

Henning Nagel

Analyse und Reduktion der optischen und elektrischen Verluste in multikristallinen Silizium-Solarzellen

Texturen

Pyramiden,
Gräben und
poröses Si

Antireflexschichten

Neuartiges Verfahren zur
Herstellung poröser SiO₂-
Antireflexschichten

Optische Konstanten

MgF₂, SiN, TiO₂, ZnS
und Gläser

Gettern

Theorie des
Segregations-
koeffizienten

Degradation

Stabilere Ladungs-
trägerlebensdauer
unter Beleuchtung

Wirkungsgrad

Einfluß räumlich
inhomogener
Ladungsträger-
lebensdauer



Statisch *und* transient

Verallgemeinerte Auswertung von
Messungen der Ladungsträgerlebensdauer

Analyse und Reduktion der optischen und elektrischen Verluste in multikristallinen Silizium-Solarzellen

Vom Fachbereich Physik der Universität Hannover
zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.
genehmigte Dissertation

von
Dipl.-Phys. Henning Nagel
geboren am 03.01.1968 in Osterode am Harz

Referent: Prof. Dr. R. Hezel
Korreferent: Prof. Dr. M. Henzler
Tag der Promotion: 04.02.2002

Kurzzusammenfassung

Blockgegossenes multikristallines (mc) Si ist ein preiswerteres Ausgangsmaterial für Si-Solarzellen als einkristallines Si, besitzt aber zwei charakteristische Nachteile: a) Es besteht aus zahlreichen zufällig orientierten Kristalliten, so daß es durch anisotrope Ätzlösungen nicht gleichmäßig texturiert wird. b) Es enthält eine hohe Konzentration von Kristallgitterfehlern. Die daraus resultierenden optischen und elektrischen Verluste wurden in der vorliegenden Arbeit umfassend untersucht und Möglichkeiten zu deren Reduktion aufgezeigt.

Optische Verluste

Erstmals wurden die Reflexion von gesägten V-Gräben als Funktion des Talra-
diums/Tiefe-Verhältnisses und des Öffnungswinkels der Gräben sowie die über alle
Kristallrichtungen gemittelte Reflexion zufälliger Pyramiden systematisch charak-
terisiert. Ferner wurden fast alle derzeit bekannten porösen Si-Texturen experi-
mentell untersucht. Die niedrigste Reflexion lieferten gesägte V-Gräben.

Wegen der bei der Texturierung von mc Si auftretenden Schwierigkeiten sind
optimale Antireflexschichten (AR-Schichten) für planare mc Si-Solarzellen beson-
ders wichtig. In der vorliegenden Arbeit wurde erstmals das Potential von porösen
SiO₂/SiN-Mehrfachantireflexschichten zur Reduktion der optischen Verluste von
Si-Solarzellen untersucht. Dazu wurde die spektrale Abhängigkeit der Brechungs-
indizes und Extinktionskoeffizienten von SiN, porösem SiO₂ und zahlreichen
anderen für die Si-Photovoltaik wichtigen Materialien (MgF₂, TiO₂, ZnS, B270
Kronglas, Kalk-Natron-Glas, Ethylen-Vinyl-Acetat und einem in kommerziellen
Photovoltaik-Modulen verwendeten Gießharz) bestimmt. Das ermöglichte einen
umfassenden Vergleich der optischen Eigenschaften der vorgeschlagenen porösen
SiO₂/SiN-AR-Schichten mit derzeit gebräuchlichen Standard-AR-Schichten auf
eingekapselten und nicht eingekapselten planaren Solarzellen.

Derzeit bekannte Herstellungsverfahren für poröse SiO₂-Schichten haben sich
infolge von spezifischen Nachteilen bislang nicht auf großtechnischer Ebene
durchgesetzt. Aus diesem Grund wurde in der vorliegenden Arbeit ein innovatives,
kostengünstiges und sehr flexibles Herstellungsverfahren entwickelt, mit dem
poröse SiO₂-Schichten mit effektiven Brechungsindizes zwischen 1,46 und einem
sehr niedrigen Wert von 1,11 abgeschieden werden können. Ferner wurden bei der
rasterelektronenmikroskopischen Untersuchung der porösen SiO₂-Schichten cha-
rakteristische Mikrostrukturen gefunden. Ihre Entstehung konnte mit einem in der

vorliegenden Arbeit vorgeschlagenen Schichtwachstumsmodell erklärt werden, welches durch moleküldynamische Computersimulationen eindeutig bestätigt wurde.

Elektrische Verluste

Eine Voraussetzung für die Verringerung der Rekombinationsverluste in mc Si-Solarzellen ist die präzise Messung der Ladungsträgerlebensdauer τ . Kürzlich wurde eine sehr leistungsfähige quasistatische/quasitransiente Meßmethode eingeführt, für die allerdings bislang nur näherungsweise Auswertungen zur Berechnung von τ aus den Meßdaten bekannt waren. In der vorliegenden Arbeit wurde eine neue verallgemeinerte Auswertung vorgeschlagen, die die bisherigen systematischen Fehler eliminiert und so zu einer substantiellen Erweiterung des Anwendungsbereichs quasistatischer und quasitransienter Messungen führt. Deswegen ist sie mittlerweile zum internationalen Standard geworden.

In einer systematischen experimentellen Studie wurden die optimalen Prozeßparameter für das Segregationsgettern mit Aluminium und Phosphor und das Tempern mit wasserstoffhaltigem SiN auf der Oberfläche bestimmt. Dadurch konnte die Volumenlebensdauer drastisch erhöht werden. Als Fremdatome wurden Fe und Ni in dem untersuchten mc Si identifiziert. Erstmals wurden in mc Si auch lichtinduzierte Rekombinationszentren nachgewiesen, die in Czochralski Solar-Si bereits bekannt sind und bislang als BO_5 -Komplexe interpretiert wurden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit ergaben sich jedoch zahlreiche Hinweise, daß es sich um FeB_xO_y -Komplexe handelt. Ferner wurde in der vorliegenden Arbeit erstmals gezeigt, daß die Konzentration dieser lichtinduzierten Rekombinationszentren durch eine kurze Temperung mit wasserstoffhaltigen SiN-Schichten auf der Oberfläche wesentlich reduziert wird.

Fazit

Mit den im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Ergebnissen können die optischen und elektrischen Eigenschaften von mc Si drastisch verbessert werden. Deswegen scheint es möglich zu sein, mit diesem sehr kostengünstigen Material in relativ naher Zukunft Wirkungsgrade zu realisieren, die vergleichbar mit denen von einkristallinen Si-Solarzellen sind.

Stichwörter: Solarzelle, multikristallin, Silizium, optische und elektrische Verluste

Abstract

Block-cast multicrystalline silicon (mc Si) is of significant interest for industrial solar cell processing because of its cost advantage over monocrystalline Czochralski or float-zone Si. However, two major factors limit the efficiency of mc Si solar cells: a) The surface cannot be uniformly textured by standard anisotropic etchants because mc Si consists of numerous grains with random crystal orientation. b) Owing to crystallographic defects and impurities the bulk minority-carrier lifetime of the as-grown material is relatively low. In this work, the resulting optical and electrical losses of mc Si solar cells are comprehensively investigated and effective methods for their reduction are presented.

Optical losses

A V-groove surface texture prepared by means of a dicing saw is ideally suited for mc Si because it is completely independent of grain orientation. In this work, the reflection of V-grooves is characterised for the first time systematically as a function of groove depth, slope and radius of the rounded bottom. Moreover, the reflection of random pyramids averaged over arbitrary crystal orientations and nearly all known porous Si textures are investigated. The best results are obtained for V-grooves.

In view of the fact that standard surface textures are less efficient, optimised antireflection (AR) coatings are particularly important for mc Si solar cells. In this study, the potential of porous SiO₂/SiN multi-layer AR coatings is quantified for the first time. For that purpose, the wavelength-dependent refractive indices and extinction coefficients of porous SiO₂, SiN and other important materials for silicon solar cell applications are determined, including MgF₂, TiO₂, ZnS, highly transparent crown glass, Fe₂O₃-rich soda lime glass, ethylene vinyl acetate and a resin as used in commercial photovoltaic modules. Based on these data, the optical properties of the proposed porous SiO₂/SiN AR coatings are compared with today's standard AR coatings on glass-encapsulated as well as non-encapsulated planar Si solar cells.

Up to now, none of the known deposition technologies for porous SiO₂ films has proven its superior potential for large scale industrial production. In this work, a cost-effective and very flexible alternative technology for deposition of porous SiO₂ films is developed. It is demonstrated, that porous SiO₂ films featuring effective refractive indices between 1.46 and the remarkably low value of 1.11 can be

fabricated. Scanning electron micrographs reveal characteristic microstructures of the films. They are explained by a simple growth model which is confirmed by excellent agreement of the experimentally found microstructure with computer-simulated microstructure.

Electrical losses

A prerequisite for the reduction of carrier recombination in mc Si is a precise measurement of the carrier lifetime τ . Recently, a simple yet powerful technique has been introduced that allows the injection level dependent determination of τ in the quasi-steady-state mode as well as the quasi-transient mode. For both cases, approximate solutions (those for steady-state and transient conditions) of the underlying semiconductor equations have been used. However, specific systematic errors in τ arise from the involved approximations. In this work, a generalised analysis is presented that avoids these approximations and hence substantially extends the applicability of the quasi-steady-state and quasi-transient methods beyond their previous limits.

In a comprehensive experimental study the process parameters of i) phosphorus pre-gettering, ii) aluminium gettering and iii) deposition of hydrogen-rich SiN and subsequent annealing are optimised. This way a substantial improvement of the bulk carrier lifetime of mc Si is achieved. In the case of gettering, it is observed that the impurities Fe and Ni are removed from the investigated mc Si. Additionally, light-induced recombination centers already well known in boron-doped oxygen-rich Czochralski silicon are detected in mc Si for the first time. Presently, these recombination centers are associated with BO_5 -complexes. In this study several results point to FeB_xO_y . Furthermore, it is found for the first time that the concentration of light-induced recombination centers is permanently reduced by a short anneal with hydrogen-rich SiN films on the surface.

Net result

In this work, suitable and effective methods for the improvement of the optical and electrical properties of cost-effective mc Si solar cells are identified. Therefore, very high efficiencies comparable to that of more expensive monocrystalline silicon solar cells seem to be possible in near future.

Keywords: Solar Cell, Multicrystalline Silicon, Optical and Electrical Losses

Inhaltsverzeichnis

Teil A: Einleitung und Grundlagen

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	
2.1	Übersicht.....	7
2.2	Herstellung von kristallinem Silizium.....	8
2.2.1	Herstellung von Roh-Silizium	8
2.2.2	Herstellung von mono- und multikristallinem Silizium	9
2.3	Physikalische Eigenschaften von kristallinem Silizium	13
2.3.1	Kristallstruktur und Bänderschema	13
2.3.2	Rekombination von Überschußladungsträgern	18
2.3.3	Gitterfehler in multikristallinem Silizium.....	33
2.4	Funktionsweise von <i>pn</i> -Si-Solarzellen	43
2.5	Referenzen zu Kapitel 2.....	48

Teil B: Optische Eigenschaften

3	Texturen	
3.1	Übersicht.....	57
3.2	Zufällige Pyramiden	60
3.3	Gesägte V-Gräben.....	68
3.4	Poröses Silizium	72
3.5	Zusammenfassung	77
3.6	Referenzen zu Kapitel 3.....	78
4	Optimale Antireflexschichten für planare Si-Solarzellen	
4.1	Übersicht.....	81
4.2	Messung optischer Konstanten.....	84
4.3	Optimierung von Antireflexschichten	88
4.3.1	Nicht eingekapselte Solarzellen	91

4.3.2	Eingekapselte Solarzellen	96
4.4	Zusammenfassung	98
4.5	Referenzen zu Kapitel 4	99
5	Neuartiges Verfahren zur Herstellung von porösen SiO₂-Antireflexschichten	
5.1	Übersicht	103
5.2	Experimentelle Optimierung des Verfahrens	105
5.3	Moleküldynamische Simulation des Schichtwachstums	109
5.4	Anwendung auf Antireflexschichten	112
5.5	Zusammenfassung	114
5.6	Referenzen zu Kapitel 5	115
Teil C: Elektrische Eigenschaften		
6	Verallgemeinerte Datenauswertung zur Bestimmung der Ladungsträgerlebensdauer	
6.1	Übersicht	121
6.2	Verallgemeinerte Auswertung	124
6.2.1	Räumlich homogene Photogeneration und verschwindende Oberflächenrekombination	124
6.2.2	Räumlich inhomogene Photogeneration, nicht-verschwindende Oberflächenrekombination	128
6.2.3	Experiment	129
6.3	Vergleich von statisch und transient gemessenen Lebensdauern	130
6.4	Zusammenfassung	136
6.5	Referenzen zu Kapitel 6	137
7	Bestimmung der Kennwerte von räumlich inhomogenen mc Si-Solarzellen	
7.1	Übersicht	141
7.2	Methode zur Bestimmung der Kennwerte räumlich inhomogener mc Si-Solarzellen	143
7.3	Aus zwei Körnern bestehende mc Si-Solarzellen	145
7.4	Mc Si-Solarzellen mit schlechten Randbereichen	147
7.5	Zusammenfassung	150

7.6	Referenzen zu Kapitel 7.....	150
8	Gettern, Passivieren und Dissoziieren von Rekombinationszentren	
8.1	Übersicht.....	153
8.2	Phosphorgettern	158
8.3	Aluminiumgettern	164
8.4	Temperung mit wasserstoffhaltigen RPECVD SiN-Schichten.....	172
8.5	Zusammenfassung	177
8.6	Referenzen zu Kapitel 8.....	179
Teil D: Zusammenfassung		
9	Zusammenfassung.....	185
Teil E: Anhang		
10	Parametrisierung und ellipsometrische Vergleichsmessung optischer Konstanten	
10.1	Übersicht.....	195
10.2	Parametrisierung der optischen Konstanten	195
10.3	Spektralellipsometrische Vergleichsmessung.....	198
10.4	Referenzen zu Anhang 10	199
11	Al-Back-Surface-Field	
11.1	Übersicht.....	201
11.2	Al-Si-Legierungsbildung.....	202
11.3	Simulation von Si-Solarzellen mit Al-BSF	205
11.4	Zusammenfassung	208
11.5	Referenzen zu Kapitel 11.....	208
12	Gettereffizienz	
12.1	Übersicht.....	209
12.2	Gettereffizienz im stationären Gleichgewicht.....	210
12.3	Zeit- und temperaturabhängiges Fremdatomkonzentrationsprofil.....	215
12.4	Zusammenfassung	219

12.5 Referenzen zu Anhang 12.....	219
13 Theorie des Segregationskoeffizienten	
13.1 Übersicht	221
13.2 Voraussetzungen und Gesetzmäßigkeiten.....	222
13.3 Das chemische Potential der Fremdatome im Si.....	224
13.4 Das chemische Potential der Fremdatome im Al.....	229
13.5 Der Al-Si-Segregationskoeffizient.....	234
13.6 Zusammenfassung.....	236
13.7 Referenzen zu Anhang 13.....	236
Danksagung	239
Veröffentlichungen	241
Lebenslauf	245
Abkürzungen und Symbole.....	247
Sachverzeichnis.....	255



***Einleitung und
Grundlagen***



1

Einleitung

1839 beobachtete A. E. Becquerel, daß sich zwischen zwei Silberelektroden in einem Elektrolyten eine elektrische Spannung einstellt, wenn eine der Elektroden beleuchtet wird [1.1]. Das war die Entdeckung des photovoltaischen Effekts, der die Grundlage der Photovoltaik bildet. Erst 38 Jahre später stellten W. G. Adams und R. E. Day die erste Festkörpersolarzelle aus Selen her [1.2] und es dauerte noch einmal mehr als 50 Jahre, bis die ersten Solarzellen aus Selen und Kupferoxid/Kupfer in den Handel kamen [1.3, 1.4, 1.5]. Wegen des geringen Energiewandlungswirkungsgrads von 0,1 bis 0,5 % wurden sie bis dahin aber lediglich als Photodetektoren verwendet. Der Durchbruch kam nach der Erforschung des *pn*-Übergangs. 1954 wurden *pn*-Solarzellen aus kristallinem Silizium und Cadmiumsulfid hergestellt, die einen Wirkungsgrad von bis zu 6 % besaßen [1.6, 1.7, 1.8]. Nur 4 Jahre später wurden zum ersten Mal Solarmodule zur Energieversorgung von Satelliten eingesetzt. Nach der Ölkrise 1973 wuchs das Interesse an der terrestrischen Nutzung der Photovoltaik stark an, so daß bereits seit Ende der 70er Jahre mehr Solarzellen für terrestrische als für Raumfahrt-Anwendungen produziert werden. Heute ist das politische und wirtschaftliche Interesse an der Photovoltaik so groß wie nie zuvor. Als emissionsfreies, umweltfreundliches Verfahren zur elektrischen Energieerzeugung wird die Photovoltaik sogar als eine mögliche Lösung der Energieprobleme des 21. Jahrhunderts gehandelt.

Gegenwärtig werden Solarzellen aus den verschiedensten Halbleitermaterialien hergestellt, z. B. aus Kupferindiumgalliumdiselenid, Cadmiumtellurid und amorphem Silizium. Obwohl mit diesen Halbleitern teilweise sehr hohe Wirkungsgrade erzielt wurden, bestehen derzeit über 90 % der kommerziellen terrestrischen Solar-

zellen aus kristallinem Silizium [1.9]. Die Gründe dafür sind die sehr gute Erforschung der Prozeßtechnologie und Halbleitereigenschaften durch die Mikroelektronik und die Verfügbarkeit von preiswertem Si¹ für die Photovoltaik. Dabei handelt es sich um verunreinigte Endstücke von gezogenen Einkristallen. Sie sind für mikroelektronische Bauelemente nicht geeignet und werden deswegen in größeren Mengen an die Photovoltaikindustrie abgegeben. Auch bei der Weiterverarbeitung zu Wafern wird sehr kostenbewußt vorgegangen. Aus etwa der Hälfte des weltweit verarbeiteten sogenannten Solar-Si werden im Czochralski-Verfahren Einkristalle gezogen, die andere Hälfte wird in multikristalline Blöcke gegossen [1.10]. Letzteres ist ca. 30 % preiswerter als das Czochralski-Verfahren [1.11 Seite 237], was sich bei den fertigen Solarmodulen in einer Kostenersparnis von ca. 10 % niederschlägt [1.11 Seite 233]. Das blockgegossene multikristalline (mc) Si hat allerdings zwei charakteristische Nachteile, die den Solarzell-Wirkungsgrad reduzieren:

- a) Es besteht aus vielen, zufällig orientierten Kristalliten (sogenannten Körnern), die durch anisotrope Ätzlösungen (wie z. B. verdünnte KOH-Lauge) nicht gleichmäßig texturiert werden. Deswegen ist die Lichtreflexion von mc Si-Solarzellen in der Regel wesentlich größer als die von einkristallinen Si-Solarzellen.
- b) Es enthält Korngrenzen und andere Kristallgitterfehler in relativ hoher Konzentration. An ihnen rekombiniert ein großer Teil der lichtgenerierten Überschußladungsträger.

In der vorliegenden Arbeit werden diese optischen und elektrischen Verluste eingehend untersucht und Möglichkeiten zu deren Reduktion aufgezeigt. Die dabei gewonnenen Erkenntnisse sind aber häufig nicht nur für mc Si gültig, sondern eignen sich auch zur Steigerung des Wirkungsgrads einkristalliner Si-Solarzellen.

Alle Messungen in der vorliegenden Arbeit werden am Ausgangsmaterial, dem Si-Wafer, und nicht am fertigen Bauelement Solarzelle vorgenommen. Mittels analytischer und numerischer Rechnungen werden dann die Auswirkungen auf Solarzellen gezeigt. Das hat den großen Vorteil, daß die untersuchten Effekte deutlich hervortreten und nicht vom speziellen Solarzellherstellungsprozeß abhängen.

Der Inhalt der vorliegenden Arbeit gliedert sich in fünf Teile, die jeweils ein oder mehrere Kapitel enthalten. Teil A beschreibt die Problemstellung und die für

¹ Wenn nicht explizit anders gesagt, ist im folgenden mit Silizium immer kristallines Silizium gemeint.

das allgemeine Verständnis wichtigen Grundlagen. In Teil B werden die Untersuchungen der optischen Eigenschaften von mc Si und in Teil C die der elektrischen Eigenschaften beschrieben. Teil D enthält eine Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse und Teil E ist ein Anhang, in dem ausführlich auf Detailfragen eingegangen wird. Im einzelnen behandeln die verschiedenen Kapitel die folgenden Themen:

Teil A: Einleitung und Grundlagen

Kapitel 1 ist diese Einleitung. Sie beschreibt kurz die Zielsetzung und den Inhalt der vorliegenden Arbeit. Ausführlichere Beschreibungen der verschiedenen Problemstellungen findet man am Anfang der jeweiligen Kapitel.

Kapitel 2 faßt die für das Verständnis der nachfolgenden Kapitel wichtigen Grundlagen zusammen. Es wird ein Überblick über die verschiedenen Herstellungsverfahren kristallinen Siliziums, den daraus resultierenden physikalischen Eigenschaften und dem Funktionsprinzip von *pn*-Solarzellen gegeben. Ein besonderer Schwerpunkt liegt auf den herstellungsbedingten Kristallgitterfehlern in mc Si und deren Auswirkungen auf die für Solarzellen wichtige Überschußladungsträgerrekombination.

Teil B: Optische Eigenschaften

Kapitel 3 enthält eine umfassende Charakterisierung des Reflexionsvermögens und der Mikrostruktur verschiedener Texturen auf mc Si. Erstmals werden die Reflexion von gesägten V-Gräben als Funktion des Öffnungswinkels der Gräben und des Verhältnisses von Talradius zu Tiefe sowie die über alle Kristallrichtungen gemittelte Reflexion zufälliger Pyramiden systematisch untersucht. Außerdem werden fast alle derzeit bekannten porösen Si-Texturen charakterisiert.

Eine Neuentwicklung des Instituts für Solarenergieforschung Hameln/Emmerthal (ISFH) sind plasmaabgeschiedene SiN-Schichten, die die Oberfläche von kristallinem Si ausgezeichnet passivieren und im sichtbaren Wellenlängenbereich Brechungsindizes $\geq 1,9$ besitzen. In Kombination mit einem Material mit niedrigerem Brechungsindex, wie z. B. porösem SiO₂, sind sie hervorragend für mehrlagige Antireflexbeschichtungen geeignet. In **Kapitel 4** der vorliegenden Arbeit wird erstmals das Potential von porösen SiO₂/SiN-Mehrfachantireflexschichten zur Reduktion der optischen Verluste von Si-Solarzellen untersucht. Zu diesem Zweck wird die spektrale Abhängigkeit der Brechungsindizes und Extinktionskoeffizienten von SiN, porösem SiO₂ und zahlreichen anderen für die Si-Photovoltaik wich-

tigen Materialien (MgF_2 , TiO_2 , ZnS , B270 Kronglas, Kalk-Natron-Glas, Ethylen-Vinyl-Acetat und einem in kommerziellen Photovoltaik-Modulen verwendeten Gießharz) bestimmt. Das ermöglicht einen umfassenden Vergleich der optischen Eigenschaften der vorgeschlagenen porösen SiO_2/SiN -Antireflexschichten mit derzeit gebräuchlichen Standardantireflexschichten auf eingekapselten und nicht eingekapselten planaren Solarzellen.

Bislang konnten sich die bekannten Verfahren zur Abscheidung von porösen SiO_2 -Schichten wegen spezifischer Probleme nicht auf großtechnischer Ebene durchsetzen. Aus diesem Grund wird in **Kapitel 5** ein in der vorliegenden Arbeit entwickeltes, innovatives Verfahren vorgestellt. Es basiert auf der plasmaunterstützten chemischen Gasphasenabscheidung, wobei aufgrund von veränderten Anlagen- und Prozeßparametern in einem speziellen Wachstumsprozeß poröse Schichten entstehen. Zur Erklärung dieses Wachstumsprozesses wird ein physikalisches Modell aufgestellt, das mit Hilfe von moleküldynamischen Computersimulationen eindeutig bestätigt wird.

Teil C: Elektrische Eigenschaften

Voraussetzung für die Verringerung der Überschlußladungsträgerrekombination in mc Si-Solarzellen ist die präzise Messung der Ladungsträgerlebensdauer. Sehr leistungsfähig ist die kürzlich eingeführte Methode der quasistatischen und quasitransienten Messung der Photogenerationsrate und der Überschlußladungsträgerkonzentration. Aus diesen Meßdaten wurde bislang die Ladungsträgerlebensdauer mit einer rein statischen oder rein transienten Näherung berechnet. Daraus resultierten systematische Fehler, die die Meßbereiche stark einschränkten. In **Kapitel 6** wird eine neue, verallgemeinerte Datenauswertung vorgeschlagen, die jegliche systematische Fehler eliminiert und somit zu einer substantiellen Erweiterung der Meßbereiche führt. Trotzdem können quasistatisch und quasitransient gemessene Lebensdauern infolge des Ladungsträgertransports in der Halbleiterprobe in bestimmten Fällen unterschiedliche Werte annehmen. Dieser Effekt wird in Kapitel 6 in einer theoretischen Studie erstmals umfassend untersucht.

Kapitel 7 behandelt quantitativ den Einfluß inhomogener Volumenlebensdauer-Verteilungen auf die Kennwerte von mc Si-Solarzellen. Es wird ein schnelles und flexibles Verfahren vorgestellt, das ohne großen apparativen oder präparativen Aufwand auskommt. Es kombiniert die ausgezeichnete Oberflächenpassivierung der am ISFH entwickelten SiN-Schichten mit orts aufgelösten Volumenlebensdauer-messungen und einem einfachen Ersatzschaltbild für großflächige Solarzellen.

