] M. CARDONA, *Vibrational spectra of hydrogen in silicon and germanium*, physica status solidi (b) **118**, 463 (1983).
- [106] H. WAGNER UND W. BEYER, *Reinterpretation of the silicon-hydrogen stretch frequencies in amorphous silicon*, Solid State Communications **48**, 585 (1983).
- [107] W. BEYER UND M. S. ABO GHAZALA, *Absorption strengths of Si-H vibrational modes in hydrogenated silicon*, in MRS Symposium Proceedings (Materials Research Society, 1998), Band 507, S. 601.
- [108] W. BEYER, *Infrared absorption and hydrogen effusion of hydrogenated amorphous silicon-oxide films*, Journal of Non-Crystalline Solids **266-269**, 845 (2000).
- [109] D. V. TSU, G. LUCOVSKY UND B. N. DAVIDSON, *Effects of the nearest neighbors and the alloy matrix on SiH stretching vibrations in the amorphous $\text{SiO}_r\text{:H}$ ($0 < r < 2$) alloy system*, Physical Review B **40**, 1795 (1989).
- [110] J. WANG, X. F. WANG, Q. LI, A. HRYCIW UND A. MELDRUM, *The microstructure of SiO thin films: from nanoclusters to nanocrystals*, Philosophical Magazine **87**, 11 (2007).

- [111] U. RAU, V. NGUYEN, J. MATTHEIS, M. RAKHLIN UND J. WERNER, in *Proceedings of the Third World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, herausgegeben von K. KUROSAWA, L. KAZMERSKI, B. MCNELLIS, M. YAMAGUCHI, C. WRONSKI UND W. SINKE (Arisumi Printing, Japan, 2003), S. 1124.
- [112] S. DE WOLF UND G. BEAUCARNE, *Surface passivation properties of boron-doped plasma-enhanced chemical vapor deposited hydrogenated amorphous silicon films on p-type crystalline Si substrates*, *Applied Physics Letters* **88**, 022104 (2006).
- [113] H. FUJIWARA UND M. KONDO, *Real-time monitoring and process control in amorphous/crystalline silicon heterojunction solar cells by spectroscopic ellipsometry and infrared spectroscopy*, *Applied Physics Letters* **86**, 032112 (2005).
- [114] W. WESTLAKE UND M. HEINTZE, *Substrate selective deposition and etching of silicon films*, *Journal of Applied Physics* **77**, 879 (1995).
- [115] J. M. ESSICK UND J. D. COHEN, *Band offsets and deep defect distribution in hydrogenated amorphous silicon-crystalline silicon heterostructures*, *Applied Physics Letters* **55**, 1232 (1989).
- [116] J. M. ESSICK, Z. NOBEL, Y.-M. LI UND S. BENNETT, *Conduction- and valence-band offsets at the hydrogenated amorphous silicon-carbon/crystalline silicon interface via capacitance techniques*, *Physical Review B* **54**, 4885 (1996).
- [117] M. SCHMIDT, L. KORTE, A. LAADES, R. STANGL, C. SCHUBERT, H. ANGERMANN, E. CONRAD UND K. V. MAYDELL, *Physical aspects of a-Si:H/c-Si hetero-junction solar cells*, *Thin Solid Films* **515**, 7475 (2007).
- [118] M. SEBASTIANI, L. DI GASPARE, G. CAPELLINI, C. BITTENCOURT UND F. EVANGELISTI, *Low-Energy yield spectroscopy as a novel technique for determining band offsets: Application to the c-Si(100)/a-Si:H heterostructure*, *Physical Review Letters* **75**, 3352 (1995).
- [119] H. KEPPNER, J. MEIER, P. TORRES, D. FISCHER UND A. SHAH, *Microcrystalline silicon and micromorph tandem solar cells*, *Applied Physics A* **69**, 169 (1999).
- [120] M. HEINTZE, W. WESTLAKE UND P. V. SANTOS, *Surface controlled plasma deposition and etching of silicon near the chemical equilibrium*, *Journal of Non-Crystalline Solids* **166**, 985 (1993).