Kapitel 8 enthält eine umfassende experimentelle Studie zur Erhöhung der Volumenlebensdauer durch Gettern, Passivieren und Dissoziieren von Rekombinationszentren. Außerdem werden die lebensdauerdominierenden Fremdatomspezies in dem in der vorliegenden Arbeit untersuchten mc Si identifiziert, was zur Verbesserung des Si-Herstellungsprozesses beitragen kann. Ein besonderer Schwerpunkt liegt auf der Untersuchung lichtinduzierter Rekombinationszentren, die in CZ Si seit längerem bekannt sind und in der vorliegenden Arbeit erstmals auch in mc Si nachgewiesen werden. In diesem Zusammenhang wird erstmals gezeigt, daß ihre Konzentration durch Gettern und Tempern mit wasserstoffhaltigem SiN dauerhaft reduziert wird. Aus den Messungen ergibt sich ein neues Defektreaktionsmodell für die lichtinduzierte Degradation.

Teil D: Zusammenfassung

In **Kapitel 9** werden die wichtigsten in der vorliegenden Arbeit gewonnenen Ergebnisse und deren Bedeutung für mc Si-Solarzellen zusammengefaßt. Ausführlichere Zusammenfassungen findet man am Ende der jeweiligen Kapitel.

Teil E: Anhang

In **Anhang 10** werden die in Kapitel 4 mittels Anpassung an Reflexions- und Transmissionsmessungen ermittelten optischen Konstanten exemplarisch mit spektralellipsometrischen Messungen verglichen. Außerdem werden alle in Kapitel 4 gemessenen optischen Konstanten parametrisiert, so daß sie der Leser für eigene Berechnungen optischer Schichtsysteme leicht verwenden kann.

Die in Kapitel 8 zum Gettern von Fremdatomen verwendete Al-Schicht dient meistens gleichzeitig als Ohmscher Rückkontakt für Si-Solarzellen, zumal bei hohen Temperaturen ein vorteilhaftes Al-Back-Surface-Field (Al-BSF) unter dem Kontakt gebildet wird. In **Anhang 11** werden ideale Al-BSFs mit Hilfe des Al-Si-Phasendiagramms berechnet und die Auswirkungen auf die Kennwerte von Si-Solarzellen numerisch simuliert. Daraus werden unter Berücksichtigung der Resultate der Getterexperimente Rückschlüsse auf den optimalen Temperaturverlauf für effizientes Al-Gettern bei gleichzeitiger Bildung von Al-BSFs gezogen.

Ein Maß für die Wirksamkeit eines Getterprozesses ist die Gettereffizienz. Sie wird in **Anhang 12** sowohl aus den nach dem Gettern gemessenen Volumenlebensdauern als auch aus dem Segregationskoeffizienten analytisch berechnet. Auf diese Weise wird die in Kapitel 8 gemessene Abhängigkeit der Volumenlebens-

dauer von der Temperatur beim Al-Gettern auf die Temperaturabhängigkeit des Segregationskoeffizienten zurückgeführt. Ferner wird gezeigt, daß bei konstanter Getterzeit für eine bestimmte Fremdatomspezies eine optimale Gettertemperatur existiert. Diese kann zur Identifikation der lebensdauerbegrenzenden Fremdatomspezies in einem unbekanntem Si-Material dienen.

In **Anhang 13** wird ein theoretisches Modell für den Segregationskoeffizienten aufgestellt. Dabei ergibt sich ein vollständiges physikalisches Bild des Segregationsgettereffekts. Mit den abgeleiteten Zusammenhängen ist es möglich, die Gettereffizienz eines Prozesses aus Materialparametern wie z. B. Bindungsenergien zu berechnen.

Referenzen zu Kapitel 1

- 1.1 A. E. Becquerel, *On electron effects under the influence of solar radiation*, Comptes Rendues **9** (1839) 561.
- 1.2 W. G. Adams and R. E. Day, *The action of light on selenium*, Proc. R. Soc. A **25** (1877) 113.
- 1.3 B. Lange, *New photovoltaic cell*, Z. Phys. **31** (1930) 139.
- 1.4 W. Schottky, *Cuprous oxide photoelectric cells*, Z. Phys. **31** (1930) 913.
- 1.5 L. O. Grondahl, *The copper-cuprous oxide rectifier and photoelectric cell*, Rev. Mod. Phys. **5** (1933) 141.
- 1.6 P. Rappaport, *The electron voltaic effect in p-n junctions induced by beta-particle bombardment*, Phys. Rev. **93** (1954) 246.
- 1.7 D. M. Chapin, C. S. Fuller and G. L. Pearson, *A new silicon photocell for converting solar radiation into electrical power*, J. Appl. Phys. **25** (1954) 676.
- 1.8 D. C. Reynolds, G. Leies, L. L. Antes and R. E. Marburger, *Photovoltaic effect in cadmium sulfide*, Phys. Rev. **96** (1954) 533.
- 1.9 R. G. Little and M. J. Nowlan, *Crystalline silicon photovoltaics: The hurdle for thin films*, Progress in Photovoltaics **5** (1997) 309.
- 1.10 S. Narayanan and J. Wohlgemuth, *Cost benefit analysis of high-efficiency cast polycrystalline silicon solar cell sequences*, Progress in Photovoltaics **2** (1994) 121.
- 1.11 H. J. Möller, *Semiconductors for Solar Cells* (Artech House, London 1993).

2

Grundlagen

2.1	Übersicht.....	7
2.2	Herstellung von kristallinem Silizium	8
	2.2.1 Herstellung von Roh-Silizium	8
	2.2.2 Herstellung von mono- und multikristallinem Silizium	9
2.3	Physikalische Eigenschaften von kristallinem Silizium.....	13
	2.3.1 Kristallstruktur und Bänderschema	13
	2.3.2 Rekombination von Überschußladungsträgern	18
	2.3.3 Gitterfehler in multikristallinem Silizium.....	33
2.4	Funktionsweise von <i>pn</i> -Si-Solarzellen.....	43
2.5	Referenzen zu Kapitel 2.....	48

2.1 Übersicht

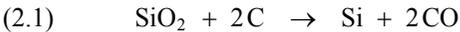
Die Halbleitereigenschaften von Si werden durch dessen Kristallstruktur und insbesondere von geringen Kristallgitterfehlerkonzentrationen bestimmt. In diesem Kapitel wird beschrieben, welche Kristallgitterfehler aufgrund verschiedener Herstellungsverfahren in dem in der vorliegenden Arbeit untersuchten multikristallinen und dem zu Vergleichszwecken verwendeten monokristallinen Si zu erwarten sind und welche Auswirkungen sie auf die für Solarzellen wichtige freie Ladungsträgerkonzentration im Dunkeln, Überschußladungsträgerkonzentration unter Beleuchtung und Ladungsträgerbeweglichkeit haben. In diesem Zusammenhang wird auch kurz auf das Funktionsprinzip von *pn*-Solarzellen eingegangen. Den Leser erwartet ein kompakter Überblick über die aus der Literatur bekannten Sachverhalte,

die die Grundlage für das Verständnis der Untersuchungen in den folgenden Kapiteln darstellen.

2.2 Herstellung von kristallinem Silizium

2.2.1 Herstellung von Roh-Silizium

Roh-Silizium wird meistens durch Reduktion von Quarz (SiO_2) mittels Schmelzflußelektrolyse gewonnen [2.1]. Dabei wird ein Gemisch aus Quarz- und Kohlenstoffpulver in einem Graphittiegel bei 1800°C geschmolzen. Ein Lichtbogen zwischen zwei Graphitelektroden liefert die erforderliche Energie. Gemäß der Reaktion



entsteht flüssiges Si, das am Tiegelboden kontinuierlich abgelassen wird. Dieses sogenannte **metallurgische Silizium** enthält noch ca. 2 % Fremdatome und muß für Halbleiteranwendungen weiter gereinigt werden. Abhängig vom geforderten Reinheitsgrad kommen verschiedene Verfahren zur Anwendung. Mit einer maximalen Fremdatomkonzentration von weniger als 10^{-10} % liefert das **Silan-Verfahren** [2.2 Seite 137] die besten Ergebnisse. Dabei wird metallurgisches Si mit Chlorwasserstoff bei erhöhter Temperatur zur Reaktion gebracht. Es bilden sich Trichlorsilan und Wasserstoff:



Trichlorsilan ist bei Raumtemperatur flüssig und kann leicht vom gasförmigen Wasserstoff getrennt werden. Andere, ebenfalls entstehende Silizium-Chlor-Verbindungen und vor allem chlorierte Fremdatome werden in mehrstufigen Destillationen bis zur erforderlichen Reinheit vom Trichlorsilan getrennt. Das Trichlorsilan wird anschließend mit Wasserstoff an einem elektrisch auf ca. 1350°C geheizten dünnen Siliziumstab zur Reaktion gebracht, an dem sich hochreines, sogenanntes **polykristallines Silizium**, abscheidet:



Die derzeit bis zu 30 cm dicken und 2 m langen polykristallinen Si-Stäbe werden vorwiegend für die Mikroelektronik hergestellt. In der terrestrischen Photovoltaik finden sie aus Kostengründen keine Verwendung [2.3 Seite 69]. Bei der Weiterverarbeitung der Stäbe zu Einkristallen fallen allerdings große Mengen verunreinigter Endstücke als Abfallprodukt an, die die Mikroelektronik preiswert an die Photovoltaikindustrie verkauft.

Alternativ zum Silan-Verfahren kann metallurgisches Si auch durch Säuren ausgelaugt oder durch besondere Flüssigkeiten gereinigt werden, die sich mit dem geschmolzenen Si nicht vermischen [2.3 Seite 69, 2.4 Seite 234]. Diese Verfahren wurden speziell für die Photovoltaikindustrie entwickelt und sind deutlich günstiger als das Silan-Verfahren, liefern aber auch Si mit höheren Fremdatomkonzentrationen.

2.2.2 Herstellung von mono- und multikristallinem Silizium

Aus den polykristallinen Si-Stäben werden in der Mikroelektronik mittels Zonenziehverfahren oder dem preiswerteren Czochralski-Verfahren Einkristalle hergestellt. Man bezeichnet sie als FZ (engl. *f*loating *z*one: Zonenziehen) bzw. CZ Si. In der Photovoltaikindustrie wird nur CZ Si oder das noch preiswertere, blockgegossene mc Si verwendet. Letzteres wird in dieser Arbeit detailliert untersucht, während FZ und CZ Si als Referenzproben dienen. Die drei verschiedenen Herstellungsverfahren werden unten kurz beschrieben.

Vor der Solarzellprozessierung werden die Si-Stäbe und Blöcke mit Innenloch- oder Drahtsägen in ca. 300 µm dicke Wafer zerteilt [2.2 Seite 142]. Es existieren auch neuere Technologien zur Herstellung von Si-Wafern direkt aus der Schmelze [2.2 Seite 146, 2.4 Seite 237]. Dieses sogenannte Folien-Si ist multikristallin und enthält in der Regel sehr hohe Fremdatomkonzentrationen. Es wird in der vorliegenden Arbeit nicht untersucht, viele Ergebnisse sind aber auch auf dieses Material übertragbar.

Zonenziehverfahren

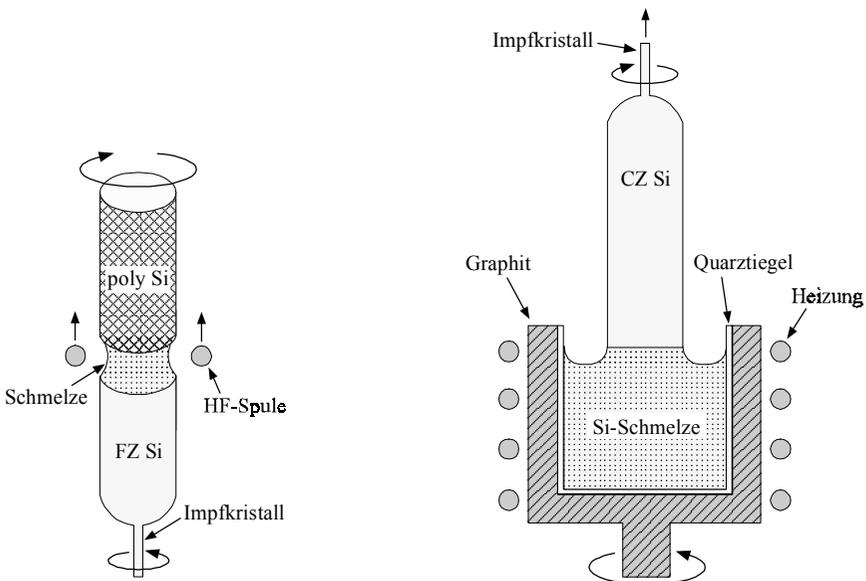
Bild 2.1 links zeigt eine schematische Darstellung des Zonenziehverfahrens [2.3 Seite 61, 2.2 Seite 142, 2.5]. Nach dem Anschmelzen eines monokristallinen Si-Impfkristalls an einen hochreinen polykristallinen Si-Stab wird unter Schutzgas eine schmale Zone aufgeschmolzenen Siliziums vom Impfkristall weg durch den rotierenden Stab gezogen. Dabei erstarrt das Si hinter der flüssigen Zone in der vom Impfkristall vorgegebenen kristallographischen Orientierung als Einkristall. Da die Löslichkeit vieler Fremdstoffe in der Si-Schmelze einige Zehnerpotenzen größer ist als im Si-Kristall, werden sie mit der flüssigen Zone an das Ende des Stabs transportiert.¹ Durch mehrmaliges Ziehen entstehen so die perfektesten und

¹ Die physikalische Ursache für diesen Effekt ist ein großer Segregationskoeffizient. Dieser spielt auch beim Gettern eine wichtige Rolle und wird deswegen ausführlich in Anhang 13 untersucht.

reinsten heute kommerziell erhältlichen Si-Kristalle. Zur Dotierung mit P oder B werden dem Schutzgas die gasförmigen Verbindungen PH_3 oder B_2H_6 zugesetzt.

Czochralski-Verfahren

Beim Czochralski-Verfahren wird ein rotierender Impfkristall unter Schutzgas aus einer Si-Schmelze gezogen, siehe Bild 2.1 rechts [2.6]. Am Impfkristall scheidet sich einkristallines Silizium mit der vorgegebenen kristallographischen Orientierung ab. Da sich die Si-Schmelze in einem Quarztiegel befindet, wird Sauerstoff bis zur Löslichkeitsgrenze in den Si-Kristall eingebaut. In der Mikroelektronik nutzt man die hohe Sauerstoffkonzentration zum internen Gettern (siehe Kapitel 8). In der Photovoltaik ist der Sauerstoff hingegen von Nachteil, weil er die Überschlußladungsträgerrekombination in den Solarzellen erhöht und somit den Wirkungsgrad reduziert. Eine Beschichtung des Quarztiegels z. B. mit Siliziumnitrid hat sich beim Czochralski-Verfahren nicht bewährt, weil die von der Beschichtung abgegebenen Fremdstoffe und Partikel das Kristallwachstum stören. Der Si-Stab wird in diesem Fall häufig multikristallin. Die Dotierung des Si wird mit elementarem Dotierstoff oder, zur genaueren Dosierung, mit hochdotierten Si-Stücken vorgenommen.



Bilder 2.1: Schematische Darstellung des Zonenziehverfahrens (links) und des Czochralski-Verfahrens (rechts).

Blockgußverfahren

Es sind verschiedene Varianten des Blockgußverfahrens bekannt [2.4 Seite 235]. Bei allen erstarrt das geschmolzene Si in einem (rechteckigen) Quarz- oder Graphittiegel. Das Verfahren der Firma Bayer (jetzt Deutsche Solar), Hersteller des in der vorliegenden Arbeit hauptsächlich untersuchten Baysix[®] mc Si, ist schematisch in Bild 2.2 dargestellt [2.7, 2.8]. Die Si-Schmelze befindet sich in einem Quarztiegel und wird in einen mit SiN beschichteten Graphittiegel gegossen. Dort erstarrt sie innerhalb von 40 bis 60 Stunden unter Vakuum. Die Temperaturverteilung im Tiegel wird so gesteuert, daß eine möglichst ebene Schmelze-Festkörper-Grenzfläche von unten nach oben durch den Tiegel wandert. Es bildet sich **kolumnares mc Si**, das sich durch säulenartig nebeneinanderliegende Einkristalle auszeichnet. Diese sogenannten Körner sind zufällig orientiert und durch Korngrenzen voneinander getrennt. Das kolumnare Wachstum hat folgende Vor-

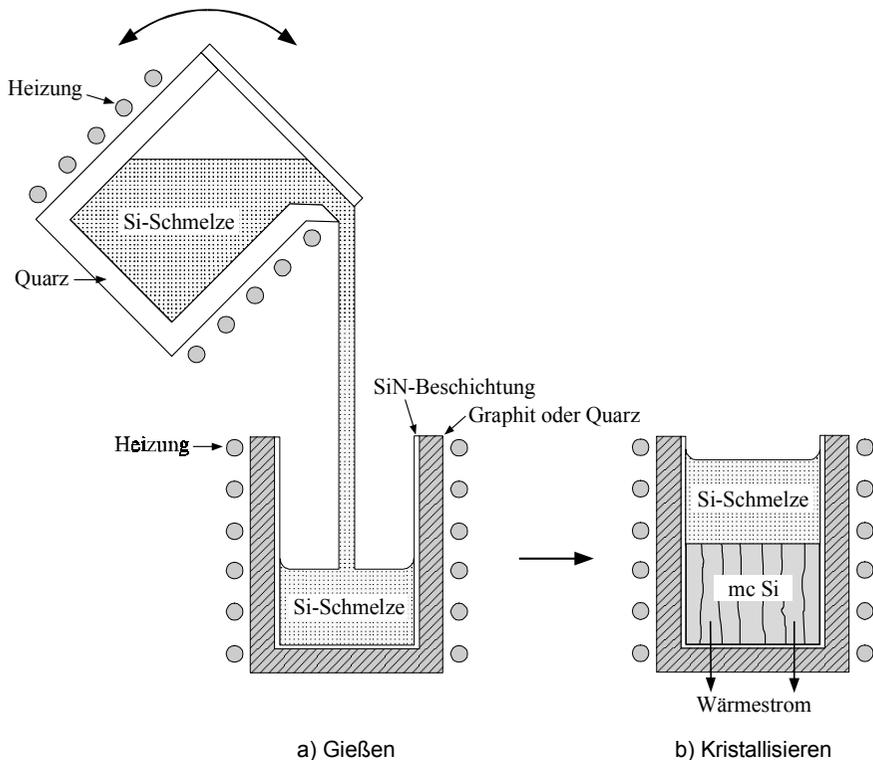


Bild 2.2: Schematische Darstellung des Blockgußverfahrens.

teile:

- a) Beim Erstarren treten nur geringe thermische Spannungen auf. Die Versetzungsdichte ist deswegen relativ klein.
- b) Wie bei der Beschreibung des Zonenziehens bereits erwähnt, lösen sich viele Fremdstoffe in der Si-Schmelze besser als im Si-Kristall. Deswegen werden die mc Si-Blöcke beim Erstarren automatisch gereinigt. Die mit Fremdatomen angereicherte, zuletzt erstarrende obere Randschicht wird nicht verwendet.
- c) Die kolumnaren mc Si-Blöcke werden senkrecht zu den Korngrenzen in Wafer zerteilt, siehe schematische Darstellung in Bild 2.3. Dadurch liegen die Korngrenzen senkrecht zum pn -Übergang der Solarzellen. Wäre das nicht der Fall, müßten Überschußladungsträger über die flächenhaften Korngrenzen hinweg zum pn -Übergang diffundieren, wobei ein Großteil rekombinieren würde.
- d) Für die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Experimente hat das kolumnare mc Si den großen Vorteil, daß benachbarte Wafer fast die gleiche Mikrostruktur besitzen. Aus diesem Grund sind Messungen an benachbarten Wafern direkt vergleichbar. Als Erfahrungswert gilt, daß bei einer Waferdicke von $300\ \mu\text{m}$ etwa 6 benachbarte Wafer die gleichen Materialeigenschaften besitzen.

Wegen nicht völlig vermeidbarer thermischer Spannungen an den Tiegelwänden und wegen der Diffusion von Fremtteilchen aus der Tiegelwand während des

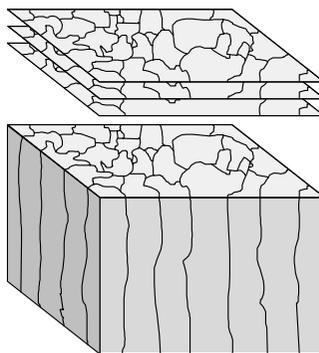


Bild 2.3: Schematische Darstellung eines kolumnaren mc Si-Blocks und der daraus gesägten, benachbarten mc Si-Wafer. In der Praxis werden Blöcke mit typischen Abmessungen von $55 \times 55 \times 100\ \text{cm}^{-3}$ gegossen. Diese werden zunächst in kleinere Blöcke und schließlich in Wafer der Größe $10 \times 10 \times 0,03\ \text{cm}^{-3}$ zerteilt.

langsamen Abkühlprozesses weisen alle Bereiche des mc Si-Blocks mit direktem Kontakt zur Tiegelwand eine erhöhte Konzentration von Rekombinationszentren auf. Diese Randbereiche werden nicht verwendet und müssen vor der Solarzellerstellung abgesägt werden. Ein einfaches Verfahren zur genauen Bestimmung der Breite der schlechten Randbereiche wird in Kapitel 7 vorgestellt.

2.3 Physikalische Eigenschaften von kristallinem Silizium

2.3.1 Kristallstruktur und Bänderschema

Das vierwertige Silizium kristallisiert in der in Bild 2.4 dargestellten Diamantstruktur. Jedes Si-Atom ist kovalent an vier andere, gleichweit entfernte Si-Atome gebunden, die einen Tetraeder bilden. In unterschiedlichen Kristallrichtungen kann der Abstand der Atome verschieden sein, siehe z. B. die in Bild 2.4 eingezeichneten [100]- und [111]-Richtungen. Deswegen sind die Materialeigenschaften kristallrichtungsabhängig (anisotrop). Das wird für Si-Solarzellen bei der Texturierung der Oberfläche mit anisotropen Ätzlösungen ausgenutzt, wobei die optischen Eigenschaften deutlich verbessert werden (siehe Kapitel 3). Auch die elektrischen Eigenschaften sind anisotrop, weil sich die Elektronen abhängig von der Kristallrichtung in unterschiedlichen periodischen elektrostatischen Potentialen bewegen. Eine der wichtigsten Konsequenzen ist, daß die erlaubten Energien der Elektronen von deren Bewegungsrichtung abhängen. Bild 2.5 zeigt die quantenmechanisch berechnete Einelektronenenergie E bei 25°C als Funktion des Betrags des Wellen-

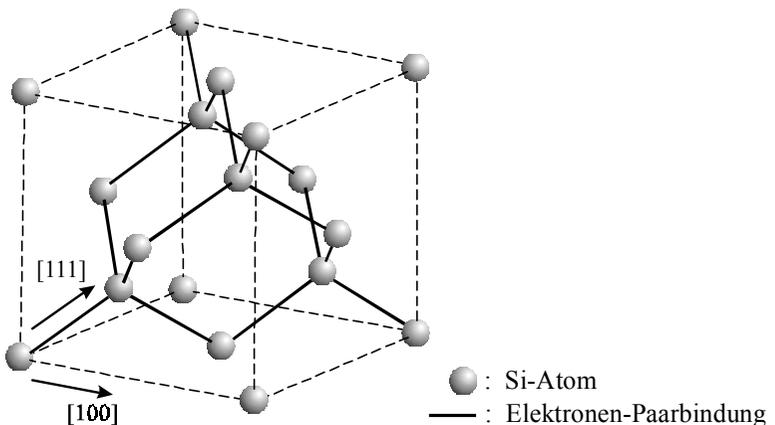


Bild 2.4: Einheitszelle des Diamantgitters [2.9 Seite 8].

zahlvektors \vec{k}_c eines Elektrons in [100]- und [111]-Richtung [2.10]. Es ist nur die niedrigste $E(\vec{k}_c)$ -Kurve oberhalb und die höchste $E(\vec{k}_c)$ -Kurve unterhalb der verbotenen Energielücke dargestellt. Alle $E(\vec{k}_c)$ -Kurven direkt oberhalb der verbotenen Energielücke bezeichnet man als **Leitungsband**, alle $E(\vec{k}_c)$ -Kurven direkt unterhalb der verbotenen Energielücke als **Valenzband**. Das Valenzband ist bei 25°C fast vollständig mit Elektronen besetzt, das Leitungsband ist fast vollständig unbesetzt. Aus Bild 2.5 kann man ablesen, daß das Maximum des Valenzbandes, die sogenannte **Valenzbandkante** (E_v), bei $k_c = 0$ liegt, während das Minimum des Leitungsbandes, die sogenannte **Leitungsbandkante** (E_c ; engl. onduction band), bei $k_c > 0$ in [100]-Richtung zu finden ist. Die Differenz zwischen Leitungs- und Valenzbandkante nennt man **Bandabstand** E_g (engl. gap energy; $E_g = 1,12$ eV für Si bei 25°C [2.9 Seite 15]). Wenn wie bei Si die Valenz- und Leitungsbandkanten nicht bei demselben \vec{k}_c zu finden sind, spricht man von einem **indirekten Halbleiter**. Im Hinblick auf Solarzellen haben diese den Nachteil, daß die Absorptionskonstante für Licht mit einer Energie nahe des Bandabstandes relativ klein ist. Der Grund ist, daß bei der Generation eines Elektron-Loch-Paares durch Absorption eines Photons (sogenannte Photogeneration) die folgenden beiden Erhaltungssätze für Quasiimpuls und Energie gleichzeitig erfüllt sein müssen [2.11 Seite 363]:

$$(2.4) \quad \hbar \vec{k}_{\text{Photon}} = \hbar \vec{k}_{e,c} - \hbar \vec{k}_{e,v} \pm \hbar \vec{k}_{\text{Phonon}} \quad \text{und}$$

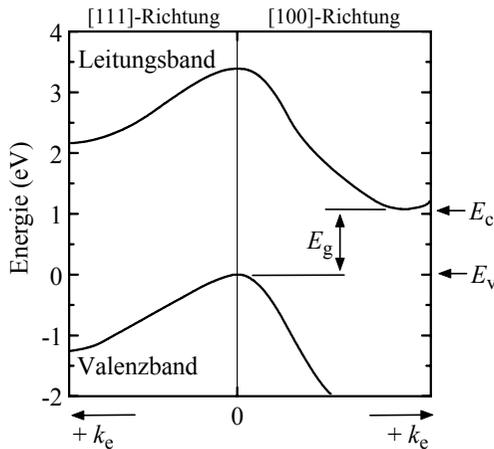


Bild 2.5: Berechnetes Bänderschema von Si bei 25°C [2.10]. Die Kurven zeigen die Energie eines Elektrons im Si-Kristall als Funktion des Wellenzahlvektors des Elektrons.

$$(2.5) \quad \hbar\omega = E_{e,c} - E_{e,v} \pm E_{\text{Phonon}} .$$

Hier sind

$\hbar\vec{k}$: Quasiimpuls

\vec{k}_{Photon} : Wellenzahlvektor des absorbierten Photons

$\vec{k}_{e,v}$: Wellenzahlvektor des Elektrons im Valenzband

$\vec{k}_{e,c}$: Wellenzahlvektor des Elektrons im Leitungsband

\vec{k}_{Phonon} : Wellenzahlvektor des absorbierten (+) oder emittierten (–) Phonons

$\hbar\omega$: Energie des absorbierten Photons (ω : Winkelfrequenz; $\hbar = h/2\pi$,
 h : Plancksche Konstante)

$E_{e,v}$: Energie des Elektrons im Valenzband

$E_{e,c}$: Energie des Elektrons im Leitungsband

E_{Phonon} : Energie des absorbierten (+) oder emittierten (–) Phonons

Weil ein Photon zwar eine relativ große Energie, aber nur einen kleinen Quasiimpuls besitzt, muß bei der Absorption eines Photons mit einer Energie nahe des Bandabstandes zur Impulserhaltung mindestens ein Phonon absorbiert oder emittiert werden [2.2 Seite 44]. Letzteres hat einen großen Quasiimpuls und eine kleine Energie [2.11 Seite 90], so daß sich die im Bänderschema 2.6 schematisch durch Pfeile angedeuteten Größenverhältnisse ergeben.

Übergänge von Elektronen aus dem Valenzband ins Leitungsband mit Phononenbeteiligung nennt man **indirekte Übergänge**. Demgegenüber bezeichnet man Übergänge ohne Phononenbeteiligung als **direkte Übergänge**. Diese sind bei kristallinem Si nur möglich, wenn die Energie der Photonen viel größer ist als der Bandabstand ($> 3,3$ eV für Si bei 25°C). Da bei direkten Übergängen mindestens ein (Quasi-) Teilchen weniger beteiligt ist, ist die Übergangswahrscheinlichkeit wesentlich größer als bei indirekten Übergängen. Das spiegelt sich in dem in Bild 2.7 dargestellten gemessenen spektralen Verlauf des Absorptionskoeffizienten α von Si wieder. In der Nähe der Bandkante bei einer Wellenlänge $\lambda = 1,1 \mu\text{m}$ ist α erwartungsgemäß klein. Mit abnehmender Wellenlänge (also zunehmender Photonenenergie) steigt α stark an, bis für $\lambda < 380 \text{ nm}$ (d. h. $\hbar\omega > 3,3$ eV) direkte Übergänge auftreten und α sehr große Werte annimmt. Die im spektralen Verlauf von $\alpha(\lambda)$ erkennbaren Strukturen ergeben sich aus den Zustandsdichten der Bänder und den verschiedenen Absorptionsprozessen (z. B. Multiphononenprozesse oder

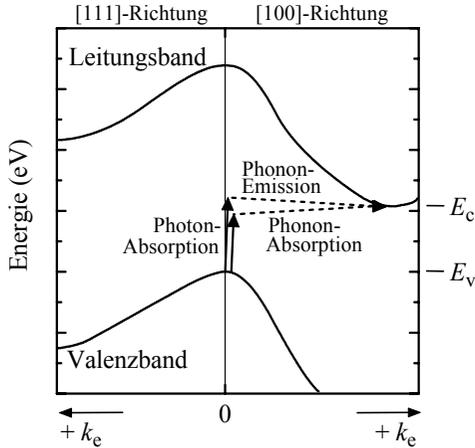


Bild 2.6: Anregung eines Elektrons vom Valenzband in das Leitungsband durch Absorption eines Photons mit der Energie $\hbar\omega \approx E_g$ bei gleichzeitiger Emission oder Absorption eines Phonons. Im Valenzband bleibt ein Loch zurück. Die Pfeile deuten Energie und Quasiimpuls von Photon und Phonon an. In Wirklichkeit sind der Quasiimpuls des Photons und die Energie des Phonons noch kleiner als hier dargestellt.

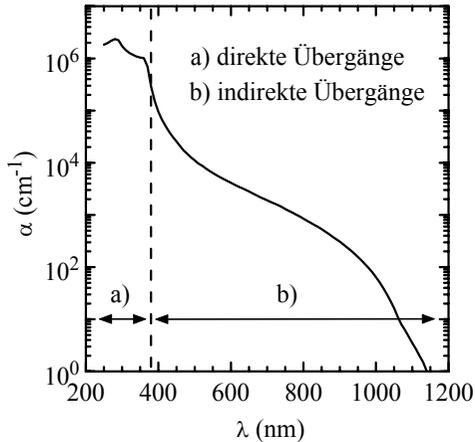


Bild 2.7: Gemessener Absorptionskoeffizient von kristallinem Si bei 25°C als Funktion der Wellenlänge des Lichts [2.12 Seite 333].

Bildung von Exzitonen). Eine ausführliche Diskussion findet man in [2.12 Seite 32]. $\alpha(\lambda)$ wird in Kapitel 4 zur Berechnung optimaler Antireflexschichten für Si-Solarzellen verwendet.

Im thermischen Gleichgewicht bei Temperaturen größer als 0 K existieren thermisch generierte Elektronen im Leitungsband und thermisch generierte Löcher im Valenzband. Genau wie lichtgenerierte Ladungsträger befinden sie sich aus energetischen Gründen in der Nähe der Bandkanten. Dies ist im Bänderschema Bild 2.8 durch einen unterschiedlichen Schwärzungsgrad angedeutet. Je größer der Schwärzungsgrad, desto größer ist die Besetzungswahrscheinlichkeit der Energieniveaus mit Elektronen (der Schwärzungsgrad ist nicht proportional zur Wahrscheinlichkeit). Die Abbildung zeigt den *räumlichen* Verlauf der Bandkanten im Bauelement und darf nicht mit dem Bänderschema als Funktion des Wellenzahlvektors (Bilder 2.5 und 2.7) verwechselt werden. Die Ladungsträger an den Bandkanten sind für Halbleiterbauelemente äußerst wichtig, weil nur sie kinetische Energie aufnehmen können. Man nennt sie **freie Ladungsträger**.

Wegen der anisotropen Eigenschaften von Si-Kristallen müßten die aus ihnen hergestellten Bauelemente streng genommen kristallrichtungsabhängig untersucht werden. Für multikristalline Si-Solarzellen mit ihren zahlreichen zufällig orientierten Körnern wäre der dafür nötige experimentelle Aufwand jedoch außerordentlich groß und stünde in keinem Verhältnis zum Nutzen. In der vorliegenden Arbeit werden deswegen – abgesehen von den Texturen in Kapitel 3 – die optischen und elektrischen Eigenschaften kristallrichtungsunabhängig (isotrop) diskutiert. Auch für monokristalline Solarzellen und andere Bauelemente ist das durchaus üblich.

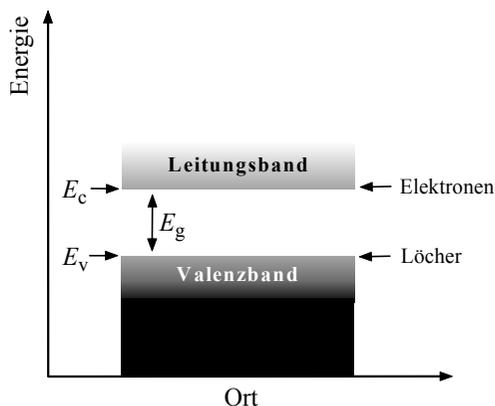


Bild 2.8: Bänderschema von kristallinem Si als Funktion des Ortes. Je größer der Schwärzungsgrad, desto größer ist die Besetzungswahrscheinlichkeit der Energieniveaus mit Elektronen (schematisch; Temperatur > 0 K).

Z. B. werden numerische Bauelementesimulationen in der Regel mit isotropen Näherungen durchgeführt.

2.3.2 Rekombination von Überschußladungsträgern

Überschußladungsträger sind freie Elektronen und Löcher im Leitungs- bzw. Valenzband abzüglich der im thermischen Gleichgewicht bereits vorhandenen freien Ladungsträger. Sie können durch Licht mit einer Energie größer als der Bandabstand (siehe vorangegangenen Abschnitt), Beschuß mit hochenergetischen Teilchen oder Injektion von Minoritätsladungsträgern über einen in Vorwärtsrichtung gepolten pn -Übergang generiert werden. Bei konstanten äußeren Bedingungen nimmt die Überschußladungsträgerkonzentration nicht beliebig zu, sondern nach kurzer Zeit stellt sich ein stationäres Gleichgewicht zwischen Generation und Rekombination ein. Als Rekombination bezeichnet man einen Prozeß, bei dem ein Elektron unter Energieabgabe vom Leitungsband in ein Loch im Valenzband fällt. Es gibt drei verschiedene Rekombinationsmechanismen:

- a) Rekombination über Störniveaus,
- b) strahlende Rekombination,
- c) Auger-Rekombination.

Sie werden in den folgenden Abschnitten genauer beschrieben. Der Wirkungsgrad von mc Si-Solarzellen wird meistens durch die Rekombination über Störniveaus begrenzt.

Rekombination über Störniveaus

Gitterfehler stören die periodische Struktur des Kristallgitters und erzeugen zusätzliche erlaubte Energieniveaus im Bänderschema, die an den Gitterfehlern lokalisiert sind. Wenn die erlaubten Energieniveaus in der sonst verbotenen Bandlücke liegen, nennt man sie **Störniveaus** und die Gitterfehler **Störstellen**. Jedes Störniveau E_t (engl. trap: Falle für Ladungsträger) tauscht auf 4 verschiedene Arten Elektronen und Löcher mit dem Leitungs- und Valenzband aus (Bild 2.9):

Prozeß ①: Einfang eines Elektrons (\ominus) aus dem Leitungsband. Die freiwerdende Energie wird als Phonon emittiert.

Prozeß ②: Emission eines Elektrons vom Störniveau zurück in das Leitungsband durch thermische Anregung.

Prozeß ③: Einfang eines Lochs (\oplus) aus dem Valenzband (bzw. äquivalent: Emission eines Elektrons vom Störniveau in das Valenzband). Die freiwer-

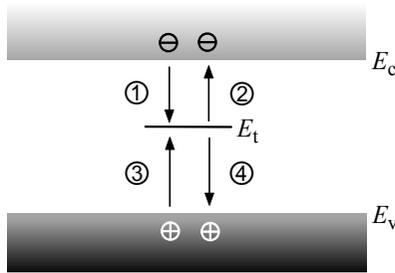


Bild 2.9: Schematische Darstellung der Rekombination über ein Störniveau.

dende Energie wird als Phonon emittiert.

Prozeß ④: Emission eines Lochs vom Störniveau zurück in das Valenzband durch thermische Anregung.

Das Resultat der vier Prozesse ist die Rekombination eines Elektrons aus dem Leitungsband mit einem Loch im Valenzband. Die Nettorekombinationsrate ergibt sich aus der Summe der Raten der einzelnen Prozesse. Um sie zu berechnen, werden folgende Annahmen gemacht, die zusammen mit dem statistischen Ansatz der Einfangquerschnitte (siehe unten) zur **Shockley-Read-Hall-Theorie** der Rekombination über Störniveaus führen [2.13, 2.14, 2.15, 2.16]:

- a) Die Konzentration der Störstellen ist so klein, daß keine Übergänge zwischen den einzelnen, lokalisierten Störniveaus stattfinden.
- b) E_t ist nicht vom Ladungszustand der Störstelle abhängig.
- c) Die Zeitdauer der Emissions- und Einfangprozesse ① bis ④ ist klein gegen die Zeit, die im Mittel zwischen diesen Prozessen vergeht.

Die Rate aller Prozesse ① (Störstellen mit dem Energieniveau E_t fangen Elektronen aus dem Leitungsband ein) ist proportional zur Konzentration der unbesetzten Störstellen und der Elektronen im Leitungsband:

$$(2.6) \quad R_{cn} = \sigma_n v_{n,th} N_t (1 - f(E_t)) n .$$

Hier sind

R_{cn} : Einfangrate (engl. capture rate; Zahl der Elektronen pro Zeiteinheit und Volumen)

σ_n : Einfangquerschnitt der Störstellen für Elektronen im Leitungsband (Flä-

che)

$v_{n,th}$: thermische Geschwindigkeit der Elektronen im Leitungsband (2×10^7 cm/s bei 25°C [2.17 Seite 14])

N_t : Konzentration der Störstellen mit dem Energieniveau E_t (Zahl pro Volumen)

n : Konzentration der Elektronen im Leitungsband (Zahl pro Volumen)

$f(E_t)$: Wahrscheinlichkeit, daß das Störniveau E_t mit einem Elektron besetzt ist

$1 - f(E_t)$: Wahrscheinlichkeit, daß das Störniveau E_t *nicht* mit einem Elektron besetzt ist

Die Rate aller Prozesse ② (Elektronenemission vom Störniveau E_t in das Leitungsband) ist proportional zur Konzentration der mit Elektronen besetzten Störstellen:

$$(2.7) \quad R_{en} = C_{en} N_t f(E_t) .$$

C_{en} ist eine Proportionalitätskonstante, die sich aus der Betrachtung des Grenzfalls verschwindender Überschußladungsträgerkonzentration (d. h. thermisches Gleichgewicht) ergibt. In diesem Fall sind die Raten der Prozesse ① und ② gleich:

$$(2.8) \quad R_{en} = R_{cn} .$$

Auflösen nach C_{en} liefert

$$(2.9) \quad C_{en} = \sigma_n v_{n,th} \frac{1 - f(E_t)}{f(E_t)} n .$$

$f(E_t)$ ist hier gleich der Fermi-Verteilung [2.9 Seite 24]

$$(2.10) \quad f_F(E_t) = \frac{1}{g \exp\left(\frac{E_t - E_{F0}}{kT}\right) + 1} .$$

E_{F0} ist das Fermi-Niveau im thermischen Gleichgewicht, g der Degenerationsfaktor ($g = 4$ für Akzeptoren, $g = 0,5$ für Donatoren [2.9 Seite 24]), k die Boltzmann-Konstante und T die absolute Temperatur. Einsetzen in Gl. (2.9) ergibt

$$(2.11) \quad C_{en} = g \sigma_n v_{n,th} \exp\left(\frac{E_t - E_{F0}}{kT}\right) n .$$

Für nicht zu hohe Dotierkonzentrationen ist die Konzentration der freien Elektro-

nen im thermischen Gleichgewicht [2.9 Seite 17]

$$(2.12) \quad n = N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_{F0}}{kT}\right) \equiv n_0 .$$

N_c steht für die effektive Zustandsdichte im Leitungsband. Einsetzen in Gl. (2.11) ergibt

$$(2.13) \quad C_{en} = \sigma_n v_{n.th} n_1$$

mit

$$(2.14) \quad n_1 = g N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_t}{kT}\right) = g n_i \exp\left(\frac{E_t - E_{Fi}}{kT}\right) .$$

n_i ist die intrinsische Ladungsträgerdichte

$$(2.15) \quad n_i = N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_{Fi}}{kT}\right)$$

(= $1,0 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ bei 25°C [2.18]) und E_{Fi} ist das intrinsische Fermi-Niveau (= $E_v + 0,56 \text{ eV}$ bei 25°C [2.19]). Einsetzen von Gl. (2.13) in Gl. (2.7) liefert schließlich die Emissionsrate

$$(2.16) \quad R_{en} = \sigma_n v_{n.th} n_1 N_t f(E_t) .$$

Falls die Konzentration der Überschusselektronen Δn größer als Null ist – also z. B. unter Beleuchtung – gilt für die Gesamtkonzentration der freien Elektronen

$$(2.17) \quad n = n_0 + \Delta n .$$

Im Gegensatz zum thermischen Gleichgewicht ist in diesem Fall die Nettorate R_n , mit der Elektronen aus dem Leitungsband eingefangen werden, von Null verschieden. Aus den Gln. (2.6) und (2.16) folgt

$$(2.18) \quad R_n = R_{cn} - R_{en} = \sigma_n v_{n.th} N_t [n(1 - f(E_t)) - n_1 f(E_t)] .$$

Völlig analog liefern die Prozesse ③ und ④ die Nettorate R_p , mit der Löcher vom Valenzband eingefangen werden:

$$(2.19) \quad R_p = \sigma_p v_{p.th} N_t [p f(E_t) - p_1 (1 - f(E_t))] ,$$

wobei

$$(2.20) \quad p = p_0 + \Delta p$$

und

$$(2.21) \quad p_1 = \frac{1}{g} N_v \exp\left(-\frac{E_t - E_v}{kT}\right) = \frac{1}{g} n_i \exp\left(\frac{E_{Fi} - E_t}{kT}\right) .$$

Hier sind

p : Löcherkonzentration im Valenzband (Zahl pro Volumen)

p_0 : Löcherkonzentration im Valenzband im thermischen Gleichgewicht (Zahl pro Volumen)

Δp : Überschußlöcherkonzentration (Zahl pro Volumen)

σ_p : Löchereinfangquerschnitt (Fläche)

$v_{p,th}$: thermische Geschwindigkeit der Löcher im Valenzband ($1,6 \times 10^7$ cm/s bei 25°C [2.17])

N_v : effektive Zustandsdichte im Valenzband

Im stationären Gleichgewicht ist die Löchereinfangrate gleich der Elektroneneinfangrate

$$(2.22) \quad R_n = R_p .$$

Auflösen nach $f(E_t)$ liefert die Besetzungswahrscheinlichkeit des Störniveaus E_t für beliebige Injektionsdichten

$$(2.23) \quad f(E_t) = \frac{n\sigma_n v_{n,th} + p_1\sigma_p v_{p,th}}{(n + n_1)\sigma_n v_{n,th} + (p + p_1)\sigma_p v_{p,th}} .$$

Einsetzen in Gl. (2.18) oder (2.19) liefert

$$(2.24) \quad R_n = R_p = \boxed{\frac{\sigma_n \sigma_p v_{n,th} v_{p,th} (np - n_i^2) N_t}{(n + n_1)\sigma_n v_{n,th} + (p + p_1)\sigma_p v_{p,th}}} \equiv R_{SRH} .$$

R_{SRH} wird als Shockley-Read-Hall-Rekombinationsrate bezeichnet. Aus der allgemeinen Definition der Überschußladungsträgerlebensdauer

$$(2.25) \quad \tau = \frac{\Delta n}{R}$$

und $R = R_{SRH}$ folgt die Shockley-Read-Hall-Lebensdauer τ_{SRH} . Diese ist umgekehrt

proportional zur Konzentration der Störniveaus, was in Kapitel 8 zur Messung der Konzentration lichtinduzierter Rekombinationszentren verwendet wird. In Niedrig- und Hochinjektion läßt sich τ_{SRH} folgendermaßen vereinfachen:

- a) In Niedriginjektion im p -dotierten Halbleiter ist $p_0 \gg n_0$, Δn , Δp . Handelt es sich um eine **tiefe Störstelle** (d. h. E_t liegt in der Nähe der Mitte der Bandlücke, so daß $E_c - E_t \gg kT$ und $E_t - E_v \gg kT$) und ist die Dotierung nicht zu klein, dann gilt $p_0 \gg n_1$, p_1 . In diesem Fall folgt aus den Gln. (2.17), (2.20), (2.24) und (2.25)

$$(2.26) \quad \tau_{\text{SRH}} \approx \frac{1}{\sigma_n v_{n,\text{th}} N_t} \equiv \tau_{p0} .$$

Analog erhält man für eine tiefe Störstelle im n -dotierten Halbleiter in Niedriginjektion

$$(2.27) \quad \tau_{\text{SRH}} \approx \frac{1}{\sigma_p v_{p,\text{th}} N_t} \equiv \tau_{n0} .$$

τ_{n0} und τ_{p0} nennt man **Minoritätsladungsträgerlebensdauern**, weil nur die Einfangquerschnitte und thermischen Geschwindigkeiten der Minoritätsladungsträger eingehen. τ_{n0} und τ_{p0} sind unabhängig von der Dotierkonzentration und vom Injektionsniveau.

Für beliebige Werte von E_t (also auch für **flache Störstellen**, d. h. E_t liegt in der Nähe der Bandkanten) gilt in Niedriginjektion

$$(2.28) \quad \tau \approx \frac{n_1}{p_0} \tau_{p0} + \left(1 + \frac{p_1}{p_0}\right) \tau_{n0} \quad \text{für } p\text{-dotierte Halbleiter ,}$$

$$(2.29) \quad \tau \approx \left(1 + \frac{n_1}{n_0}\right) \tau_{p0} + \frac{p_1}{n_0} \tau_{n0} \quad \text{für } n\text{-dotierte Halbleiter .}$$

Diese Werte hängen von E_t und der Dotierkonzentration, aber nicht vom Injektionsniveau ab.

- b) In Hochinjektion ist $\Delta n \approx \Delta p \gg n_0$, p_0 , n_1 , p_1 . Damit folgt aus den Gln. (2.24) und (2.25) unter Berücksichtigung der Gln. (2.26) und (2.27)

$$(2.30) \quad \tau_{\text{SRH}} = \tau_{p0} + \tau_{n0} .$$

In Hochinjektion ist die Shockley-Read-Hall-Lebensdauer unabhängig vom Injektionsniveau, E_t und der Dotierkonzentration.

Um den Verlauf von τ_{SRH} als Funktion des Injektionsniveaus, der Dotierkonzentration und des Störniveaus beispielhaft zu verdeutlichen, werden folgende Annahmen gemacht:

- a) Störstellenkonzentration $N_t = 1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$
- b) identische Einfangquerschnitte $\sigma_n = \sigma_p = 1 \times 10^{-15} \text{ cm}^{-2}$
- c) $\Delta n \approx \Delta p$, d. h. $\Delta n, \Delta p \gg N_t$
- d) $T = 25^\circ\text{C}$
- e) g wird entsprechend der in der Literatur üblichen Näherung gleich Eins gesetzt.

n_0 und p_0 ergeben sich aus der Dotierkonzentration N_{dop} wie in [2.9 Seite 27] beschrieben. Es wird p -dotiertes Si betrachtet.

Bild 2.10 zeigt die berechnete Shockley-Read-Hall-Lebensdauer als Funktion der Injektionsdichte für $N_{\text{dop}} = 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ und drei verschiedenen E_t . Wie oben bereits abgeleitet, ist τ_{SRH} in Hoch- und Niedriginjektion (d. h. $\Delta n > 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$

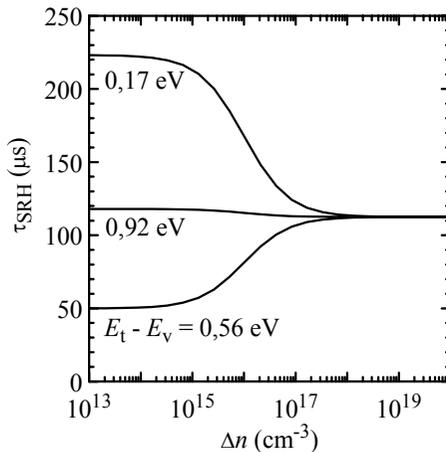


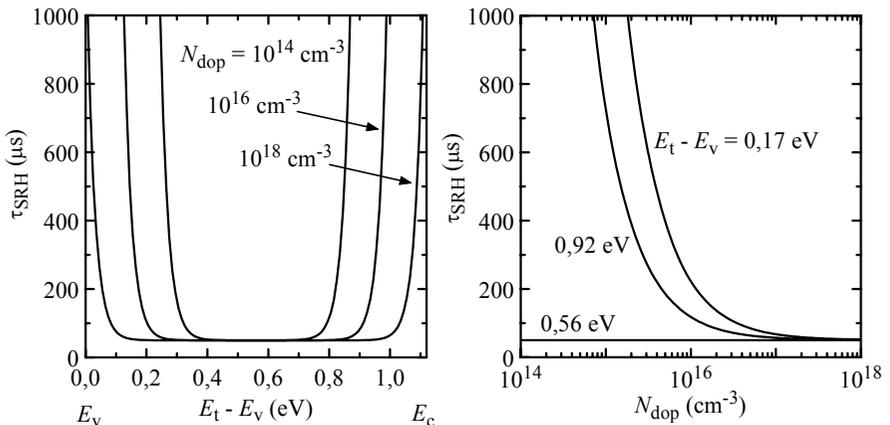
Bild 2.10: Berechnete Shockley-Read-Hall-Lebensdauer als Funktion der Injektionsdichte. $N_t = 1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$, $N_{\text{dop}} = 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $\sigma_n = \sigma_p = 1 \times 10^{-15} \text{ cm}^{-2}$, $g = 1$, $T = 25^\circ\text{C}$.

bzw. $< 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) unabhängig von der Injektionsdichte. In Hochinjektion ist τ_{SRH} außerdem unabhängig von E_t . Die Niedriginjektionslebensdauer ist für tiefe Störstellen (hier $E_t - E_v = 0,56 \text{ eV}$) kleiner und für flache Störstellen (hier $E_t - E_v = 0,92 \text{ eV}$ und $E_t - E_v = 0,17 \text{ eV}$) größer als die Hochinjektionslebensdauer.

In Bild 2.11 links ist die berechnete Niedriginjektionslebensdauer als Funktion des Störniveaus für drei verschiedene Dotierkonzentrationen dargestellt. Aus der Abbildung geht hervor, daß die Lebensdauer an den Bandkanten stark ansteigt, und zwar um so stärker, je kleiner die Dotierkonzentration ist.

Bild 2.11 rechts zeigt die berechnete Niedriginjektionslebensdauer als Funktion der Dotierkonzentration für drei verschiedene Störniveaus. Das Störniveau $E_t - E_v = 0,56 \text{ eV}$ verhält sich im ganzen Bereich wie eine tiefe Störstelle (d. h. τ_{SRH} ist unabhängig von N_{dop}), während sich die Störniveaus $E_t - E_v = 0,17 \text{ eV}$ und $E_t - E_v = 0,92 \text{ eV}$ nur für $N_{\text{dop}} > 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ wie tiefe, und sonst wie flache Störstellen verhalten.