- [121] C. GODET UND B. DREVILLON, *Kinetic ellipsometry study of the hydrogen plasma etching of hydrogenated amorphous silicon films*, Journal of Vacuum Science and Technology A **6**, 2482 (1988).
- [122] J. DICKER, *Analyse und Simulation von hocheffizienten Silizium-Solarzellenstrukturen für industrielle Fertigungstechniken*, Dissertation, Universität Konstanz (2003).
- [123] D. PYSCH, A. METTE UND S. GLUNZ, *A review and comparison of different methods to determine the series resistance of solar cells*, Solar Energy Materials and Solar Cells **91**, 1698 (2007).

Lebenslauf

Florian Einsele

geb. 29.06.1980 in Nürtingen

- | | |
|-------------------|---|
| 08/1986 – 07/1990 | Grundschule Gottwollshausen-Gailenkirchen, Schwäbisch Hall |
| 08/1990 – 06/1999 | Erasmus-Widmann-Gymnasium in Schwäbisch Hall, Abitur |
| 07/1999 – 06/2000 | Zivildienst im Katharinenhospital Stuttgart |
| 07/2000 – 09/2000 | Praktikum am Deutschen Zentrum für Luft- und
Raumfahrt (DLR), Stuttgart-Vaihingen |
| 10/2000 – 05/2006 | Studium der Elektro- und Informationstechnik (Diplom),
Universität Stuttgart, Studienmodell Mikro- und Optoelektronik |
| 09/2003 – 02/2004 | Grande-Ecole Supélec, Gif-sur-Yvette, Frankreich |
| 05/2005 – 07/2005 | Fachpraktikum bei Osram Opto Semiconductors, Regensburg |
| 11/2005 – 05/2006 | Diplomarbeit am Institut für Physikalische Elektronik:
„Triiodid-Diffusion in ionischen Flüssigkeiten für
Farbstoffsolarzellen“, Abschluss zum Dipl.-Ing. |
| 10/2006 – 09/2007 | Doktorand am Institut für Physikalische Elektronik,
Universität Stuttgart |
| 10/2007 – 09/2009 | Doktorand am IEF-5 Photovoltaik, Forschungszentrum Jülich |
| 10/2009 – 02/2010 | wissenschaftlicher Mitarbeiter am IEF-5 |
| seit 02/2010 | Entwicklungsingenieur bei der Manz Automation AG, Reutlingen |

Danksagung

Mein aufrichtiger Dank gilt all jenen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Mein besonderer Dank gilt

- Herrn Prof. Dr. Uwe Rau für die Betreuung und Erstbegutachtung der Arbeit,
- Herrn Prof. Dr. Heinrich Kurz für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens,
- Herrn Dr. Wolfhard Beyer für zahlreiche Diskussionen über die Wasserstoff-Effusion und für sein stetiges Interesse an meiner Arbeit,
- Herrn Prof. Dr. Jürgen H. Werner für die Möglichkeit, meine Arbeit vor dem geplanten Wechsel nach Jülich am ipe beginnen zu können,
- Dorothea Lennartz, Johannes Wolff, Hilde Siekmann und Janine Worbs für technische Unterstützung bei Effusion und Deposition,
- Joseph Klomfaß, Markus Hülsbeck, Uwe Zastrow und Lars Nießen für PDS-, Raman- und SIMS-Messungen sowie Dr. Bernd Holländer vom IBN für RBS-Messungen,
- Jana Mohr vom IBN für die unschätzbare Hilfe bei der Waferreinigung
- und natürlich allen Kollegen in Jülich und Stuttgart für das angenehme Arbeitsklima.

Ein ganz spezieller Dank, auch fürs Korrekturlesen, geht an Frau Dr. Gerda C. Gläser.