Aus obigen Betrachtungen folgt, daß Störstellen mit tiefen Energieniveaus und großen Einfangquerschnitten gefährliche Rekombinationszentren sind. Die gemessenen Energieniveaus und Einfangquerschnitte einiger Störstellen in Si sind in Tabelle 2.1 auf Seite 33 zusammengefaßt. Außerdem sind in der Tabelle die berech-



Bilder 2.11: Berechnete Niedriginjektions-Shockley-Read-Hall-Lebensdauer als Funktion des Störniveaus (links) und der Dotierkonzentration (rechts). $N_t = 1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$, $\sigma_n = \sigma_p = 1 \times 10^{-15} \text{ cm}^{-2}$, $g = 1$, $T = 25^\circ\text{C}$.

nete Gesamtlebensdauer τ_{ges} in Niedriginjektion für $N_t = 1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ und $N_{\text{dop}} = 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ und die berechnete maximal zulässige Störstellenkonzentration $N_{t,\text{max}}$ für $\tau_{\text{ges}} = 100 \text{ } \mu\text{s}$ aufgeführt. In die Gesamtlebensdauer fließen außer der Shockley-Read-Hall- auch die strahlende und die Auger-Lebensdauer ein. Sie werden in den folgenden beiden Abschnitten ermittelt. Die Diskussion der Werte in Tabelle 2.1 findet man auf Seite 32.

Strahlende Rekombination

Die strahlende Rekombination ist der umgekehrte Prozeß zur Photogeneration. Dabei rekombinieren von der Leitungsbandkante stammende Elektronen spontan mit Löchern an der Valenzbandkante, wobei Photonen mit der Energie E_g emittiert werden. Bei indirekten Halbleitern wie kristallinem Si müssen zur Impulserhaltung gleichzeitig Phononen emittiert oder absorbiert werden. Deswegen ist die Netto-rate R_{rad} der strahlenden Rekombination relativ klein. Sie ist proportional zur Konzentration der freien Elektronen und Löcher und verschwindet im thermischen Gleichgewicht [2.20, 2.21]

$$(2.31) \quad R_{\text{rad}} = B(np - n_i^2) .$$

Der Koeffizient B hat für kristallines Si bei Raumtemperatur den Wert $1 \times 10^{-14} \text{ cm}^3/\text{s}$ [2.22]. Bei niedrigeren Temperaturen kommt es zur verstärkten Bildung von Elektron-Loch-Paaren (Exzitonen) durch Coulomb-Anziehung. Deswegen nimmt B mit sinkender Temperatur zu.

Die strahlende Lebensdauer τ_{rad} ergibt sich aus den Gln. (2.17), (2.20), (2.25), (2.31) und der Ladungsneutralität $\Delta n = \Delta p$:

$$(2.32) \quad \tau_{\text{rad}} = \frac{1}{B(n_0 + p_0 + \Delta n)} .$$

In Niedriginjektion vereinfacht sich dies zu

$$(2.33) \quad \tau_{\text{rad}} \approx \frac{1}{BN_{\text{dop}}}$$

und in Hochinjektion erhält man

$$(2.34) \quad \tau_{\text{rad}} \approx \frac{1}{B\Delta n} .$$

In beiden Fällen ist τ_{rad} umgekehrt proportional zur Konzentration der freien Ladungsträger. Bild 2.12 zeigt das berechnete τ_{rad} als Funktion der Injektionsdichte

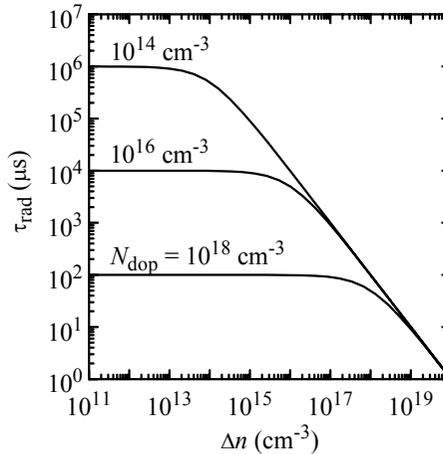


Bild 2.12: Berechnete strahlende Lebensdauer als Funktion der Injektionsdichte für drei verschiedene Dotierkonzentrationen. $T = 25^\circ\text{C}$.

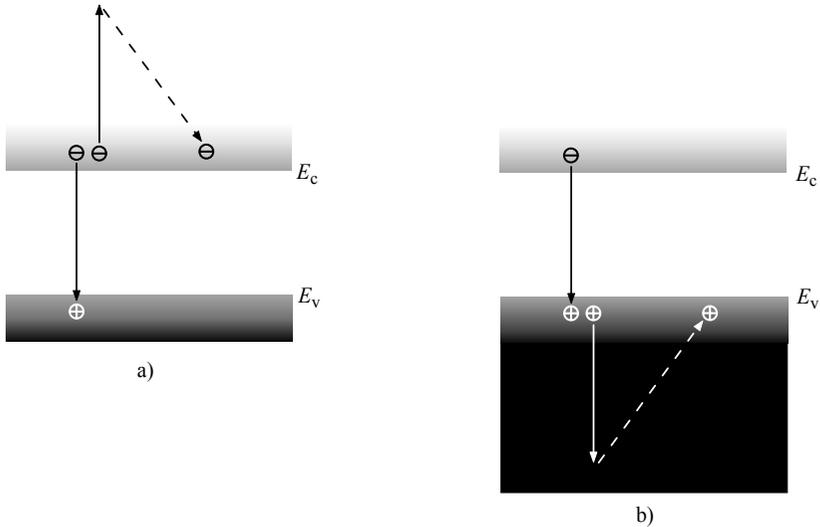
für drei verschiedene Dotierkonzentrationen. Sobald die Injektionsdichte die Dotierkonzentration übersteigt, fällt τ_{rad} mit $1/\Delta n$ ab.

Die strahlende Rekombination zählt zu den sogenannten **intrinsischen Rekombinationsprozessen**. Das sind unvermeidbare Prozesse, die auch in völlig defektfreien Halbleitern ablaufen. Im Gegensatz dazu ist die Rekombination über Störstellen ein **extrinsischer Rekombinationsprozeß**, der nur in defekthaltigen Halbleitern auftritt.

Auger-Rekombination

Ein anderer intrinsischer Rekombinationsprozeß ist die Auger-Rekombination. Wie bei der strahlenden Rekombination fällt ein Elektron von der Leitungsbandkante in ein Loch an der Valenzbandkante. Jedoch wird die freiwerdende Energie nicht als Photon emittiert, sondern an einen anderen freien Ladungsträger abgegeben, siehe schematische Darstellung in Bild 2.13. Je nachdem, ob dieser Ladungsträger ein Elektron oder Loch ist, spricht man vom Elektron-Elektron-Loch- (kurz eeh²-) Prozeß oder Elektron-Loch-Loch- (kurz ehh-) Prozeß. Der jetzt angeregte Ladungsträger überträgt die Zusatzenergie in zahlreichen Stößen an das Kristallgitter und kehrt in den energetischen Ausgangszustand zurück. Die Nettore-

² engl. electron-electron-hole process



Bilder 2.13: Schematische Darstellung der Auger-Rekombination. a) eeh-Prozess. b) ehh-Prozess.

kombinationsraten der eeh- und ehh-Prozesse sind proportional zur Konzentration der beteiligten freien Ladungsträger und verschwinden im thermischen Gleichgewicht:

$$(2.35) \quad R_{\text{eeh}} = C_n (pn^2 - n_i^2 n_0) ,$$

$$(2.36) \quad R_{\text{ehh}} = C_p (np^2 - n_i^2 p_0) .$$

C_n und C_p heißen **Auger-Koeffizienten** der eeh- bzw. ehh-Prozesse. Die gesamte Nettorekombinationsrate R_{Auger} ist gleich der Summe aus R_{eeh} und R_{ehh} :

$$(2.37) \quad R_{\text{Auger}} = C_n (n^2 p - n_i^2 n_0) + C_p (np^2 - n_i^2 p_0) .$$

Mit den Gln. (2.17), (2.20), (2.25) und der Ladungsneutralität $\Delta n = \Delta p$ folgt daraus die Auger-Lebensdauer

$$(2.38) \quad \tau_{\text{Auger}} = \frac{1}{c_1 + c_2 \Delta n + c_3 \Delta n^2}$$

wobei

$$(2.39) \quad \begin{aligned} c_1 &= C_n(n_0^2 + 2n_i^2) + C_p(p_0^2 + 2n_i^2) , \\ c_2 &= C_n(p_0 + 2n_0) + C_p(n_0 + 2p_0) , \\ c_3 &= C_n + C_p . \end{aligned}$$

In Niedriginjektion ist τ_{Auger} injektionsunabhängig:

$$(2.40) \quad \tau_{\text{Auger}} \approx \frac{1}{C_n n_0^2} \quad \text{für } n\text{-dotierte Halbleiter,}$$

$$(2.41) \quad \tau_{\text{Auger}} \approx \frac{1}{C_p p_0^2} \quad \text{für } p\text{-dotierte Halbleiter,}$$

und in Hochinjektion ist τ_{Auger} unabhängig von der Dotierkonzentration:

$$(2.42) \quad \tau_{\text{Auger}} \approx \frac{1}{(C_n + C_p)\Delta n^2} .$$

$C_a = C_n + C_p$ nennt man den **ambipolaren Auger-Koeffizienten**.

In Niedriginjektion findet man für Dotierkonzentrationen $> 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ eine gute Übereinstimmung zwischen dem gemessenen $\tau_{\text{Auger}}(N_{\text{dop}})$ -Verlauf und der von den Gln. (2.40) und (2.41) vorhergesagten umgekehrt-quadratischen Abhängigkeit. Aus Anpassungen an die gemessenen Werte erhält man $C_n = 2,8 \times 10^{-31} \text{ cm}^6/\text{s}$ und $C_p = 9,9 \times 10^{-32} \text{ cm}^6/\text{s}$ bei 25°C [2.23]. Für Dotierkonzentrationen $< 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ weicht der gemessene $\tau_{\text{Auger}}(N_{\text{dop}})$ -Verlauf allerdings von der umgekehrt-quadratischen Abhängigkeit ab. Hier ist τ_{Auger} deutlich kleiner als berechnet. Ähnlich verhält es sich bei Messungen von τ_{Auger} in Hochinjektion: Für $\Delta n > 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ findet man eine gute Übereinstimmung von $\tau_{\text{Auger}}(\Delta n)$ mit Gl. (2.42). Für $\Delta n < 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ mißt man jedoch kleinere Hochinjektions-Auger-Lebensdauern. In der Literatur werden deswegen irreführenderweise für $\Delta n < 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ oft ambipolare Auger-Koeffizienten berichtet, die größer sind als die Summe $C_n + C_p = 3,8 \times 10^{-31} \text{ cm}^6/\text{s}$ bei 25°C (z. B. $2,4 \times 10^{-30} \text{ cm}^6/\text{s}$ [2.24]). Physikalisch sinnvoller ist es jedoch, dotier- und injektionsabhängige Auger-Koeffizienten einzuführen, die richtige Werte für alle Dotierkonzentrationen und Injektionsdichten liefern. Dazu werden C_n und C_p in den Gln. (2.39) durch korrigierte Auger-Koeffizienten

$$(2.43) \quad \tilde{C}_n = g_{\text{Auger}} C_n \quad \text{und}$$

$$(2.44) \quad \tilde{C}_p = g_{\text{Auger}} C_p$$

ersetzt. Für den Korrekturfaktor g_{Auger} wurde kürzlich eine einfache empirische Parametrisierung vorgeschlagen [2.25]

$$(2.45) \quad g_{\text{Auger}} = 1 + 44 \left(1 - \tanh \left[\left\{ \frac{n+p}{c} \right\}^{0,29} \right] \right).$$

c ist ein an Messungen angepaßter Faktor. Er besitzt bei 25°C einen Wert von ca. $3,5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, so daß g_{Auger} für $n+p > 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ gegen Eins geht.

In der Literatur werden zahlreiche Erklärungen für die Abhängigkeit der Auger-Koeffizienten von der Konzentration der freien Ladungsträger vorgeschlagen [2.26]: Parasitäre Shockley-Read-Hall-Rekombination über tiefe [2.27] und flache [2.28] Störstellen, Einflüsse der Gleichgewichtsladungsträgerkonzentration auf das Injektionsniveau [2.29], Elektron-Loch-Plasma-Wechselwirkungen [2.30, 2.31], Einflüsse der Besetzungsstatistik der Energiebänder [2.32] sowie störstellenunterstützte [2.33, 2.34], phononenunterstützte [2.35] und Coulomb-verstärkte [2.36, 2.37, 2.38] Auger-Rekombination. In neueren Arbeiten wird der letzte Erklärungsvorschlag favorisiert [2.26 Seite 196]. Er besagt, daß sich für freie Ladungsträgerkonzentrationen unterhalb von $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ durch Coulomb-Anziehung Exzitonen bilden, was einer lokalen Erhöhung der Löcherkonzentration in der Umgebung von Elektronen entspricht. Daraus resultiert nach Gl. (2.37) eine erhöhte Auger-Rekombinationsrate. Oberhalb einer freien Ladungsträgerkonzentrationen von $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ wird hingegen die Bildung von Exzitonen durch Ladungsträgerabschirmung verhindert [2.39].

Bild 2.14 links zeigt die berechnete Auger-Lebensdauer in Niedriginjektion als Funktion der Dotierkonzentration für p - und n -dotiertes Si. Für $N_{\text{dop}} < 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ist deutlich der Einfluß des Korrekturfaktors zu erkennen. In Bild 2.14 rechts ist die berechnete Auger-Lebensdauer als Funktion der Injektionsdichte für unterschiedlich stark p -dotiertes Si dargestellt. Für $\Delta n < 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ erkennt man ebenfalls den Einfluß des Korrekturfaktors. Für $\Delta n \ll N_{\text{dop}}$ ist τ_{Auger} injektionsunabhängig und nimmt die in Bild 2.14 links gezeigten Werte an.

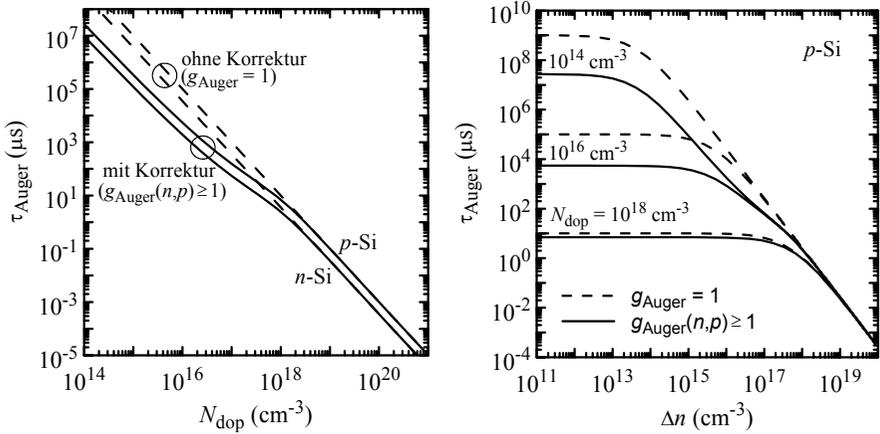


Bild 2.14: Berechnete Auger-Lebensdauer in Niedriginjektion als Funktion der Dotierkonzentration (links) und der Injektionsdichte für drei verschiedene Dotierkonzentrationen (rechts). $T = 25^\circ\text{C}$.

Gesamtrekombination

Die Gesamtrekombinationsrate ist gleich der Summe aus Shockley-Read-Hall-, strahlender und Auger-Rekombinationsrate

$$(2.46) \quad R_{\text{ges}} = \sum_{i=1}^m R_{i,\text{SRH}} + R_{\text{Auger}} + R_{\text{rad}} ,$$

wobei m verschiedene Störstellen angenommen wurden. Unter Verwendung von Gl. (2.25) folgt daraus die Gesamtlebensdauer τ_{ges}

$$(2.47) \quad \frac{1}{\tau_{\text{ges}}} = \sum_{i=1}^m \frac{1}{\tau_{i,\text{SRH}}} + \frac{1}{\tau_{\text{Auger}}} + \frac{1}{\tau_{\text{rad}}} .$$

Bild 2.15 zeigt das berechnete τ_{ges} und die Komponenten τ_{SRH} , τ_{Auger} und τ_{rad} für p-dotiertes Si mit einer Dotierkonzentration von $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ und einer Eisen-Bor-Störstellenkonzentration von $5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ als Funktion der Injektionsdichte. Die Störniveaus und Einfangquerschnitte von Eisen-Bor-Paaren sind in Tabelle 2.1 aufgelistet. Aus der Abbildung geht hervor, daß die strahlende Rekombination im gesamten Injektionsbereich nur einen vernachlässigbaren Beitrag liefert. Für $\Delta n > 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ überwiegt die Auger-, für $\Delta n < 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ die Shockley-Read-Hall-Rekombination.

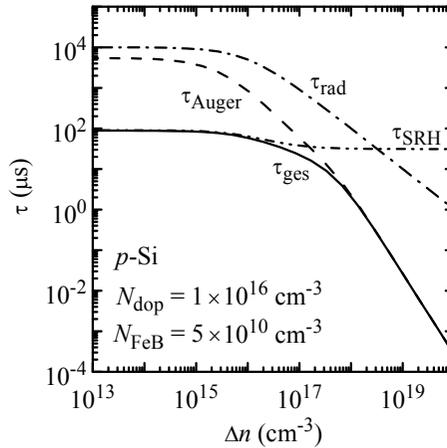


Bild 2.15: Berechnete Shockley-Read-Hall-, strahlende, Auger- und Gesamt-lebensdauer als Funktion der Injektionsdichte für p -dotiertes Si mit einer Dotierkonzentration von $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ und einer Eisen-Bor-Störstellenkonzentration von $5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$. $T = 25^\circ\text{C}$, $g = 1$.

Der weitaus größte Teil des blockgegossenen mc Si ist Bor dotiert und besitzt einen spezifischen Widerstand von ca. $1,5 \Omega\text{cm}$ bei 25°C . Das entspricht der oben angenommenen Dotierkonzentration von $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Weil τ_{SRH} in mc Si meist kleiner als $100 \mu\text{s}$ und das Injektionsniveau im p -dotierten Gebiet der Solarzellen bei maximaler Leistungsabgabe unter Standardtestbedingungen (siehe Seite 47) kleiner als $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ist,³ begrenzt τ_{SRH} die Gesamt-lebensdauer der Basis der Solarzellen. Diese nimmt typischerweise über 99,9 % des Volumens ein, so daß τ_{SRH} maßgeblichen Einfluß auf den Wirkungsgrad hat.

Tabelle 2.1 zeigt gemessene Energieniveaus und Einfangquerschnitte einiger Störstellen in Si und die daraus berechneten Niedriginjektions-Gesamt-lebensdauern, wobei p -dotiertes Si mit einem spezifischen Widerstand von $1,5 \Omega\text{cm}$ und eine Störstellenkonzentration von $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ angenommen wurde. Weil τ_{Auger} und τ_{rad} dieses Materials mit $5450 \mu\text{s}$ und $10000 \mu\text{s}$ sehr hohe Werte besitzen, ist τ_{ges} im wesentlichen identisch mit τ_{SRH} . In der Tabelle ist ferner die berechnete Störstellenkonzentration $N_{\text{t,max}}$ für eine Gesamt-lebensdauer von $100 \mu\text{s}$ aufgeführt.

³ Z. B. ergibt sich für die auf Seite 89 beschriebene Referenzsolarzelle im räumlichen Mittel ein Injektionsniveau von $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$.

Tab. 2.1: Gemessene Energieniveaus E_i und Einfangquerschnitte σ_n und σ_p einiger Rekombinationszentren in Si. τ_{ges} ist die berechnete Gesamtlebensdauer in Niedriginjektion für p -dotiertes Si mit $N_{\text{dop}} = 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $N_i = 1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$, $g = 1$ und $T = 25^\circ\text{C}$. $N_{\text{t,max}}$ ist die berechnete Störstellenkonzentration für $\tau_{\text{ges}} = 100 \text{ }\mu\text{s}$.

Störstelle	$E_i - E_v$ (eV)	σ_n (cm^2)	σ_p (cm^2)	τ_{ges} (μs)	$N_{\text{t,max}}$ (cm^{-3})	Referenz
Au _s (Akzeptor)	0,58	$8,5 \times 10^{-17}$	8×10^{-15}	504	6×10^{12}	[2.41, 2.42]
Au _s (Donator)	0,35	6×10^{-16}	3×10^{-15}	82	8×10^{11}	[2.41, 2.42]
Cr _i (Donator)	0,9	$2,5 \times 10^{-13}$	$1,25 \times 10^{-13}$	0,45	4×10^9	[2.43]
Cr _i B _s (Donator)	0,27	$1,5 \times 10^{-13}$	$2,5 \times 10^{-15}$	0,36	4×10^9	[2.43]
Fe _i (Donator)	0,4	$3,7 \times 10^{-14}$	4×10^{-16}	1,4	1×10^{10}	[2.44]
Fe _i B _s (Akzeptor)	0,82	$2,5 \times 10^{-15}$	3×10^{-14}	20	2×10^{11}	[2.45]
Fe _i B _s (Donator)	0,1	$4,5 \times 10^{-13}$	4×10^{-14}	6	6×10^{10}	[2.46]
Mo _i (Donator)	0,29	$1,6 \times 10^{-14}$	$5,5 \times 10^{-16}$	3,2	3×10^{10}	[2.17 S. 92]
Pt _s (Akzeptor)	0,88	4×10^{-14}	3×10^{-15}	6,1	6×10^{10}	[2.17 S. 103]
Pt _s (Donator)	0,33	1×10^{-16}	3×10^{-16}	441	5×10^{12}	[2.17 S. 103]

i: interstitiell

s: substitutionell

Diese Lebensdauer kann als Schwellenwert für wirkungsgradbegrenzende Rekombination im Volumen der Solarzelle angesehen werden (siehe Kapitel 7). Vergleicht man $N_{\text{t,max}}$ mit der Dichte der Si-Atome im Kristall ($= 5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ [2.9 Seite 850]), wird deutlich, daß bezüglich der elektrisch aktiven Störstellenkonzentration eine extrem hohe Reinheit der Si-Kristalle von besser als $10^{-9} \%$ gefordert werden muß. Die metallurgische Gitterfehlerkonzentration kann hingegen größer sein, wenn nicht alle Gitterfehler elektrisch aktiv sind [2.40].

2.3.3 Gitterfehler in multikristallinem Silizium

Leerstellen, Eigenzwischengitteratome, Versetzungen und Fremdatome sind Gitterfehler, die in jedem realen Kristall zu finden sind. In multikristallinem Silizium kommt eine große Zahl von Korngrenzen hinzu. Folgende Eigenschaften der Gitterfehler sind für Solarzellen wichtig:

- a) Donator- und akzeptorartige Störniveaus. Sie beeinflussen den spezifischen Widerstand.
- b) Energetische Lage der Störniveaus, Größe der Einfangquerschnitte und elek-

trisch aktiver Teil der metallurgischen Gitterfehlerkonzentration. Zusammen mit a) ergibt sich daraus die Shockley-Read-Hall-Rekombinationsrate bei bekannter metallurgischer Gitterfehlerkonzentration.

- c) Größe der Diffusionskonstante (wichtig für Getter- und Solarzellprozesse).
- d) Mikrostruktur (interstitiell, substitutionell oder Präzipitat). Aus der Mikrostruktur lassen sich Schlußfolgerungen auf andere Eigenschaften ziehen, z. B. auf die Diffusionskonstante und den elektrisch aktiven Teil der metallurgischen Gitterfehlerkonzentration.
- e) Wechselwirkungen mit anderen Gitterfehlern und Veränderungen bei erhöhter Temperatur. Sie beeinflussen die Ladungsträgerrekombinationsrate und müssen bei Getter- und Solarzellprozessen berücksichtigt werden.
- f) Verhalten unter Beleuchtung. Eine Veränderung der Mikrostruktur und somit der Ladungsträgerrekombinationsrate ist möglich.
- g) Segregationskoeffizient bei typischen Getterprozessen.
- h) Reduktion der Ladungsträgerbeweglichkeit und somit des Wirkungsgrads der Solarzellen.

Viele dieser Eigenschaften sind selbst für typische Gitterfehler in Si noch nicht vollständig erforscht oder werden in der Literatur widersprüchlich beschrieben. Die als gesichert geltenden Kenntnisse über die Eigenschaften a) bis e) der wichtigsten Gitterfehler in mc Si werden unten zusammengefaßt. Sie sind für das Verständnis der in Kapitel 8 untersuchten Getterprozesse wichtig. Auf die Eigenschaften f), g) und h) wird näher in Kapitel 8, Anhang 13 bzw. auf Seite 48 in diesem Kapitel eingegangen.

Korngrenzen

Bild 2.16 zeigt ein schematisches zweidimensionales Modell einer (Kleinwinkel-)Korngrenze zwischen zwei leicht zueinander geneigten Si-Kristallen. Die Korngrenze besteht aus zahlreichen gedehnten und nicht abgesättigten Bindungen. Deren Störniveaus sind in der Bandlücke von Si kontinuierlich verteilt [2.4 Seite 220]. Fremdatome wie z. B. Cu lagern sich leicht an nicht abgesättigten Bindungen an. Man sagt, die Korngrenze ist mit Cu dekoriert. Daraus resultiert eine sehr hohe Ladungsträgerrekombinationsrate. Diese ist an nicht dekorierten Korngrenzen hingegen wesentlich geringer. Wasserstoffatome können gedehnte Si-Bindungen spalten und sich ebenfalls an nicht abgesättigten Bindungen anlagern. Dadurch wird die Rekombinationsrate reduziert. Man spricht von Wasserstoffpassivierung,

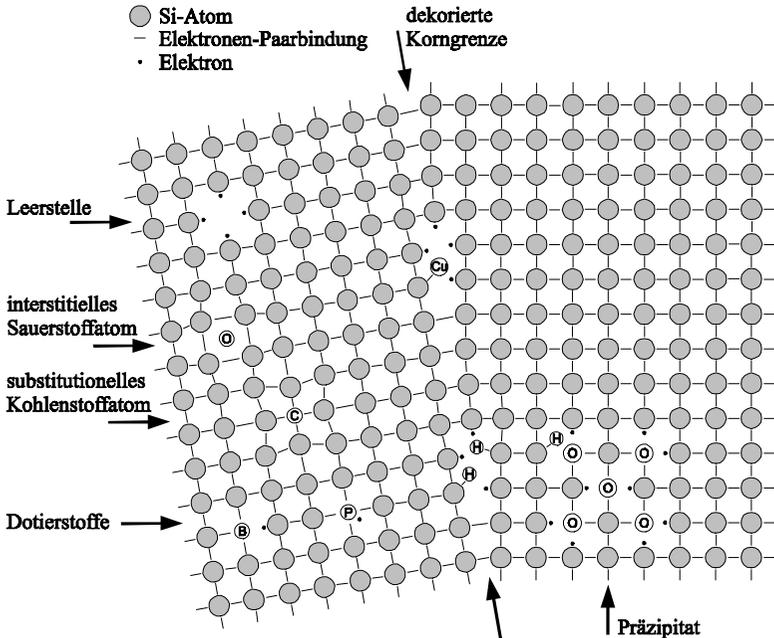


Bild 2.16: Schematisches zweidimensionales Modell einer Kleinwinkelkorngrenze zwischen zwei leicht zueinander geneigten Si-Kristallen. In den Kristallen sind weitere Gitterfehler angedeutet.

siehe Seite 42.

Eine große Dichte von Störniveaus an den Korngrenzen kann ferner zur Kompensation von Dotierstoffen führen. So ergaben Messungen an dem in der vorliegenden Arbeit untersuchten Baysix[®] mc Si, daß der spezifische Widerstand von ca. 30 % der Korngrenzen erhöht ist [2.7].

Versetzungen

Genau wie Korngrenzen zeichnen sich Versetzungen durch zahlreiche gedehnte und nicht abgesättigte Bindungen mit kontinuierlicher Verteilung von Störniveaus in der Bandlücke von Si aus [2.4 Seite 101]. Der einzige wesentliche Unterschied zu Korngrenzen ist, daß Versetzungen linienhafte und Korngrenzen flächenhafte Gitterfehler sind. Die in Bild 2.16 dargestellte Kleinwinkelkorngrenze kann man sogar als Aneinanderreihung von Stufenversetzungen verstehen [2.47]. Völlig analog zu den Korngrenzen wird die Ladungsträgerrekombination an Ver-

setzungen durch die Dekoration mit Metallen erhöht und durch Wasserstoffpassivierung reduziert. Werte für die effektive Diffusionslänge von Überschlußladungsträgern in Si als Funktion der Versetzungsdichte findet man in [2.48]. Die aus diesen Messungen berechnete mittlere Rekombinationsgeschwindigkeit an den Versetzungen beträgt etwa 10^4 cm/s (Definition der Rekombinationsgeschwindigkeit siehe Gln. (6.12) und (6.13) auf Seite 128).

Fremdatome

Fremdatome können im Kristallgitter substitutionell auf einem Gitterplatz oder interstitiell auf einem Zwischengitterplatz eingebaut werden. Außerdem findet man lokale Zusammenlagerungen von Fremdatomen. Abhängig von der Zahl der beteiligten Fremdatome bezeichnet man sie als Fremdatompaare (zwei Atome), Fremdatomkomplexe (einige Atome) oder als Präzipitate (einige hundert Atome). Das Verhalten der Fremdatome in Si hängt stark vom chemischen Element ab. Die bedeutendsten sind:

- a) **Dotierstoffe** wie Bor und Phosphor werden dem Si-Kristall absichtlich in relativ großen Konzentrationen zugesetzt oder später eindiffundiert, um Leitfähigkeit und Leitungstyp festzulegen. Bei Raumtemperatur geben die Dotierstoffe Elektronen ab (Donatoren) oder nehmen sie auf (Akzeptoren) und sind deswegen elektrisch geladen. Im thermischen Gleichgewicht bestimmen die Dotierstoffe die Lage der Fermienergie, solange nicht andere Fremdatome in hohen Konzentrationen vorhanden sind. Solar-Si enthält in der Regel sowohl Bor als auch Phosphor. Der Grund ist, daß oft verschieden dotierte Si-Reste aus der Mikroelektronik eingeschmolzen werden. Die Dotierstoffe haben ausschließlich flache Störniveaus, über die die Rekombination von Ladungsträgern vernachlässigbar ist. Weil die Dotierstoffe in Niedriginjektion aber die Konzentration der freien Ladungsträger bestimmen, haben sie einen großen Einfluß auf die Shockley-Read-Hall-Rekombination über andere Störstellen und auf die Auger-Rekombination. Sehr oft lagern sich Dotierstoffe und andere geladene Fremdatome zu sogenannten Donator-Akzeptor-Paaren zusammen. Diese können äußerst gefährliche Rekombinationszentren sein. Ein bekanntes Beispiel sind die in Tabelle 2.1 aufgeführten Eisen-Bor-Paare.
- b) **Sauerstoff** ist bereits im Roh-Silizium enthalten und wird obendrein über die Gas-Atmosphäre bei der Kristallzucht in das Si eingebracht. Außerdem befindet sich die Si-Schmelze beim CZ-Kristallziehverfahren in einem Quarz-Tiegel, der SiO_2 an die Schmelze abgibt (siehe Bild 2.1). Weil der Sauerstoff-Segregationskoeffizient zwischen Kristall und Schmelze über Eins liegt ($= 1,25$

[2.4 Seite 125]), ist die Sauerstoffkonzentration im Kristall sogar größer als in der Schmelze. Daraus resultieren interstitielle Sauerstoffkonzentrationen in CZ Si von bis zu ca. $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Blockgegossenes Baysix[®] mc Si wird ebenfalls in Quarz-Tiegeln geschmolzen, erstarrt aber in Tiegeln mit SiN-Beschichtung (siehe Bild 2.2), welche nur eine geringe Sauerstoffkonzentration im Prozentbereich enthält. Deswegen liegt die interstitielle Sauerstoffkonzentration in Baysix[®] mc Si in der Regel nur zwischen 5×10^{16} und $7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ [2.7]. Teilweise wurden aber auch höhere Werte von bis zu $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ gemessen [2.8]. Wegen des über Eins liegenden Segregationskoeffizienten nimmt die interstitielle Sauerstoffkonzentrationen im mc Si-Block vom zuerst erstarrenden Boden nach oben hin ab. Ferner wird während des Abkühlens die Löslichkeit von interstitiellem Sauerstoff im Si-Kristall kleiner. Deswegen kommt es zur Übersättigung und zur Bildung von Sauerstoff-Komplexen und Präzipitaten. Diese haben einen sehr großen Einfluß auf die elektrischen Eigenschaften. Isoliert vorliegende interstitielle Sauerstoffatome sind hingegen elektrisch inaktiv [2.4 Seite 128]. Im einzelnen werden folgende Sauerstoff-Komplexe und Präzipitate unterschieden:

- i) Es sind 7 verschiedene sogenannte **flache thermische Donatoren** (engl. shallow thermal donors, STDs) bekannt. Sie enthalten außer Sauerstoff evtl. auch Stickstoff, der z. B. aus SiN-beschichteten Tiegeln stammen kann [2.49]. Zumindest wurde beobachtet, daß Stickstoff die Bildungsrate der STDs erhöht [2.50]. Ferner wurde in einer STD-Spezies in Al-dotiertem Si ein Al-Akzeptoratom nachgewiesen [2.51]. STDs besitzen zwar nur ein relativ flaches Donatorniveau von ca. 37 meV unterhalb der Leitungsbandkante, aber sehr große Einfangquerschnitte von etwa $3 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$ für Elektronen und Löcher (bei der Messung wurde $\sigma_n = \sigma_p$ angenommen [2.52 Seite 150]). Deswegen sind sie gefährliche Rekombinationszentren. Im Boden von Baysix[®] mc Si-Blöcken wurden sie in Konzentrationen von bis zu $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ nachgewiesen [2.52]. Sie entstehen bei Temperaturen zwischen 300 und 600°C und werden bei Temperaturen um 800°C vernichtet [2.52 Seite 77].
- ii) **Thermische Donatoren** (engl. thermal donors, TDs) bilden sich bei Temperaturen zwischen 300 und 500°C und werden über 550°C vernichtet [2.53]. In der Literatur werden 16 verschiedene TDs (TD1 bis TD16) beschrieben, die meist Doppeldonatoren sind [2.54, 2.55]. Ihre genaue Mikrostruktur ist trotz intensiver Forschung noch unbekannt. Gesichert ist, daß bei fortschreitender Temperung der thermische Donator mit der Kennzahl l

(= 1, 2, 3 ...) aus dem mit der Kennzahl $l-1$ hervorgeht. Die meisten Wachstumsmodelle erklären dies durch die sukzessive Anlagerung von Sauerstoffatomen, da gleichzeitig mit der Bildung von TDs die interstitielle Sauerstoffkonzentration sinkt. In den Modellen muß allerdings eine Diffusionskonstante von interstitiellem Sauerstoff angenommen werden, die mehr als 1000mal größer ist als der gemessene Wert. Das wird durch die vorübergehende Komplexbildung zwischen Sauerstoff und schnell diffundierenden Eigenfehlstellen oder Fremdatomen begründet [2.56]. Beim Wachstum der TDs durch Anlagerung von Sauerstoffatomen werden wahrscheinlich Eigenzwischengitteratome emittiert, die in die TDs eingebaut werden oder eigene Komplexe an anderer Stelle bilden. Der kleinste TD (TD1) enthält vermutlich 4 [2.57] oder 5 [2.58] Sauerstoffatome. Die ersten Donatorniveaus der TDs liegen zwischen 42 meV (TD16⁰) und 69 meV (TD1⁰), die zweiten Donatorniveaus zwischen 116 meV (TD9⁺) und 156 meV (TD1⁺) unterhalb der Leitungsbandkante. Die Einfangquerschnitte der ersten Umladungsstufe (TD1^{0/+} bis TD16^{0/+}) sind nicht bekannt, die Einfangquerschnitte der zweiten Umladungsstufe (TD1^{+/++} bis TD16^{+/++}) betragen etwa $1 \times 10^{-12} \text{ cm}^{-2}$ (für Elektronen) und $7 \times 10^{-17} \text{ cm}^{-2}$ (für Löcher) [2.52 Seite 147]. Somit ist die zweite Umladungsstufe der TDs ein weniger gefährliches Rekombinationszentrum als das Donatorniveau der STDs. Im Boden von Baysix[®] mc Si-Blöcken wurden TDs in Konzentrationen von über $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ nachgewiesen [2.52 Seite 77].

- iii) Bei Temperungen zwischen 550°C und 875°C bilden sich elektrisch aktive SiO₂-Präzipitate [2.59, 2.4 Seite 131], die sich oberhalb von 875°C wieder auflösen und dabei interstitielle Sauerstoffatome abgeben [2.52 Seite 60]. Man bezeichnet diese Präzipitate im Unterscheid zu den bei niedrigeren Temperaturen zwischen 300°C und 500°C gebildeten thermischen Donatoren als **neue Donatoren**. Da die Konzentration der neuen Donatoren durch Vortemperungen im Bereich zwischen 470°C und 550°C erhöht wird [2.60, 2.61, 2.62], liegt es nahe anzunehmen, daß die thermischen Donatoren die Nukleationskerne für neue Donatoren sind. Dafür spricht auch, daß bei 800°C sowohl die thermischen Donatoren schnell vernichtet als auch die neuen Donatoren mit maximaler Rate gebildet werden [2.63]. Die Entstehung der neuen Donatoren wird mit der konventionellen Nukleationstheorie durch sukzessive Anlagerung von interstitiellen Sauerstoffatomen und Einbau von Si-Atomen erklärt [2.64]. Die neuen Donatoren sind so groß (typischerweise 5 bis 10 nm [2.65, 2.66]), daß sie im Transmissionselektronenmikroskop sichtbar sind. Abhängig von der Bildungstemperatur findet man

stabförmige (engl. ribbon-like oder rod-like) kristalline Präzipitate ($T < 800^\circ\text{C}$) oder plättchenförmige (engl. plate-like) amorphe Präzipitate ($T > 800^\circ\text{C}$) [2.67]. Die Bildung der neuen Donatoren ist mit der Emission von Eigenzwischengitteratomen und der Besetzung von Leerstellen verbunden. Außerdem können Versetzungen und Stapelfehler generiert werden. Der Grund ist, daß SiO_2 etwa doppelt so viel Volumen beansprucht wie das darin enthaltene Si [2.4 Seite 131]. Die Versetzungen wurden in der Literatur vorübergehend als mögliche Ursache für die elektrischen Eigenschaften der neuen Donatoren diskutiert. Mittlerweile hat sich aber die Meinung durchgesetzt, daß die Eigenschaften der Grenzfläche zwischen den SiO_2 -Präzipitaten und dem Si-Kristall die elektrischen Eigenschaften bestimmen [2.68, 2.52 Seite 119]. DLTS-Messungen (engl. deep level transient spectroscopy) ergaben, daß die Energieniveaus der neuen Donatoren kontinuierlich über die Bandlücke verteilt sind [2.65]. Für sehr sauerstoffreiches, foliengezogenes Si wurde nach einer Temperung bei 820°C in der oberen Hälfte der Bandlücke eine von neuen Donatoren hervorgerufene nahezu konstante Zustandsdichte von etwa $5 \times 10^{-15} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ gemessen [2.65]. Dabei wurde ein konstanter Elektroneneinfangquerschnitt von $5 \times 10^{-15} \text{ cm}^{-2}$ angenommen.

iv) Oberhalb von 900°C können sehr große (teilweise $> 100 \text{ nm}$ [2.4 Seite 130]) **SiO_2 -Präzipitate** entstehen, die sich erst über 1300°C (also knapp unterhalb des Schmelzpunktes von Si) vollständig in interstitielle Sauerstoff- und Si-Atome auflösen [2.69, 2.70]. Wie bei den neuen Donatoren kann die Bildung dieser SiO_2 -Präzipitate mit der sukzessiven Anlagerung von interstitiellen Sauerstoffatomen und dem Einbau von Si-Atomen erklärt werden [2.64]. Außerdem ist genau wie bei den neuen Donatoren die Bildung der Präzipitate wegen der Volumenexpansion des SiO_2 mit der Emission von Eigenzwischengitteratomen, der Besetzung von Leerstellen und der Bildung von Versetzungen und Stapelfehlern verbunden. Abhängig von der Bildungstemperatur findet man am häufigsten folgende Mikrostrukturen [2.67]:

I) $T > 900^\circ\text{C}$: oktaederförmige amorphe Präzipitate,

II) $T > 1100^\circ\text{C}$: vieleckige oder kugelförmige amorphe Präzipitate.

Diese Präzipitate werden nicht den neuen Donatoren zugeordnet, da sie keine *flachen* Donatorniveaus besitzen und folglich bei Raumtemperatur nicht als Donator wirken. Aus diesem Grund werden sie oft mißverständlicherweise als elektrisch inaktiv bezeichnet. Es kann aber nicht ausgeschlos-

sen werden, daß sie tiefe Energieniveaus besitzen und somit zur Ladungsträgerrekombination beitragen [2.66]. Messungen in [2.4 Seite 137] ergaben, daß sie nicht so gefährliche Rekombinationszentren sind wie neue Donatoren.

- c) **Kohlenstoff** gelangt aus Graphitiegeln und graphithaltigen Heizelementen sowie durch Zersetzung von CO_2 in die Si-Schmelze. Isoliert vorliegende, substitutionelle Kohlenstoffatome sind elektrisch inaktiv [2.4 Seite 133]. In sauerstoffreichem Si können sich aber C_iO_i -Komplexe bilden. Sie besitzen ein Donatorniveau bei etwa $E_v + 0,38$ und sind gefährliche Rekombinationszentren [2.4 Seite 135, 2.71]. Bei Temperaturen über 400°C dissoziieren die C_iO_i -Komplexe. Ferner entstehen in kohlenstoffreichem Si während des Kristallziehens oder Blockgießens typischerweise $0,1$ bis $1 \mu\text{m}$ große SiC-Präzipitate. Sie bilden sich an der Grenzfläche zwischen Kristall und Schmelze und werden in den Kristall eingebaut [2.4 Seite 136]. Die elektrische Aktivität der SiC-Präzipitate ist noch nicht sehr gut untersucht. Weil sie aber leicht Metalle gettern, ist zu erwarten, daß sie oft dekoriert und somit gefährliche Rekombinationszentren sind. Außerdem erhöhen Metalle die Leitfähigkeit der SiC-Präzipitate, so daß die Gefahr des Kurzschlusses von *pn*-Übergängen besteht. Hauptsächlich beeinflußt Kohlenstoff jedoch indirekt die elektrischen Eigenschaften von Si, indem es Sauerstoffausscheidungen fördert. Und zwar ist die Bildung von Kohlenstoffkomplexen oder SiC-Präzipitaten mit einer Volumen*kontraktion* von einem Si-Atomvolumen pro Kohlenstoffatom verbunden [2.72]. Weil die Bildung von SiO_2 -Präzipitaten mit einer Volumen*expansion* um den Faktor 2 einhergeht, werden elastische Spannungen und plastische Verformungen des Kristalls vermieden, wenn Kohlenstoff im Verhältnis von 1 Kohlenstoffatom zu 2 Sauerstoffatomen in die SiO_2 -Präzipitate eingebaut wird. Die ursprünglich sehr kleine Diffusionskonstante von Kohlenstoff wird dabei durch die von den SiO_2 -Präzipitaten emittierten Si-Eigenzwischengitteratomen erhöht, nämlich durch den Kick-out-Mechanismus oder die Bildung von sehr beweglichen C_sSi_i -Komplexen [2.72]. Die beschriebene Vermeidung elastischer Spannungen und plastischer Verformungen durch hohe Kohlenstoffkonzentrationen steigert allerdings nur die Bildungsrate und die maximale Konzentration von Sauerstoff-Präzipitaten und neuen Donatoren [2.60, 2.73, 2.74, 2.75, 2.76]. Die Bildungsrate von thermischen Donatoren wird hingegen stark reduziert [2.75, 2.77]. Der Grund hierfür ist noch nicht vollständig bekannt [2.78].
- d) **Übergangsmetalle** sind oft die vorherrschenden Rekombinationszentren in Solar-Silizium. Alle in Tabelle 2.1 aufgeführten Metalle sind Übergangsmetalle.

Schon in sehr geringen Konzentrationen können sie die Ladungsträgerlebensdauer begrenzen. Man findet sie auf interstitiellen (z. B. Cr und Ti) oder substitutionellen (z. B. Au und Pt) Gitterplätzen, als Metall-Silizid-Präzipitate (Me-Si_2 oder MeSi_3) oder als Komplexe mit anderen Fremdatomen [2.4 Seite 138]. Übergangsmetalle mit großen Diffusionskonstanten wie Co, Cu und Ni können selbst durch sehr schnelle Abkühlrampen nicht auf interstitiellen oder substitutionellen Gitterplätzen „eingefroren“ werden. Sie kommen ausschließlich als Komplexe oder Präzipitate vor. Bei mittleren Diffusionskonstanten (z. B. Fe) findet man gleichzeitig Komplexe bzw. Präzipitate und interstitielle bzw. substitutionelle Atome. Ist die Diffusionskonstante sehr klein (z. B. Ti), so liegt auch bei sehr langsamen Abkühlrampen der Großteil interstitiell oder substitutionell gelöst vor. Die Übergangsmetalle besitzen meist sowohl Donator- als auch Akzeptorniveaus. In der interstitiellen Form ist das tiefste Störniveau ein Doppeldonatorniveau, wobei die zweite Ladungsstufe bei Cr und Fe in das Valenzband fällt. In *p*-dotiertem Si sind die interstitiellen Übergangsmetalle wegen der Donatorniveaus positiv geladen. Bei genügend hoher Diffusionskonstante bilden sie mit negativ geladenen Akzeptoren durch Coulombanziehung Donator-Akzeptor-Paare (z. B. Cr-B- und Fe-B-Paare, siehe Tabelle 2.1). Diese Paare besitzen andere Energieniveaus (oft ein anderes Donatorniveau) und Einfangquerschnitte und können sehr gefährliche Rekombinationszentren sein. Weil die Bindungsenergie der Donator-Akzeptor-Paare typischerweise recht klein ist (etwa 0,5 eV), dissoziieren sie bei Temperaturen über ca. 200°C [2.79]. Wenn die Übergangsmetalle als Präzipitate vorliegen, dann ist die Ladungsträgerrekombination meist geringer, als wenn sie in gleicher Konzentration interstitiell oder substitutionell gelöst sind.

- e) **Wasserstoff** wird während des Solarzellprozesses absichtlich in die Si-Wafer diffundiert, damit er sich an vorhandene Gitterfehler bindet und sie auf diese Weise elektrisch passiviert (Wasserstoffpassivierung). Außer gebundenen findet man auch atomaren und molekularen (H_2) Wasserstoff in Si. Molekularer Wasserstoff ist elektrisch inaktiv und besitzt eine sehr kleine Diffusionskonstante. Die Diffusionskonstante von atomarem Wasserstoff ist hingegen wesentlich größer. Deswegen wird zur Wasserstoffpassivierung atomarer Wasserstoff verwendet. Außerdem ist dieser reaktiver und bindet sich folglich leichter an andere Gitterfehler. In Abhängigkeit von der Fermienergie liegt der atomare Wasserstoff als H^+ ($E_F < E_c - 0,4 \text{ eV}$) oder als H^- ($E_F > E_c - 0,4 \text{ eV}$) vor. Er besitzt die Störniveaus $E_c - 0,2 \text{ eV}$ (H^+) und $E_c - 0,6 \text{ eV}$ (H^-) [2.80]. Aus diesem Grund trägt er selbst zur Ladungsträgerrekombination bei, wenn er nicht an andere Gitterfehler gebunden ist. Folgende Gitterfehler werden effizient mit

atomarem Wasserstoff passiviert:

- i) **Gedehnte und nicht abgesättigte Si-Bindungen.** Sie kommen in Leerstellen, Versetzungen und Korngrenzen vor. Gedehnte Bindungen besitzen flache, nicht abgesättigte Bindungen tiefe Störniveaus. Durch Wasserstoffpassivierung entstehenden Si-H-Bindungen mit Energieniveaus im Valenz- und Leitungsband, die elektrisch inaktiv sind [2.81 Seite 50]. Bei Temperaturen über 400°C werden wasserstoffpassivierte Korngrenzen reaktiviert, bei Temperaturen über 500°C Versetzungen [2.82].
- ii) Die Wasserstoffpassivierung von **Dotierstoffen** geschieht in der Regel unbeabsichtigt. Alle flachen Akzeptoren (B, Al, Ga, In und Tl) werden bis zu über 99 % deaktiviert [2.83, 2.84, 2.85]. Dabei werden sie wirklich deaktiviert und nicht etwa kompensiert. Erklärt wird dies meistens mit der Anlagerung eines Wasserstoffatoms an die nicht abgesättigte Bindung des dem Akzeptoratom benachbarten Si-Atoms [2.86, 2.87, 2.88]. Es werden aber auch andere Modelle diskutiert [2.81 Seite 71]. In Abhängigkeit vom Akzeptor werden die Wasserstoffatome bei charakteristischen Temperaturen wieder freigesetzt und die Akzeptoren reaktiviert (B: 160°C, Ga: 200°C, Al: 300°C, In: 350°C [2.81 Seite 72]). Flache Donatoren lassen sich in der Regel nur zu einem geringen Teil mit Wasserstoff passivieren. Lediglich in sehr stark n^+ -dotiertem Si können über 90 % der Donatoren deaktiviert werden [2.81 Seite 74]. Dabei wird die Bildung von Donator-Wasserstoff-Paaren mit einfach negativ geladenem Wasserstoff angenommen.
- iii) Die flachen und tiefen Störniveaus **thermischer Donatoren** verschwinden vollständig durch Wasserstoffpassivierung [2.89]. Bei Temperaturen über 200°C werden sie reaktiviert. Die tiefen Störniveaus der kontinuierlichen Zustandsdichteverteilung **neuer Donatoren** werden ebenfalls fast vollständig durch Wasserstoff passiviert. Hingegen ändert sich die Dichte der flachen Störniveaus kaum [2.52 Seite 62].
- iv) Zahlreiche **Übergangsmetalle** können mit Wasserstoff passiviert werden (z. B. Ag, Au, Cr, Cu, Pd, Pt, Ni, Zn [2.81 Seite 29]). Dabei lagert sich der Wasserstoff an nicht abgesättigte Bindungen an oder es bilden sich Ionenpaare. Bei einer Temperatur von 400°C oder darunter wird der Wasserstoff wieder freigesetzt und die Störniveaus reaktiviert. Einige Übergangsmetalle wie Ti, V und interstitiell gelöstes Fe können nicht mit Wasserstoff passiviert werden [2.81 Seite 32 und 34].

Eigenzwischengitteratome und Leerstellen

Jeder Kristall enthält im thermischen Gleichgewicht bei Temperaturen größer als 0 K Eigenzwischengitteratome und Leerstellen. Diese besitzen zwar Störniveaus in der Bandlücke von Si [2.4 Seite 115], aber bei Raumtemperatur ist ihre Gleichgewichtskonzentration so gering, daß sie im Normalfall keinen Einfluß auf die elektrischen Eigenschaften haben [2.90]. Allerdings können bei erhöhter Temperatur gefährliche Rekombinationszentren entstehen, die als Komplexe von Eigenzwischengitteratomen und Leerstellen alleine oder mit anderen Gitterfehlern gedeutet werden. Auch die thermischen Donatoren wurden in der Vergangenheit vorübergehend als Eigenzwischengitteratomkomplexe interpretiert [2.4 Seite 130]. Einen großen Einfluß haben Eigenzwischengitteratome und Leerstellen auf die Diffusion anderer Gitterfehler. Z. B. werden bei dem in Kapitel 8 genauer beschriebenen Phosphorgettern Eigenzwischengitteratome in den Kristall injiziert, die substitutionell gelöste Fremdatome auf interstitielle Gitterplätze drängen (Kick-Out-Mechanismus). Dadurch diffundieren die Fremdatome bei gleicher Temperatur wesentlich schneller.

2.4 Funktionsweise von *pn*-Si-Solarzellen

Fügt man *p*- und *n*-dotiertes Silizium zusammen, diffundieren aufgrund von Konzentrationsunterschieden freie Elektronen vom *n*- in das *p*-Gebiet und Löcher in umgekehrter Richtung. Im *n*-Gebiet bleiben positiv geladene Donatoren, im *p*-Gebiet negativ geladene Akzeptoren zurück. Zwischen den geladenen Donatoren und Akzeptoren herrscht eine Potentialdifferenz, die die Elektronen in das *n*-Gebiet und die Löcher in das *p*-Gebiet zurückzieht. Die Potentialdifferenz ist in dem in Bild 2.17 dargestellten Bänderschema an den höher liegenden Bändern im *p*-Gebiet zu erkennen. Im thermischen Gleichgewicht ist der durch die Potentialdifferenz hervorgerufene sogenannte Driftstrom gleich dem durch den Konzentrationsgradienten hervorgerufenen Diffusionsstrom. Werden nun Elektron-Loch-Paare durch Absorption von Photonen generiert, so kommt es durch die Potentialdifferenz des *pn*-Übergangs zur Trennung der photogenerierten Überschussladungsträger, siehe Bild 2.17. Die ÜberschussElektronen im *p*-Gebiet fallen den Potentialwall herab in das *n*-Gebiet, die Überschusslöcher im *n*-Gebiet steigen den Potentialwall herauf in das *p*-Gebiet. Dabei wird Energie frei, die die Elektronen des *n*-Gebiets durch den äußeren Stromkreis treibt.⁴ Diese rekombinieren am Ohmschen Kontakt zwischen äußerem Stromleiter und *p*-Gebiet mit den dortigen

⁴ Aufgrund der Eigenschaften des aus Metall bestehenden äußeren Stromleiters fließen dort nur Elektronen.

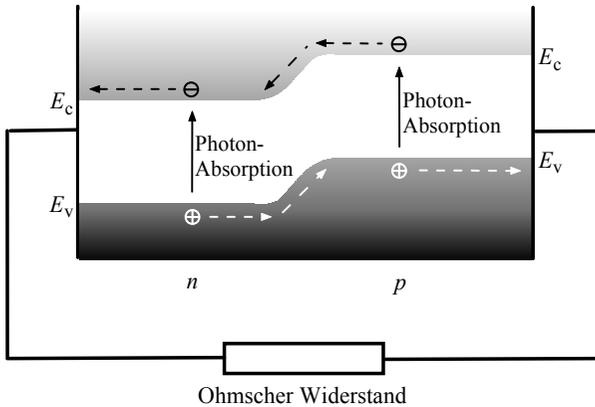


Bild 2.17: Bänderschema einer pn -Solarzelle in der Nähe des Kurzschlußfalls und äußerer Stromkreis. Der Schwärzungsgrad gibt schematisch die Besetzungswahrscheinlichkeit der Energiezustände bei geringer Lichtintensität und Temperaturen größer als 0 K an.

Löchern. Befindet sich im äußeren Stromkreis ein Ohmscher Widerstand, verrichten die Elektronen an ihm Arbeit. Dabei fällt eine Spannung ab, die die eingebaute Potentialdifferenz am pn -Übergang reduziert. Anschaulich kann man sagen, es kommt zu einem Rückstau der Elektronen in das n -Gebiet und somit auch zu einer geringeren Rekombination von Elektronen und Löchern am Ohmschen Kontakt des p -Gebiets. Die Stromdichte ist bei Leistungsentnahme deswegen geringer als im Kurzschlußfall.

Diese anschauliche Beschreibung verdeutlicht das Funktionsprinzips von pn -Solarzellen und den Verlauf der resultierenden Stromdichte-Spannungs-Kennlinie qualitativ. Quantitativ läßt sie sich aus den Halbleiterphysik-Grundgleichungen unter folgenden vereinfachenden Annahmen analytisch berechnen:

- a) Die Solarzelle ist eindimensional und unendlich ausgedehnt.
- b) Die Breite der Raumladungszone ist sehr klein. Deswegen können Generation und Rekombination von Ladungsträgern in der Raumladungszone vernachlässigt werden.
- c) Es herrscht Niedriginjektion.
- d) Die Dotierkonzentrationen sind nicht zu hoch (kein entarteter Halbleiter).
- e) Es gilt die Näherung des abrupten pn -Übergangs, d. h.

- i) die Konzentration der Donatoren im n -Gebiet (sogenannter **Emitter**) ist räumlich konstant und außerhalb des n -Gebiets Null,
 - ii) die Konzentration der Akzeptoren im p -Gebiet (sogenannte **Basis**) ist räumlich konstant und außerhalb des p -Gebiets Null.
- f) Die Photogenerationsrate ist räumlich konstant.
- g) Die n - und p -Gebiete sind feldfrei. Die Ladungsträger bewegen sich dort ausschließlich durch Diffusion.
- h) Im elektrischen Feld der Raumladungszone bewegen sich die Ladungsträger ausschließlich durch Drift.

Für die mathematische Herleitung der Stromdichte-Spannungs-Kennlinie sei auf die Literatur verwiesen [2.91, 2.2 Seite 60, 2.3 Seite 33]. Das Ergebnis ist

$$(2.48) \quad J = J_0 \left(\exp\left(\frac{qU}{kT}\right) - 1 \right) - J_{\text{ph}}$$

mit

$$(2.49) \quad J_0 = n_i^2 \sqrt{qkT} \left(\frac{\sqrt{\mu_{e,p}}}{\sqrt{\tau_p} N_A} + \frac{\sqrt{\mu_{h,n}}}{\sqrt{\tau_n} N_D} \right)$$

und

$$(2.50) \quad J_{\text{ph}} = G \sqrt{qkT} \left(\sqrt{\mu_e \tau_p} + \sqrt{\mu_h \tau_n} \right).$$

Hier sind

J : Stromdichte durch die Solarzelle

J_0 : Sättigungsstromdichte

J_{ph} : photogenerierte Stromdichte

U : Spannung an der Solarzelle

q : Elementarladung

$\mu_{e,p}$: Beweglichkeit der Elektronen im p -dotierten Gebiet

$\mu_{h,n}$: Beweglichkeit der Löcher im n -dotierten Gebiet

τ_p : Lebensdauer der Überschubladungsträger im p -dotierten Gebiet

τ_n : Lebensdauer der Überschubladungsträger im n -dotierten Gebiet

N_A : Konzentration der Akzeptoren im p -dotierten Gebiet

N_D : Konzentration der Donatoren im n -dotierten Gebiet

G : Photogenerationsrate

In Bild 2.18 ist die mit Gl. (2.48) berechnete Stromdichte-Spannungs-Kennlinie einer beleuchteten pn -Solarzelle dargestellt. Charakteristisch ist der exponentielle Anstieg der Kurve und ein Ordinatenabschnitt < 0 . Der Betrag des Ordinatenabschnitts ist gleich J_{ph} . Da dieser Wert für $U = 0$ direkt gemessen werden kann, bezeichnet man ihn auch als **Kurzschlußstromdichte** J_{sc} (engl. short circuit). Für $J = 0$ liefert die Solarzelle die **Leerlaufspannung** U_{oc} (engl. open circuit). Ferner bezeichnet man die Stromdichte- und Spannungswerte am Punkt maximaler Leistungsabgabe (also für $U \times J = \text{maximal}$) mit J_{mpp} und U_{mpp} (engl. maximum power point). Schließlich definiert man den **Füllfaktor**

$$(2.51) \quad FF = \frac{U_{mpp} J_{mpp}}{U_{oc} J_{sc}} .$$

Die maximal abgegebene Leistung ist somit

$$(2.52) \quad P_{max} = U_{mpp} J_{mpp} = FF U_{oc} J_{sc} .$$

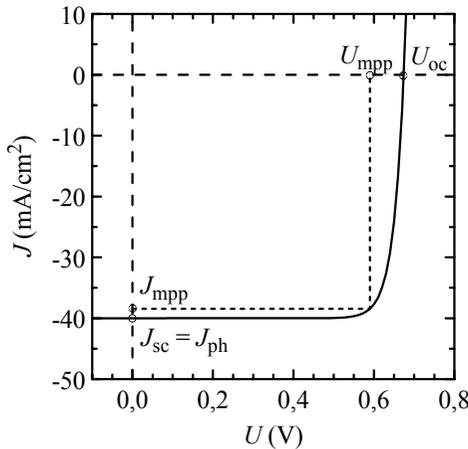


Bild 2.18: Berechnete Stromdichte-Spannungs-Kennlinie einer idealen pn -Solarzelle bei 25°C . Es wurden die für Si-Solarzellen typischen Werte $J_0 = 2 \times 10^{-13} \text{ A/cm}^2$ und $J_{ph} = 40 \text{ mA/cm}^2$ angenommen. Daraus ergeben sich die Kennwerte $U_{oc} = 0,67 \text{ V}$, $J_{mpp} = 38,4 \text{ mA/cm}^2$, $U_{mpp} = 0,59 \text{ V}$, $FF = 85 \%$ und $\eta = 22,7 \%$.

Das Verhältnis von abgegebener zu eingestrahelter Leistung ist der **Wirkungsgrad** η der Solarzelle. Unter Verwendung von Gl. (2.52) folgt

$$(2.53) \quad \eta = \frac{FF U_{oc} J_{sc}}{P_{\text{Licht}}} .$$

P_{Licht} ist die eingestrahelte Lichtleistung. Die **Standardbedingungen zur Messung des Wirkungsgrads** terrestrischer Solarzellen und PV-Module sind

- a) Beleuchtung der Solarzelle mit AM1,5G-Sonnenspektrum [2.12 Seite 331],
- b) $P_{\text{Licht}} = 1000 \text{ W/m}^2$,
- c) $T = 25^\circ\text{C}$.

U_{oc} , J_{sc} , FF und η nennt man die **Kennwerte** der Solarzelle. Aus Gl. (2.48) ergibt sich

$$(2.54) \quad J_{sc} = J_{ph} \text{ und}$$

$$(2.55) \quad U_{oc} = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{J_{ph}}{J_0} + 1\right) .$$

Ferner gilt für $q U_{oc} > 10 kT$ die empirische Gleichung [2.91 Seite 80]

$$(2.56) \quad FF \approx \frac{q U_{oc} / kT - \ln(q U_{oc} / kT + 0,72)}{q U_{oc} / kT + 1} .$$

Reale Solarzellen weichen in zahlreichen Punkten von der oben diskutierten idealen Solarzelle ab. Davon lassen sich folgende analytisch behandeln und können durch einfache Korrekturen in Gl. (2.48) berücksichtigt werden:

- a) Reale Solarzellen haben eine endliche Größe. An den Oberflächen können Überschußladungsträger rekombinieren.
- b) Beleuchtung mit Sonnenlicht erzeugt ein räumlich inhomogenes Photogenerationsprofil.
- c) In realen Solarzellen findet man Serienwiderstände und lokale Kurzschlüsse.
- d) Generation und Rekombination von Ladungsträgern in der Raumladungszone sind nicht vernachlässigbar.

Diese Korrekturen werden ausführlich in der Literatur behandelt, siehe z. B. [2.2 Seite 81]. Für andere Korrekturen, wie z. B. *pn*-Übergänge mit realistischen Diffu-

sionsprofilen, gibt es keine allgemeine analytische Lösung. Deswegen werden oft numerische Simulationen verwendet. Für mc Si mit räumlich inhomogenen Halbleitereigenschaften sind dreidimensionale Simulationen nötig, die sich allerdings mit heutigen Computern in größerem Maßstab kaum in absehbarer Zeit bewältigen lassen. Deswegen wird in Kapitel 7 ein einfaches, schnelles Verfahren vorgestellt, das mit eindimensionalen numerischen Simulationen die Kennwerte realistischer dreidimensionaler mc Si-Solarzellen aus gemessenen, räumlich inhomogenen Lebensdauerverteilungen berechnet.

Gitterfehler können nicht nur die Überschlußladungsträgerlebensdauern reduzieren, sondern auch die Beweglichkeiten der freien Ladungsträger, weil diese an den Gitterfehlern gestreut werden. Der Einfluß der Überschlußladungsträgerlebensdauern und Beweglichkeiten auf die Kennwerte idealer Solarzellen folgt aus den Gln. (2.49) und (2.50) unter Verwendung von (2.54), (2.55) und (2.56). Man erkennt, daß beide Größen mit den Exponenten $\pm 0,5$ in die Gln. (2.49) und (2.50) eingehen. Weil die Überschlußladungsträgerlebensdauern aber je nach Störstellenkonzentration um mehr als zwei Größenordnungen schwanken können (siehe z. B. Bild 7.3 auf Seite 148), wohingegen die Beweglichkeiten nur um etwa 20 % variieren [2.92], besitzen erstere das weitaus größere Verbesserungspotential. Aus diesem Grund werden in der vorliegenden Arbeit die Überschlußladungsträgerlebensdauern detailliert untersucht (siehe Teil C), während die Beweglichkeiten nicht weiter betrachtet werden.

2.5 Referenzen zu Kapitel 2

- 2.1 J. Dietl, D. Helmreich and E. Sirtl, *Crystals: Growth, Properties and Applications*, Vol. 5 (Springer-Verlag, Berlin 1981) p. 57.
- 2.2 A. Goetzberger, B. Voß und J. Knobloch, *Sonnenenergie: Photovoltaik* (Teubner, Stuttgart 1994).
- 2.3 H.-G. Wagemann und H. Eschrich, *Grundlagen der photovoltaischen Energiewandlung* (Teubner, Stuttgart 1994).
- 2.4 H. J. Möller, *Semiconductors for Solar Cells* (Artech House, London 1993).
- 2.5 G. Schumicki und P. Seegebrecht, *Prozeßtechnologie* (Springer Verlag, Berlin 1991).
- 2.6 J. Czochralski, *Z. phys. Chemie* **92**, (1977) 219.

- 2.7 C. Häbeler, H.-U. Höfs, W. Koch, G. Stollwerk, A. Müller, D. Karg and G. Pensl, *Formation and annihilation of oxygen donors in multicrystalline silicon for solar cells*, Materials Science and Engineering B **71** (2000) 39.
- 2.8 H. J. Möller, L. Long, M. Werner and D. Yang, *Oxygen and carbon precipitation in multicrystalline silicon*, physica status solidi (a) **171** (1999) 175.
- 2.9 S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, 2nd edition (Wiley, New York 1981).
- 2.10 J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen, *Nonlocal pseudopotential calculations for the electronic structure of eleven diamond and zinc-blende semiconductors*, Phys. Rev. B **14** (1976) 556.
- 2.11 H. Ibach und H. Lüth, *Festkörperphysik*, 5. Auflage (Springer-Verlag, Berlin 1999).
- 2.12 M. A. Green, *Silicon Solar Cells* (Centre for Photovoltaic Devices and Systems, University of New South Wales, Sydney 1995).
- 2.13 W. Shockley and W. T. Read, *Statistics of the recombination of holes and electrons*, Phys. Rev. **87** (1952) 835.
- 2.14 R. N. Hall, *Electron-hole recombination in germanium*, Phys. Rev. **87** (1952) 387.
- 2.15 C. T. Sah and W. Shockley, Phys. Rev. **109** (1957) 109.
- 2.16 C. T. Sah, L. Forbes, L. L. Rosier and A. F. Tasch Jr., *Thermal and optical emission and capture rates and cross sections of electrons and holes at imperfection centers in semiconductors from photo and dark junction current and capacitance experiments*, Solid State Electron. **13** (1970) 759.
- 2.17 K. Graff, *Metal Impurities in Silicon-Device Fabrication* (Springer-Verlag, Berlin 1995).
- 2.18 A. B. Sproul and M. A. Green, *Improved value for the silicon intrinsic carrier concentration from 275 to 375 K*, J. Appl. Phys. **70** (1991) 846.
- 2.19 M. A. Green, *Intrinsic concentration, effective densities of states, and effective mass in silicon*, J. Appl. Phys. **67** (1990) 2944.
- 2.20 W. P. Dumke, *Spontaneous radiative recombination in semiconductors*, Phys. Rev. **105** (1957) 139.
- 2.21 M. S. Tyagi and R. van Overstraeten, *Minority carrier recombination in heavily-doped silicon*, Solid State Electron. **26** (1983) 577.
- 2.22 H. Schlagenotto, H. Maeder and W. Gerlach, *Temperature dependence of the radiative recombination coefficient in silicon*, physica status solidi (a) **13** (1972) 277.
- 2.23 J. Dziewior and W. Schmid, *Auger coefficients for highly doped and highly excited silicon*, Appl. Phys. Lett. **31** (1977) 346.

- 2.24 R. Sinton and R. Swanson, *Recombination in highly injected silicon*, IEEE Trans. Electron. Devices **34** (1987) 1380.
- 2.25 P. P. Altermatt, J. Schmidt, M. Kerr, G. Heiser and A. G. Aberle, *Exciton-enhanced Auger recombination in crystalline silicon under intermediate and high injection conditions*, Proceedings of the 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference (James & James, London 2000) p. 243.
- 2.26 J. Schmidt, *Untersuchungen zur Ladungsträgerrekombination an den Oberflächen und im Volumen von kristallinen Silicium-Solarzellen* (Dissertation, Shaker Verlag, Aachen 1998) S. 199.
- 2.27 J. G. Fossum and D. S. Lee, *A physical model for the dependence of carrier lifetime on doping density in nondegenerate silicon*, Solid State Electron. **25** (1982) 741.
- 2.28 C. Hu and W. Oldham, *Carrier recombination through donors/acceptors in heavily doped silicon*, Appl. Phys. Lett. **35** (1979) 636.
- 2.29 A. Haug, *Remarks on the carrier density dependence of Auger recombination*, J. Phys. C **21** (1988) L287.
- 2.30 M. Takeshima, *Green's function formalism of band-to-band Auger recombination in semiconductors. Correlation effect*, Phys. Rev. **26** (1982) 917.
- 2.31 M. Takeshima, *Enhancement of Auger recombination in semiconductors by electron-hole plasma interactions*, Phys. Rev. **28** (1983) 2039.
- 2.32 Y. Vaitkus and V. Grivitskas, *Dependence of the rate of interband Auger recombination on the carrier density in silicon*, Sov. Phys. Semiconductors **15** (1981) 1102.
- 2.33 J. G. Fossum, R. Mertens, D. S. Lee and J. Nijs, *Carrier recombination and lifetime in highly doped silicon*, Solid State Electron. **26** (1983) 569.
- 2.34 P. T. Landsberg, *The band-to-band Auger effect in semiconductors*, Solid State Electron. **30** (1987) 1107.
- 2.35 K. Betzler and R. Conradt, *Two-electron band to band transitions in silicon*, Solid State Commun. **17** (1975) 823.
- 2.36 A. Hangleiter and R. Häcker, *Excitonic band-to-band Auger recombination in silicon*, Proceedings of the 18th International Conference on the Physics of Semiconductors (1987) p. 907.
- 2.37 A. Hangleiter and R. Häcker, *Enhancement of band-to-band Auger recombination by electron-hole correlations*, Phys. Rev. Lett. **65** (1990) 215.
- 2.38 R. Häcker and A. Hangleiter, *Intrinsic upper limits of the carrier lifetime in silicon*, J. Appl. Phys. **75** (1994) 7570.
- 2.39 N. F. Mott, *Metal-insulator transitions* (Taylor & Francis, London 1974).

- 2.40 J. R. Davis, A. Rohatgi, R. H. Hopkins, P. D. Blais, P. Rai-Choudhury, J. R. McCormick and H. C. Mollenkopf, *Impurities in silicon solar cells*, IEEE Trans. Electron. Devices **ED-27** (1980) 677.
- 2.41 R. H. Wu and A. R. Peaker, *Capture cross sections of the gold donor and acceptor states in n-type Czochralski silicon*, Solid State Electron. **25** (1982) 643.
- 2.42 K. Wünnel and P. Wagner, *Interstitial iron and iron-acceptor pairs in silicon*, Appl. Phys. A **27** (1982) 207.
- 2.43 K. Mishra, *Identification of Cr in p-type silicon using the minority carrier lifetime measurement by the surface photovoltage method*, Appl. Phys. Lett. **68** (1996) 3281.
- 2.44 A. L. P. Rotondaro, T. Q. Hurd, A. Kaniava, J. Vanhellefont, E. Simoen, M. M. Heyns, C. Claeys and G. Brown, *Impact of Fe and Cu contamination on the minority carrier lifetime of silicon substrates*, J. Electrochem. Soc. **143** (1996) 3014.
- 2.45 D. Walz, J.-P. Joly and G. Kamarinos, *On the recombination behaviour of iron in moderately boron-doped p-type silicon*, Appl. Phys. A **62** (1996) 345.
- 2.46 W. M. Bullis and H. R. Huff, *Interpretation of carrier recombination lifetime and diffusion length measurements in silicon*, J. Electrochem. Soc. **143** (1996) 1399.
- 2.47 C. Gerthsen und H. Vogel, *Physik*, 17. Auflage (Springer-Verlag, Berlin 1993) S. 767.
- 2.48 H. E. Ghitani and S. Martinuzzi, *Influence of dislocations on electrical properties of large grained polycrystalline silicon cells. II. Experimental results*, J. Appl. Phys. **66** (1989) 1723.
- 2.49 M. Suezawa, K. Sumino, H. Harada and T. Abe, *Nitrogen-oxygen complexes as shallow donors in silicon crystals*, Jpn. J. Appl. Phys. **25** (1986) L859.
- 2.50 J. Griffin, H. Navarro, J. Weber and L. Genzel in *Defects in Semiconductors*, edited by H. J. Bardeleben, Materials Science Forum Vol. **10-12** (Trans Tech Publications, Enfield 1986) p. 997.
- 2.51 T. Gregorkiewicz, H. H. P. Th. Beckmann and C. A. J. Ammerlaan, *Comparative study of Si-NL8 and Si-NL10 thermal-donor-related EPR centers*, Phys. Rev. B **41** (1990) 12628.
- 2.52 D. Karg, *Elektrische und optische Charakterisierung von multikristallinen Silicium-Solarzellen und Sauerstoff-korrelierten Defekten in Silicium* (Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 1999).
- 2.53 C. S. Fuller, J. A. Ditzenberger, N. B. Hannay and E. Bühler, Phys. Rev. A **96** (1954) 833.
- 2.54 P. Wagner and J. Hage, *Thermal double donors in silicon*, Appl. Phys. A **49** (1989) 123.

- 2.55 W. Götz, G. Pensl and W. Zulehner, *Observation of five additional thermal donor species TD12 to TD16 and of regrowth of thermal donors at initial stages of the new oxygen donor formation in Czochralski-grown silicon*, Phys. Rev. B **46** (1992) 4312.
- 2.56 R. C. Newman and R. Jones in *Oxygen in Silicon, Semiconductors and Semimetals 42*, edited by F. Shimura (Academic Press, Boston 1994) p. 290.
- 2.57 D. J. Chadi, *Oxygen-oxygen complexes and thermal donors in silicon*, Phys. Rev. B **41** (1990) 10595.
- 2.58 P. Deak, L. C. Snyder and J. W. Corbett, *Theoretical studies on the core structure of the 450°C oxygen thermal donors in silicon*, Phys. Rev. B **45** (1992) 11612.
- 2.59 P. Capper, A. W. Jones, E. J. Wallhouse and J. G. Wilkes, *The effects of heat treatment on dislocation-free oxygen-containing silicon crystals*, J. Appl. Phys. **48** (1977) 1647.
- 2.60 A. Kanamori and M. Kanamori, *Comparison of two kinds of oxygen donors in silicon by resistivity measurements*, J. Appl. Phys. **50** (1979) 8095.
- 2.61 P. Gaworzewski and K. Schmalz, *Oxygen-related donors formed at 600°C in silicon in dependence on oxygen and carbon content*, physica status solidi (a) **77** (1983) 571.
- 2.62 Y. Kamiura, F. Hashimoto and M. Yoneta, *Formation of new donors and structural defects during low-temperature oxygen precipitation in CZ-grown silicon*, physica status solidi (a) **123** (1991) 357.
- 2.63 V. Cazcarra and P. Zunino, *Influence of oxygen on silicon resistivity*, J. Appl. Phys. **51** (1980) 4206.
- 2.64 F. Ham, *Theorie of diffusion-limited precipitation*, J. Phys. Chem. Solids **6** (1958) 335.
- 2.65 D. Karg, A. Voigt, J. Krinke, C. Häbler, H.-U. Höfs, G. Pensl, M. Schulz and H. P. Strunk, *Formation and annihilation of new donors in ribbon growth on substrate silicon*, Solid State Phenomena **67–68** (1999) 33.
- 2.66 A. Borghesi, B. Pivac, A. Sassella and A. Stella, *Oxygen precipitation in silicon*, J. Appl. Phys. **77** (1995) 4169.
- 2.67 W. Bergholz in *Oxygen in Silicon, Semiconductors and Semimetals 42*, edited by F. Shimura (Academic Press, Boston 1994) p. 513.
- 2.68 K. Hölzlein, G. Pensl and M. Schulz, *Trap spectrum of the 'new oxygen donor' in silicon*, Appl. Phys. A **34** (1984) 155.
- 2.69 J. R. Patel, *Oxygen in silicon*, Proceedings of the Symposium on Semiconductor Silicon **77–2** (Electrochemical Society, 1977) 521.

- 2.70 T. M. Brown, *Effects of oxygen in silicon on device processing*, Semiconductor International (May 1987) 223.
- 2.71 W. Krühler, A. Endrös, M. Schmidt and J. Grabmaier, *Influence of solved carbon on the photovoltaic properties of crystalline silicon*, Proceedings of the 9th European Photovoltaic Solar Energy Conference (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 1989) p. 443.
- 2.72 U. Gösele, *The role of carbon and point defects in silicon*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. **59** (Materials Research Society, 1986) p. 419.
- 2.73 P. Gaworzewski and K. Schmalz, *Oxygen-related donors formed at 600°C*, physica status solidi (a) **77** (1983) 571.
- 2.74 Y. Kamiura, F. Hashimoto and M. Yoneta, *Formation of new donors and structural defects during low-temperature oxygen precipitation in CZ-grown silicon*, physica status solidi (a) **123** (1991) 357.
- 2.75 J. Lerouelle, *Influence of carbon on oxygen behaviour in silicon*, physica status solidi (a) **67** (1981) 177.
- 2.76 K. Yasutake, M. Umeno, H. Kawabe, H. Nakayama, T. Nishino and Y. Hamakawa, *Oxygen-related donors stable at 700-800°C in CZ-Si crystals*, Jpn. J. Appl. Phys. **21** (1982) 28.
- 2.77 A. R. Bean and R. C. Newman, *The effect of carbon on thermal donor formation in heat treated pulled silicon crystals*, J. Phys. Chem. Sol. **33** (1972) 255.
- 2.78 A. Bourret, *Oxygen aggregation in silicon*, in: Proceedings of the 13th International Conference on Defects in Semiconductors Vol. **14a**, edited by L. C. Kimerling and J. M. Parsey, Jr. (Metallurgical Society AIME, Warrendale, PA 1985) p. 129.
- 2.79 E. Weber, *Transition metals in silicon*, Appl. Phys. A **30** (1983) 1.
- 2.80 N. M. Johnson and C. G. Van de Walle, *Isolated monoatomic hydrogen in silicon*, in: *Hydrogen in Semiconductors II*, Semiconductors and Semimetals Vol. **61**, edited by N. H. Nickel (Academic Press, San Diego 1999) p. 13.
- 2.81 S. J. Pearton, J. W. Corbett and M. Stavola, *Hydrogen in Crystalline Semiconductors* (Springer-Verlag, Berlin 1992).
- 2.82 S. J. Pearton, J. W. Corbett and T. S. Shi, *Hydrogen in crystalline semiconductors*, Appl. Phys. A **43** (1987) 153.
- 2.83 J. I. Pankove, R. O. Wance and J. E. Berkeyheiser, *Neutralization of acceptors in silicon by atomic hydrogen*, Appl. Phys. Lett. **45** (1984) 1100.
- 2.84 W. L. Hansen, S. J. Pearton and E. E. Haller, *Low-temperature oxygen diffusion in silicon*, Appl. Phys. Lett. **44** (1984) 889.

- 2.85 M. L. Thewalt, E. C. Lightowers and J. I. Pankove, *Photoluminescence studies of the neutralization of acceptors in silicon by atomic hydrogen*, Appl. Phys. Lett. **46** (1985) 689.
- 2.86 G. G. DeLeo and W. B. Fowler, *Hydrogen-acceptor pairs in silicon: pairing effect on the hydrogen vibrational frequency*, Phys. Rev. B **31** (1985) 6861.
- 2.87 J. I. Pankove, D. J. Zanzucchi, C. W. Magee and G. Lucovsky, *Hydrogen localization near boron in silicon*, Appl. Phys. Lett. **46** (1985) 421.
- 2.88 G. G. DeLeo and W. B. Fowler, *Alternative dangling-bond passivation at a lattice vacancy in silicon*, Proceedings of the 13th International Conference on Defects in Semiconductors Vol. **14a**, edited by L. C. Kimerling and J. M. Parsey, Jr. (Metallurgical Society AIME, Warrendale, PA 1985) p. 745.
- 2.89 M. Tajima, U. Gosele, J. Weber and R. Sauer, *Photoluminescence associated with thermally induced microdefects in Czochralski-grown silicon crystals*, Appl. Phys. Lett. **43** (1983) 270.
- 2.90 F. Morehead, *The diffusivity of self-interstitials in silicon*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. **104** (Materials Research Society, 1988) p. 99.
- 2.91 M. A. Green, *Solar Cells* (Centre for Photovoltaic Devices and Systems, University of New South Wales, Sydney 1986) p. 62.
- 2.92 E. Suzuki, K. Tamura, K. Ohnishi and T. Sekigawa, *Characterisation of minority carrier parameters in mold cast multicrystalline silicon wafers*, Proceedings of the 13th European Photovoltaic Solar Energy Conference (Stephens, Bedford 1995) p. 1432.

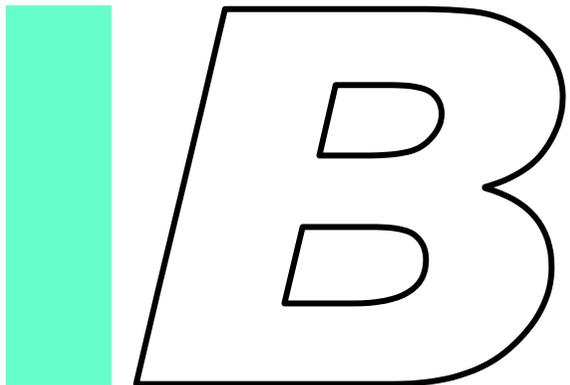


Optische Eigenschaften

Texturen

*Optimale Antireflex-
schichten für planare
Si-Solarzellen*

*Neuartiges Verfahren zur
Herstellung von porösen
SiO₂-Antireflexschichten*



3

Texturen

3.1 Übersicht.....	57
3.2 Zufällige Pyramiden.....	60
3.3 Gesägte V-Gräben.....	68
3.4 Poröses Silizium.....	72
3.5 Zusammenfassung.....	77
3.6 Referenzen zu Kapitel 3.....	78

3.1 Übersicht

Optisch poliertes Si reflektiert im für Solarzellen wichtigen Wellenlängenbereich über 30 % des auftreffenden Lichts. Prinzipiell gibt es zwei Möglichkeiten, die Reflexion¹ zu reduzieren: durch Texturen oder durch Antireflexschichten. Als Textur bezeichnet man eine geometrische Struktur auf der Oberfläche des Wafers. Sie besteht aus wiederkehrenden, meist gleichen oder ähnlichen Mikrostrukturen. Die Bezeichnung Textur sagt aber noch nichts über die optischen Eigenschaften aus. Sie hängen vom Verhältnis der Größe der Mikrostrukturen (l) zur Wellenlänge des auftreffenden Lichts (λ) ab. Hingegen steht bei Antireflexschichten der Ge-

¹ „Reflexion“ steht eigentlich für den physikalischen Vorgang, während der numerische Wert genaugenommen mit „Reflexionsvermögen“ zu bezeichnen ist. In der vorliegenden Arbeit wird für beides der Einfachheit halber der Begriff „Reflexion“ verwendet.

danke an die Verringerung der Reflexion durch destruktive Interferenz im Vordergrund. Die Begriffe Textur und Antireflexschicht schließen sich folglich nicht aus, sondern es gibt Texturen mit den optischen Eigenschaften von Antireflexschichten. Man nennt sie **poröse Antireflexschichten**. Im Einzelnen kann man die optischen Eigenschaften von Texturen wie folgt klassifizieren:

- a) Für $l \ll \lambda$ verhält sich die Textur wie ein homogenes Medium mit einem effektiven Brechungsindex (n_{eff}). Dieser ergibt sich aus dem Brechungsindex des texturierten Mediums (n_M) und dem Brechungsindex und Volumenanteil (n_L , V_L) des zwischen den Mikrostrukturen befindlichen Mediums (meist Luft) [3.1]:

$$(3.1) \quad n_{\text{eff}} = (1 - V_L)n_M + V_L n_L .$$

Wenn effektiver Brechungsindex und Schichtdicke an das Substrat und die Wellenlänge angepaßt sind (siehe Gl. (4.1) auf Seite 82), verhält sich die Textur wie eine Antireflexschicht.

- b) Für $l \leq \lambda$ wird das Licht gestreut (dies ist eine Beugungserscheinung). Das verbessert das Light-Trapping (engl.: Einfangen von Licht), d. h. die in der Solarzelle zurückgelegte Weglänge und somit die Absorption des Lichts nehmen zu.
- c) Texturen mit $l > \lambda$ bezeichnet man als **makroskopische Texturen**. Sie reflektieren das Licht nach den Gesetzmäßigkeiten der geometrischen Strahlenoptik. Um eine Verringerung der Reflexion zu erreichen, wird die Geometrie der Mikrostruktur so ausgelegt, daß Mehrfachreflexionen auftreten. Das Licht hat somit wiederholt Gelegenheit, in den Wafer einzudringen. Diese Texturen haben noch zwei weitere Vorteile:
- i) Das Light-Trapping wird verbessert, weil das Licht wegen der Brechung an den schrägen Flanken der Mikrostrukturen schräg durch die Solarzelle läuft.
 - ii) Es läßt sich leicht eine zusätzliche Antireflexschicht aufbringen. Dadurch erzielt man eine weitere Verringerung der Reflexion und – bei geeigneter Wahl des Antireflexschichtmaterials – auch eine elektronische Oberflächenpassivierung.

In diesem Kapitel werden Texturen aller drei Kategorien untersucht. Auf eine weitere poröse Textur, die poröse SiO₂-Antireflexschicht, wird im nächsten und übernächsten Kapitel eingegangen.

In der Einleitung zu der vorliegenden Arbeit wurde bereits erwähnt, daß (100)-Si-Oberflächen sehr einfach mit KOH-Lauge texturiert werden können. Es bilden sich unregelmäßig angeordnete Pyramiden (sogenannte **zufällige Pyramiden**), die die Reflexion nach dem in c) beschriebenen Prinzip sehr wirksam reduzieren. Deswegen haben sie sich in der Photovoltaik als Standardtextur für mono- und multikristallines Si durchgesetzt. Trotzdem gibt es bislang keine systematische Untersuchung der für mc Si-Solarzellen wichtigen kristallrichtungsabhängigen oder über alle Kristallrichtungen gemittelten Reflexion zufälliger Pyramiden [3.2]. Der Grund ist vermutlich der relativ große experimentelle Aufwand. In der vorliegenden Arbeit wurde daher eine Ray-Tracing-Software erstellt (engl. ray tracing: Verfolgung von [Licht-]Strahlen), mit der diese Werte in zweidimensionaler Näherung numerisch berechnet werden konnten.

Gesägte Gräben² besitzen auf mc Si bessere optische Eigenschaften als zufällige Pyramiden. 1990 wurden erstmals Gräben mit senkrechten Seitenwänden [3.3] eingeführt. Schon wenig später wurden preiswert herzustellende Gräben mit runden Seitenwänden [3.4] und schließlich mit schrägen Seitenwänden (sogenannte **gesägte V-Gräben** [3.5]) vorgeschlagen. Letztere können die Reflexion auf sehr niedrige Werte reduzieren. Allerdings hängt die Reflexion stark vom Öffnungswinkel und der Tiefe der Gräben und vom unvermeidbaren Radius an der Spitze des Sägeblatts ab. Dieser wird durch Diamantkörner in den Sägeblättern hervorgehoben und erzeugt ein abgerundetes Tal in den Gräben. Bislang hat eine Arbeitsgruppe zwei Untersuchungen über die Reflexion gesägter V-Gräben als Funktion der Geometrie der Gräben veröffentlicht [3.5, 3.6]. Die Untersuchungen beschränken sich allerdings auf insgesamt nur zwei Fälle mit unterschiedlichen Öffnungswinkeln, Grabentiefen und Talradien. Mit der in der vorliegenden Arbeit erstellten Ray-Tracing-Software wurde die Reflexion von gesägten V-Gräben erstmals systematisch als Funktion des Öffnungswinkels und Radius/Tiefe-Verhältnisses berechnet. Daraus ergab sich, daß es bei festem Radius/Tiefe-Verhältnis einen optimalen Öffnungswinkel gibt. Dieses Ergebnis ist in der Praxis sehr wichtig für das Profilieren der zur Herstellung der V-Gräben verwendeten Sägeblätter.

Sehr gut für mc Si geeignet sind mit sauren Ätzlösungen hergestellte Texturen, weil sie relativ unabhängig von der Kristallorientierung sind. Man bezeichnet sie als **poröses Si** (por Si). Die Herstellungsverfahren gliedern sich in chemische und elektrochemische Verfahren. Für Solarzellen sind die chemischen aus Kostengründen zu bevorzugen, die elektrochemischen bieten dafür aber eine größere Kontrol-

² Präzise gesagt, handelt es sich um profiligeschliffene Gräben.

le über den Ätzzvorgang. In diesem Kapitel wird ein experimenteller Vergleich der Reflexion und Mikrostruktur fast aller derzeit bekannten por Si-Texturen vorgestellt (eine por Si-Textur konnte nicht untersucht werden, weil das Herstellungsverfahren nicht veröffentlicht wurde [3.7]). Ferner wird die in der Literatur vorgeschlagene Wirkungsgradsteigerung durch Ausnutzung der Photolumineszenz von por Si-Antireflexschichten kritisch diskutiert.

Außer den in diesem Kapitel behandelten Texturen gibt es weitere, wie z. B. ionengeätzte und gelaserte [3.8]. Sie zeichnen sich jedoch meist durch relativ lange Prozeßzeiten und hohe Herstellungskosten aus.

3.2 Zufällige Pyramiden

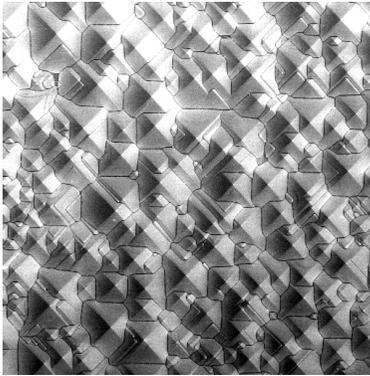
Experiment

Mc Si und (100)-orientiertes FZ Si (beide glanzgeätzt, ca. $1,5 \Omega\text{cm}$, Bor-dotiert, ca. $300 \mu\text{m}$ dick) wurden mit einer Lauge bestehend aus 6 % Isopropanol, 1,5 % KOH und Wasser bei 75°C für 45 min anisotrop geätzt. Anschließend wurde die Mikrostruktur der Proben mittels Rasterelektronenmikroskopie charakterisiert (Zeiss DSM 940) und die globale Reflexion im Wellenlängenbereich zwischen 400 und 1150 nm gemessen (Bentham M300 Monochromator, Ulbricht-Kugel und geeichte Referenzstandards der Firma Labsphere). Die Reflexionsmessungen erfolgten unter einem Einfallswinkel³ von 8° , wie es bei Messungen mit der Ulbricht-Kugel aus technischen Gründen nötig ist. Der Meßfleck hatte einen Durchmesser von ca. 1 cm. Bei der Reflexionsmessung von texturiertem mc Si wurde darauf geachtet, daß der Meßfleck viele kleine, unterschiedlich orientierte Körner überdeckt.

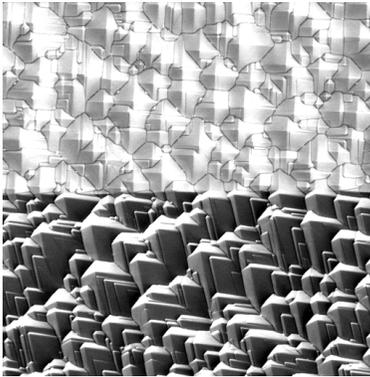
Ergebnisse und Diskussion

Die Bilder 3.1 a) bis c) zeigen die Elektronenmikroskopaufnahmen von anisotrop texturiertem FZ und mc Si. Auf dem (100)-orientierten FZ Si sind zufällige Pyramiden mit quadratischer Grundfläche entstanden, die im Mittel eine Größe von etwa $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ besitzen. Auf mc Si findet man in Abhängigkeit von der Kristallorientierung mehr oder weniger stark geneigte Pyramiden. Aus dem Neigungswinkel kann auf die Kristallorientierung geschlossen werden. So ist z. B. das obere Korn in Bild 3.1 b) (100)-orientiert, weil es die gleichen aufrechten Pyramiden besitzt wie das untersuchte (100)-orientierte FZ Si. Das obere Korn in Bild 3.1 c) ist

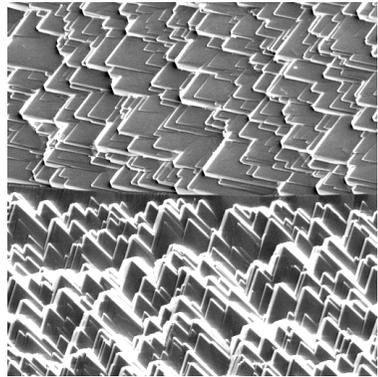
³ Unter Einfallswinkel wird in dieser Arbeit der Winkel zwischen der Substratnormalen und dem einfallenden Licht verstanden.



a)



b)



c)

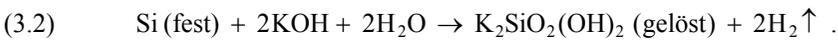
Bilder 3.1: Elektronenmikroskopaufnahmen von mit KOH-Lauge anisotrop texturiertem Si in Draufsicht. a) (100)-orientiertes FZ Si. b) und c) Mc Si mit je zwei durch eine horizontale Korngrenze getrennten, unterschiedlich orientierten Körnern. Das Korn in Bild b) oben ist (100)-orientiert, in Bild c) oben nahezu (111)-orientiert. Die Breite der Bildausschnitte beträgt jeweils 203 μm .

hingegen nahezu (111)-orientiert, weil die Pyramiden fast vollständig geneigt sind.

Die Erklärung für die Bildung der Pyramiden liefert eine Betrachtung des Ätzprozesses auf atomarer Ebene. Und zwar sind Si-Atome, die sich in einer (100)-Oberfläche befinden, rückseitig nur zweifach gebunden, während Si-Atome in (111)-Oberflächen dreifach gebunden sind. Aus diesem Grund ist die Ätzrate von geeigneten, nicht zu reaktiven Ätzlösungen auf (100)-Oberflächen um eine bis zwei Größenordnungen höher als auf (111)-Oberflächen. Beim Ätzen von (100)-Oberflächen werden deswegen (111)-Oberflächen freigelegt, die die Seitenflächen der beobachteten Pyramiden bilden.

Bild 3.2 zeigt die Einheitszelle von Si, nachdem eine anisotrope Ätzlösung auf die rechte (100)-Oberfläche eingewirkt hat. Man erkennt, daß bis auf das zweifach gebundene Atom an der Spitze tatsächlich alle Atome auf der Oberfläche der Pyramide dreifach gebunden sind. Durch weitere Ätzangriffe wird die Pyramide deswegen vornehmlich von der Spitze her abgeschält, wodurch sich an den Seitenflächen kleinere Pyramiden bilden. Dieser Effekt ist deutlich in Bild 3.1 b) unten zu erkennen.

Der Vollständigkeit halber sei die chemische Nettoreaktionsgleichung von Si und KOH-Lauge erwähnt:



Die ablaufenden Einzelreaktionen werden ausführlich in [3.9] beschrieben.

Bild 3.3 zeigt die gemessene wellenlängenabhängige globale Reflexion von zufälligen Pyramiden auf multi- und monokristallinem Si im Vergleich zu planarem Si. Die ebenfalls eingezeichneten numerisch simulierten Werte werden weiter unten diskutiert. Der Abbildung kann man entnehmen, daß die Reflexion zunächst mit zunehmender Wellenlänge abfällt. Der Grund ist die Abnahme von Brechungsindex und Extinktionskoeffizient, siehe Bild 3.4. Oberhalb von 1000 nm beobachtet man einen starken Anstieg der gemessenen Reflexion aufgrund von an der Warrückseite reflektiertem Infrarotlicht, das in Si schlecht absorbiert wird. Deswe-

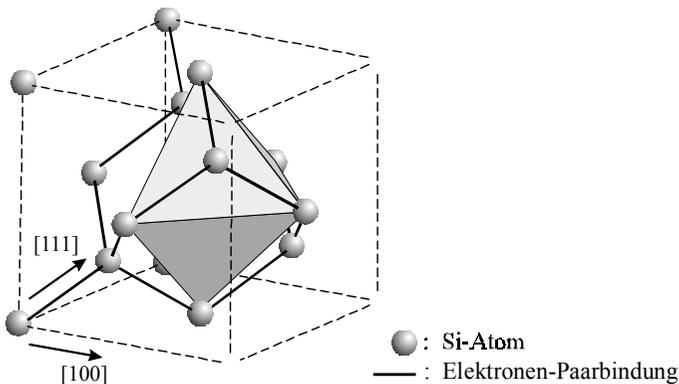


Bild 3.2: Einheitszelle von Si, nachdem die rechte, (100)-orientierte Oberfläche anisotrop geätzt wurde. Es ist eine Pyramide mit (111)-orientierten Seitenflächen entstanden. Diese sind der Deutlichkeit halber grau unterlegt.

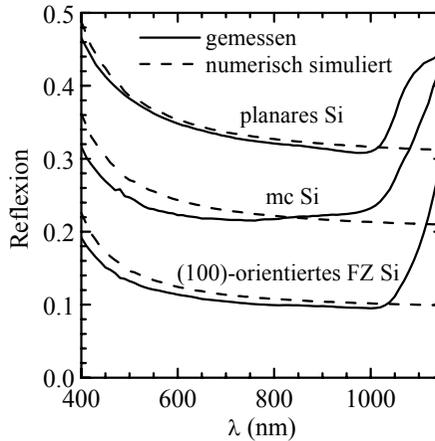


Bild 3.3: Gemessene und numerisch simulierte globale Reflexion von zufälligen Pyramiden auf multi- und monokristallinem Si im Vergleich zu planarem Si.

gen hängt die Reflexion in diesem Wellenlängenbereich stark von der Waferdicke ab. Um diesen Einfluß zu eliminieren, wurde zu Vergleichszwecken die Reflexion nur im Wellenlängenbereich zwischen 400 und 1000 nm gemittelt, siehe Tabelle 3.1. Aus der Tabelle geht hervor, daß die gemessene mittlere Reflexion von planarem Si durch aufrechte Pyramiden von 34,5 % auf 11,4 % reduziert wird. Aus $0,345 \times 0,345 = 0,119 \approx 0,114$ folgt, daß aufrechte Pyramiden das Licht im wesentlichen zweifach reflektieren. Die mittlere Reflexion von zufälligen Pyramiden auf mc Si ist ungefähr gleich dem arithmetischen Mittelwert aus der Reflexion von planarem Si und aufrechten Pyramiden. Wegen des relativ kleinen Meßflecks (siehe oben) wird dieses Ergebnis allerdings erst durch die im folgenden beschriebenen numerischen Simulationen bestätigt.

Ray-Tracing

Unter Verwendung des wellenlängenabhängigen Brechungsindex und Extinktionskoeffizienten von Si (Bild 3.4) und der winkelabhängigen Fresnel-Koeffizienten [3.10] wurde die Reflexion von anisotrop texturiertem Si mittels Ray-Tracing numerisch simuliert. Die verwendete zweidimensionale Simulation liefert exakte Werte für aufrechte Pyramiden und Näherungswerte für geneigte Pyramiden. In den Rechnungen wurde angenommen, daß die Si-Wafer senkrecht beleuchtet werden (Standardtestbedingung für Solarzellen). Die Reflexion an der Rückseite der Wafer wurde vernachlässigt, um den Einfluß der Waferdicke auszu-

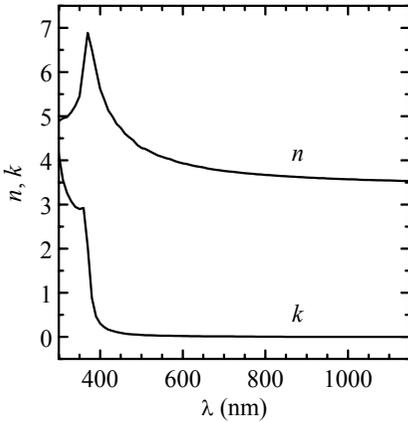


Bild 3.4: Brechungsindex n und Extinktionskoeffizient k von Si als Funktion der Wellenlänge [3.11]. Der Extinktionskoeffizient berechnet sich gemäß $k = \alpha \lambda / 4\pi$ aus dem in Bild 2.7 auf Seite 16 dargestellten Absorptionskoeffizienten α .

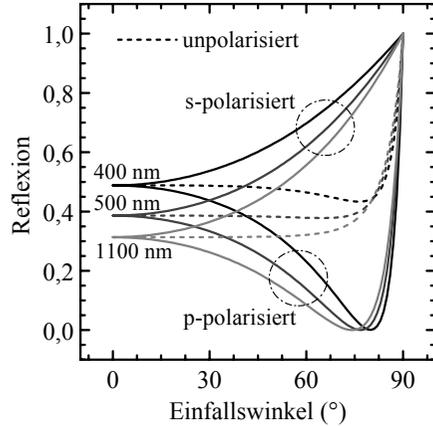


Bild 3.5: Berechnete Reflexion von planarem Si als Funktion des Einfallswinkels für s-, p- und unpolarisiertes Licht und drei verschiedene Wellenlängen. Eine detaillierte Diskussion der Reflexion absorbierender Medien als Funktion des Einfallswinkels findet man z. B. in [3.12].

Tab. 3.1: Im Wellenlängenbereich zwischen 400 und 1000 nm gemittelte gemessene und numerisch simulierte Reflexion von zufälligen Pyramiden auf mono- und multikristallinem Si im Vergleich zu planarem Si.

Oberfläche	gemessene Reflexion (%)	numerisch simulierte Reflexion (%)
planares Si	34,5	35,2
Pyramiden auf mc Si	23,1	24,3
Pyramiden auf (100)-Si	11,4	12,5

schließen. Das entspricht der Annahme einer unendlichen Waferdicke.

Weil senkrecht (s) und parallel (p) zur Einfallsebene polarisiertes Licht außer für senkrechten und streifenden Einfall unterschiedlich stark reflektiert wird (Bild 3.5), wurde die Reflexion für beide Polarisationsrichtungen getrennt ermittelt. Das arithmetische Mittel aus diesen Werten ist gleich der für Solarzellen maßgeblichen Reflexion von unpolarisiertem Licht.

Ergebnisse und Diskussion

Anhand von Bild 3.2 kann man leicht zeigen, daß aufrechte Pyramiden einen Öffnungswinkel von $2 \arctan(2^{-0,5}) \approx 70,5^\circ$ besitzen. Daraus ergibt sich der in Bild 3.6 dargestellte Querschnitt durch eine anisotrop texturierte (100)-orientierte Si-Oberfläche. Außerdem zeigt die Abbildung den Verlauf von zwei mehrfach an einem Graben zwischen zwei Pyramiden reflektierten Strahlen und die im Wellenlängenbereich zwischen 400 und 1000 nm gemittelte Reflexion als Funktion des Ortes. Der in der Nähe der Mitte des Grabens auftreffende Strahl wird dreifach reflektiert, während der weiter außen auftreffende Strahl nur zweifach reflektiert wird. Die Reflexion ist folglich in der Nähe der Mitte des Grabens geringer. Die letzte Reflexion des dreifach reflektierten Strahls erfolgt allerdings unter einem so großen Einfallswinkel, daß der zugehörige Reflexionskoeffizient sehr groß ist, siehe Bild 3.5. Insgesamt ist deswegen die Reflexion in der Nähe der Mitte des Grabens im Vergleich zu den Flanken nur um 2,4 % absolut reduziert. Im Einklang mit der früheren Abschätzung bestimmen folglich im wesentlichen Zweifachreflexionen die flächengemittelte Reflexion von aufrechten Pyramiden.

Die numerisch simulierte Reflexion von aufrechten Pyramiden und planarem Si als Funktion der Wellenlänge ist zusammen mit den gemessenen Werten in Bild

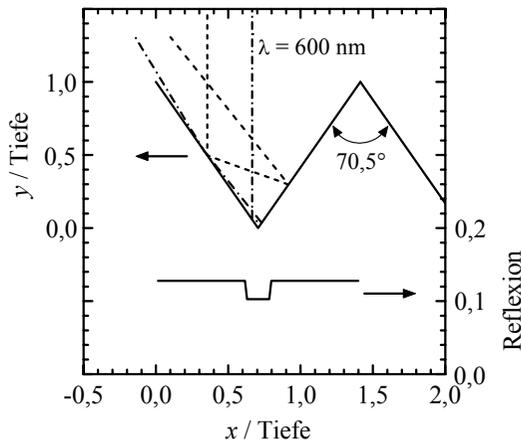


Bild 3.6: Oben: Querschnitt von anisotrop geätzten Pyramiden auf (100)-orientiertem Si. Die gestrichelten Linien zeigen den Verlauf von zwei mehrfach reflektierten Lichtstrahlen (Wellenlänge = 600 nm). Unten: Numerisch simulierte, im Wellenlängenbereich zwischen 400 und 1000 nm gemittelte Reflexion als Funktion des Ortes.

3.3 dargestellt. Unterhalb von 1000 nm (also außerhalb des Bereichs der Rückseitenreflexion) stimmen gemessene und berechnete Werte gut überein. Die berechneten Werte liegen etwas über den gemessenen, weil a) der Einfallswinkel während den Messungen 8° statt wie in den Rechnungen 0° betrug, b) sich eine dünne natürliche Oxidschicht auf den Wafern befand und c) die Oberfläche des planaren Wafers lediglich glanzgeätzt und nicht optisch poliert war.

Bild 3.7 zeigt einen Querschnitt durch anisotrop geätzte Pyramiden, die um den Winkel β geneigt sind. Der Neigungswinkel β ist hier definiert als der Winkel zwischen der Substratnormalen und der durch die Spitze der Pyramiden laufenden Winkelhalbierenden. Somit haben aufrechte Pyramiden einen Neigungswinkel von 0° , vollständig geneigte Pyramiden von $90^\circ - 70,5^\circ/2 = 54,75^\circ$. In Bild 3.8 ist die numerisch simulierte, im Wellenlängenbereich zwischen 400 und 1000 nm gemittelte Reflexion der Pyramiden als Funktion von β dargestellt. Für aufrechte Pyramiden erhält man einen Wert von 12,5 %, der mit zunehmendem Neigungswinkel zunächst bis zu einem sehr flachen Minimum von 12,2 % bei $\beta = 9,8^\circ$ abfällt. Für größere Neigungswinkel steigt die Reflexion stark an, bis sie den Wert von poliertem Silizium (35,2 %) erreicht. Dieser Verlauf kann sehr gut mit der Häufigkeit von Ein- und Mehrfachreflexionen erklärt werden, siehe Bild 3.9. Aufrechte Pyramiden reflektieren das Licht zwei- und dreifach. Zwischen 0° und 15° nimmt der Anteil der Dreifachreflexionen zu. Deshalb sinkt die Reflexion zunächst, bis ober-

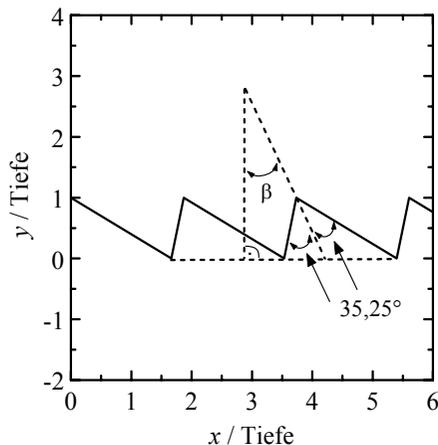


Bild 3.7: Querschnitt durch anisotrop geätzte Pyramiden in Si, die um den Winkel β geneigt sind.

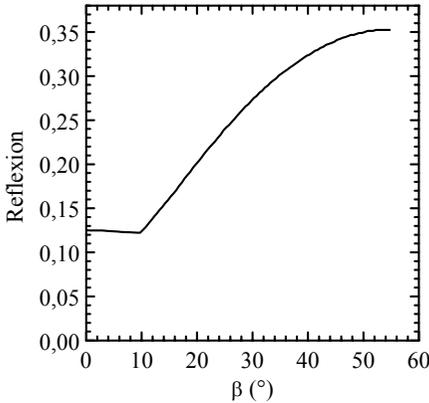


Bild 3.8: Numerisch simulierte, im Wellenlängenbereich zwischen 400 und 1000 nm gemittelte Reflexion von anisotrop geätzten Pyramiden in Si als Funktion des Neigungswinkels. Zweidimensionale Näherung.

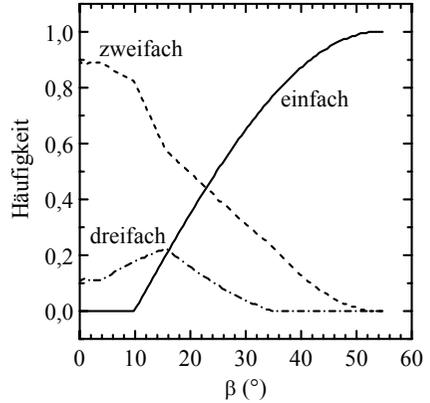


Bild 3.9: Numerisch simulierte Häufigkeit von Einfach-, Zweifach- und Dreifachreflexionen an anisotrop geätzten Pyramiden in Si als Funktion des Neigungswinkels. Die Werte sind im Wellenlängenbereich zwischen 400 und 1000 nm gemittelt. Zweidimensionale Näherung.

halb von $9,8^\circ$ Einfachreflexionen auftreten, so daß bei diesem Winkel das angesprochene Minimum entsteht. Für sehr große Neigungswinkel wird das Licht erwartungsgemäß vorwiegend einfach reflektiert.

Die Reflexion von zufälligen Pyramiden auf mc Si ist gleich der über alle Neigungswinkel gemittelten Reflexion. Sie ist als Funktion der Wellenlänge zusammen mit der gemessenen Reflexion in Bild 3.3 dargestellt. Trotz der nur zweidimensionalen Simulation und der relativ kleinen Meßfläche stimmen die Werte gut überein.

In Tabelle 3.1 ist die im Wellenlängenbereich zwischen 400 und 1000 nm gemittelte, numerisch simulierte und gemessene Reflexion von zufälligen Pyramiden auf mc Si im Vergleich zu den Werten für planares Si und zufällige Pyramiden auf (100)-orientiertem monokristallinen Si aufgeführt. Aus den oben bereits erwähnten Gründen ist die gemessene Reflexion um jeweils etwa 1 % absolut geringer als die numerisch simulierte. Zufällige Pyramiden auf mc Si verringern die Reflexion um etwa 11 % absolut im Vergleich zu planarem Si. Trotzdem ist sie aber immer noch um etwa 12 % absolut größer als die von zufälligen Pyramiden auf (100)-orientiertem Si, was das große Potential alternativer Texturen auf mc Si verdeutlicht.

3.3 Gesägte V-Gräben

Experiment

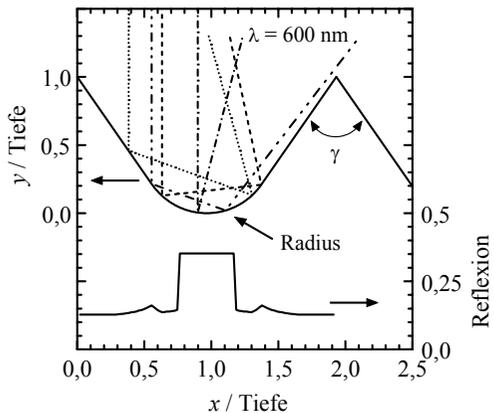
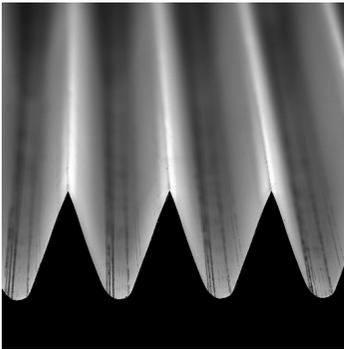
Mit einer Chipsäge (Firma Disco) und einem zuvor mittels SiC-Plättchen V-förmig profilierten 150 μm breiten Chipsägeblatt (Firma Winter; Diamantkörner in Nickelmatrix) wurde die Oberfläche von Si-Wafern strukturiert. Nach isotropem Sägeschadenätzen mit $\text{HNO}_3/\text{CH}_3\text{COOH}/\text{HF}$ (CP4) wurden Elektronenmikroskopaufnahmen angefertigt (Zeiss DSM 940).

Ray-Tracing

Mit der in der vorliegenden Arbeit erstellten Ray-Tracing-Software wurde die globale Reflexion von gesägten V-Gräben als Funktion des Öffnungswinkels und des Verhältnisses von Radius zu Tiefe der Gräben berechnet.

Ergebnisse und Diskussion

Bild 3.10 links zeigt die Elektronenmikroskopaufnahme von gesägten V-Gräben nach Sägeschadenätze. Charakteristisch sind die durch die Körnung des Säge-



Bilder 3.10: Links: Elektronenmikroskopaufnahme von gesägten V-Gräben in Si nach isotroper Sägeschadenätze. Breite des Bildausschnitts: 507 μm . Rechts oben: Schematischer Querschnitt durch gesägte V-Gräben. Der Öffnungswinkel γ der Gräben beträgt in diesem Beispiel $70,5^\circ$ und der Radius ist gleich $0,5 \times$ Tiefe der Gräben. Die gestrichelten Linien zeigen den Verlauf von vier reflektierten Lichtstrahlen (Wellenlänge = 600 nm). Rechts unten: Numerisch simulierte, im Wellenlängenbereich zwischen 400 und 1000 nm gemittelte Reflexion als Funktion des Ortes. Links und rechts von dem in der Mitte der Gräben liegenden Hauptreflexionsmaximum treten flache lokale Maxima auf, die durch Mehrfachreflexionen mit erhöhtem Einfallswinkel verursacht werden. Die flächen- und im Wellenlängenbereich zwischen 400 und 100 nm gemittelte Reflexion beträgt 18,4 %.

blatts (und geringfügig auch durch die isotrope Ätze) entstandenen runden Täler und die trotz der isotropen Ätze sehr spitzen Stege. Daraus ergibt sich der in Bild 3.10 rechts gezeigte schematische Querschnitt. In der Abbildung ist außerdem der Verlauf von vier reflektierten Lichtstrahlen und die im Wellenlängenbereich zwischen 400 und 1000 nm gemittelte Reflexion als Funktion des Ortes dargestellt. In diesem Beispiel wurde der gleiche Öffnungswinkel γ angenommen wie der von anisotrop geätzten Pyramiden auf (100)-orientierter Si-Oberfläche. Deswegen lassen sich die Bilder 3.6 und 3.10 direkt vergleichen, wenn man Bild 3.6 als Querschnitt von V-Gräben mit spitzen Tälern interpretiert. Man erkennt, daß die runden Täler im Vergleich zu den spitzen zu einer starken Erhöhung der Reflexion in der Nähe der Mitte der Gräben führen. An den runden Tälern wird das Licht lediglich einfach reflektiert statt dreifach wie bei den spitzen Tälern.

Der Einfluß runder Täler läßt sich durch kleine Radien und tiefe Gräben verringern. Die Größe der Radien wird jedoch durch die Größe der Diamantkörner im Sägeblatt festgelegt, während die Tiefe durch die erforderliche mechanische Stabilität der aus Kostengründen nicht beliebig dicken Solarzellen vorgegeben ist. Allein der Öffnungswinkel kann in weiten Grenzen variiert werden. Nun könnte man vermuten, daß möglichst kleine Öffnungswinkel die niedrigste Reflexion liefern, weil das auf die schrägen Flanken treffende Licht in diesem Fall sehr oft reflektiert wird. Ein kleinerer Öffnungswinkel erhöht aber auch den Flächenanteil der runden Täler und somit den Anteil von weniger oft reflektiertem Licht. Dieser gegenläufige Effekt führt dazu, daß es für ein bestimmtes Verhältnis von Radius zu Tiefe einen optimalen Öffnungswinkel gibt. Um diesen zu ermitteln, wurde die im Wellenlängenbereich zwischen 400 und 1000 nm gemittelte Reflexion als Funktion des Öffnungswinkels für verschiedene Verhältnisse von Radius zu Tiefe berechnet. Bild 3.11 zeigt das Ergebnis. Betrachtet man zunächst den Fall eines verschwindenden Radius, so nimmt die Reflexion mit dem Öffnungswinkel stufenweise ab. Der Grund ist eine Erhöhung der Zahl der Reflexionen bei bestimmten Öffnungswinkeln, siehe Bild 3.12 links. Z. B. steigt der Anteil von Zweifachreflexionen auf Kosten des Anteils von Einfachreflexionen, wenn γ kleiner als 120° wird. Für $72^\circ \leq \gamma \leq 90^\circ$ liegen schließlich nur noch Zweifachreflexionen vor, deren Anteil für $\gamma < 72^\circ$ wegen des Auftretens von Dreifachreflexionen wieder abfällt usw. Aus der Abbildung kann man entnehmen, daß jede Häufigkeit von N -fachreflexionen ($N = 1, 2, 3, \dots$) genau ein Maximum durchläuft. Bei endlichem Radius überlagert sich dieses Verhalten mit dem zunehmenden Einfluß der runden Täler, so daß die Häufigkeit der einzelnen N -fachreflexionen u. U. mehrere Maxima durchläuft, siehe Bild 3.12 rechts. Bei dem in dieser Abbildung dargestellten Fall für Radius/Tiefe = 0,2 überwiegen z. B. bei 60° die Dreifachreflexionen,

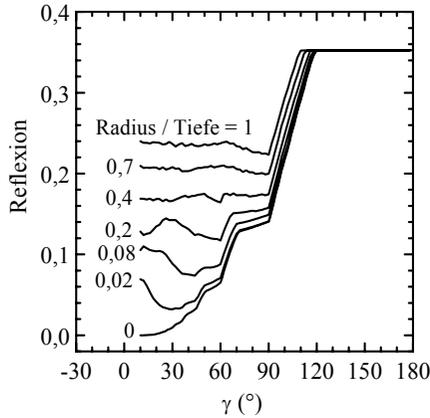
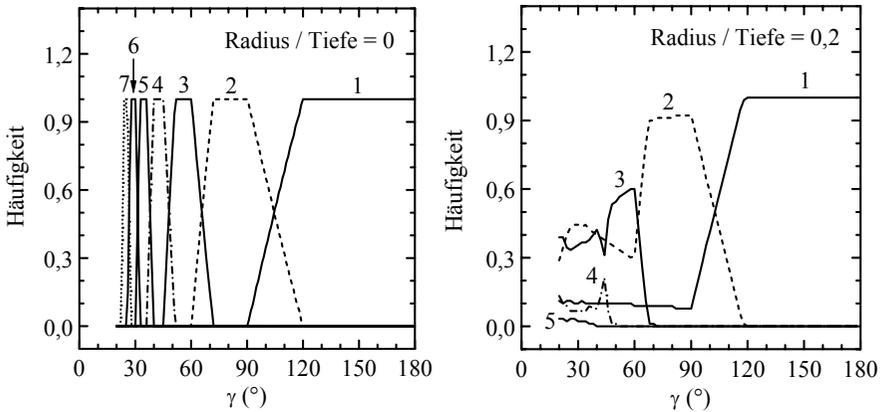


Bild 3.11: Numerisch simulierte, im Wellenlängenbereich zwischen 400 und 1000 nm gemittelte Reflexion von gesägten V-Gräben in Si als Funktion des Öffnungswinkels für verschiedene Verhältnisse von Radius zu Tiefe.



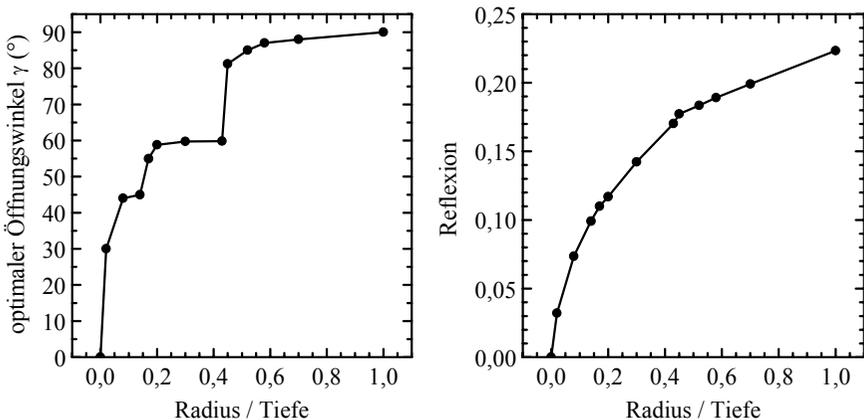
Bilder 3.12: Numerisch simulierte Häufigkeit von Einfach- und Mehrfachreflexionen an gesägten V-Gräben in Si als Funktion des Öffnungswinkels. Das Verhältnis von Radius zu Tiefe ist in der linken Grafik gleich Null und in der rechten gleich 0,2. Die Zahlen an den Kurven stehen für die Zahl der Reflexionen.

während bei 30° und 90° Zweifachreflexionen vorherrschen. Deswegen besitzt die entsprechende Reflexionskurve in Bild 3.11 ein Minimum bei einem optimalen Öffnungswinkel von 60°.

Der optimale Öffnungswinkel und die daraus resultierende minimale Reflexion sind als Funktion des Verhältnisses von Radius zu Tiefe in den Bildern 3.13 darge-

stellt. Offensichtlich läßt sich die Reflexion durch kleinere Radius/Tiefe-Verhältnisse kontinuierlich verringern. Dabei ist für bestimmte Radius/Tiefe-Verhältnisse eine sprunghafte Anpassung des Öffnungswinkels nötig. Der Grund ist, daß es sich bei diesen Werten lohnt, die nächst höhere Zahl von Reflexionen auszunutzen. Z. B. findet bei Radius/Tiefe = 0,44 ein Übergang von Zweifach- zu Dreifachreflexionen und bei Radius/Tiefe = 0,16 von Dreifach- zu Vierfachreflexionen statt. Unterhalb von Radius/Tiefe = 0,16 treten weitere, weniger ausgeprägte Stufen im Kurvenverlauf auf, die in der Grafik nicht aufgelöst sind.

Mit dem in dieser Arbeit profilierten Sägeblatt ließen sich V-Gräben mit einem minimalen Radius/Tiefe-Verhältnis von 0,19 herstellen (siehe Bild 3.10 links). Daraus folgt ein optimaler Öffnungswinkel von $55,5^\circ$ und eine im Wellenlängenbereich zwischen 400 und 1000 nm gemittelte Reflexion von 11,1 % (der tatsächliche Öffnungswinkel der in Bild 3.10 links dargestellten V-Gräben beträgt 40° und die Reflexion ist 12,5 %). In [3.5] wurden mit einer kleineren Sägeblattkörnung Radien von $8 \mu\text{m}$ erreicht. Nimmt man die gleiche Grabentiefe wie in Bild 3.10 links von $133 \mu\text{m}$ und einen optimalen Öffnungswinkel von 37° an, ergibt sich eine außerordentlich niedrige Reflexion von 6,4 %. Aus einem Vergleich mit den in Tabelle 3.1 aufgeführten Werten für zufällige Pyramiden folgt, daß gesägte V-Gräben hervorragend für hocheffiziente mono- und multikristalline Si-Solarzellen geeignet sind.



Bilder 3.13: Numerisch simulierter optimaler Öffnungswinkel (links) und sich daraus ergebende minimale Reflexion (rechts) von gesägten V-Gräben als Funktion des Verhältnisses von Radius zu Tiefe. Die Reflexion ist im Wellenlängenbereich zwischen 400 und 1000 nm gemittelt.

3.4 Poröses Silizium

Experiment

In Zusammenarbeit mit Dr. V. Yerokhov und Dr. I. Melnyk von der Elektro-physikalischen Abteilung der Technischen Universität Lviv, Ukraine, wurden poröse Si-Texturen auf 1,5 Ωcm p -dotiertem mc Si hergestellt. Anschließend wurde die Mikrostruktur der Proben mittels Rasterelektronenmikroskopie charakterisiert und die globale Reflexion im Wellenlängenbereich zwischen 400 und 1150 nm gemessen. Außerdem wurde die spektrale Photolumineszenz einer Probe bei Anregung mit einer Wellenlänge von 441,6 nm (d. h. der Wellenlänge eines He-Cd-Lasers) bestimmt.

Die zur Herstellung verwendeten sauren Ätzlösungen sind in Tabelle 3.2 aufgeführt. Die Herstellungsverfahren basieren darauf, daß das Si ständig lokal oxidiert und anschließend mit HF in Lösung überführt wird. Die Oxidation kann durch elektrischen Strom (Polung als Anode, d. h. Zufuhr von Löchern) oder durch starke Oxidationsmittel wie z. B. HNO_3 erfolgen. Die Größe und der Volumenanteil der Poren hängen von den Reaktionsraten der beiden Teilschritte ab (also von den Konzentrationsverhältnissen in den Ätzlösungen und der Temperatur) und außerdem von der Dotierung des Si, der Beleuchtung und von geringen Zusätzen oberflächenaktiver Substanzen und Katalysatoren. Für eine Beschreibung der einzelnen Verfahren sei auf die in der Tabelle zitierte Literatur verwiesen.

Tab. 3.2: In der vorliegenden Arbeit verwendete Ätzlösungen und gemessene, im Wellenlängenbereich zwischen 400 und 1000 nm gemittelte globale Reflexion von porösen Si-Texturen. In den Referenzen sind die verschiedenen Herstellungsverfahren beschrieben.

Textur	Ätzlösung	elektrochemisch	Reflexion (%)	Referenz
A	$\text{HF} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	ja	7,6 (ARC)	[3.13]
B	$\text{HF} + \text{H}_2\text{O} + \text{Dimethylformamid}$	ja	8,8	[3.14]
C	$\text{HF} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	nein	28,7	[3.15]
D	$\text{HF} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} +$ Oberflächenaktivator + Katalysator	nein	25,2	[3.16]

Ergebnisse und Diskussion

Textur A: Die Mikrostruktur von Textur A konnte mit dem verwendeten Elektronenmikroskop (Zeiss DSM 940, im Gegensatz zu Kapitel 5 ohne In-Lens-Detektor) nicht aufgelöst werden. Sie ist kleiner als < 100 nm und verhält sich wie eine poröse Antireflexschicht (ARC; engl. *antireflection coating*). Die optischen Eigenschaften des por Si-ARCs sind nahezu unabhängig von der Kristallorientierung. Bild 3.14 zeigt einen Vergleich der gemessenen spektralen Reflexion mit der eines konventionellen, in der Photovoltaikindustrie weit verbreiteten TiO_2 -ARCs. Die Reflexion des TiO_2 -ARCs wurde aus den im folgenden Kapitel gemessenen optischen Konstanten von TiO_2 berechnet, wobei die Schichtdicke optimal für planare Si-Solarzellen ist. Aus der Abbildung geht hervor, daß die Reflexion des por Si-ARCs aufgrund eines besser angepaßten Brechungsindex niedriger ist als die des TiO_2 -ARCs. Der por Si-ARC besitzt eine im Wellenlängenbereich zwischen 400 und 1000 nm gemittelte Reflexion von 7,6 %, die des TiO_2 -ARCs beträgt 10,6 %. Folglich sind por Si-ARCs sehr gut geeignet, die Reflexion von Si zu reduzieren. Für Solarzellenanwendungen haben sie aber den entscheidenden Nachteil, daß sie die Si-Oberfläche kaum passivieren [3.17]. Aus diesem Grund werden in der Praxis entweder die ebenfalls nicht passivierenden, aber äußerst preiswert mittels chemischer Gasphasenabscheidung bei Atmosphärendruck herstellbaren TiO_2 -ARCs oder hervorragend passivierende a-SiN_x-H-ARCs bevorzugt.

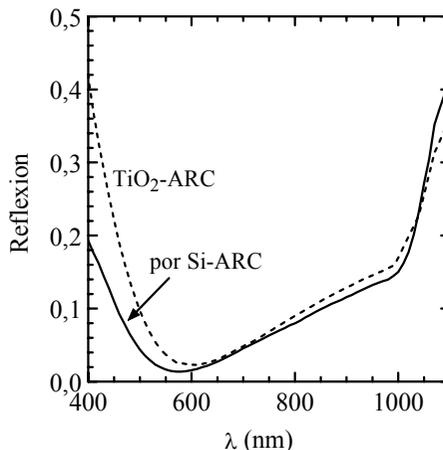


Bild 3.14: Gemessene Reflexion eines por Si-ARCs im Vergleich zur berechneten Reflexion eines optimierten TiO_2 -ARCs auf Si.

In der Literatur wird oft vorgeschlagen [3.18], die interne Quantenausbeute⁴ (*IQE*) und somit den Wirkungsgrad von Si-Solarzellen durch Ausnutzung der Photolumineszenz von por Si-ARCs zu erhöhen. Um die Größenordnung dieses Effekts abzuschätzen, wurde die spektrale Photolumineszenz von Textur A bei Anregung mit einer Wellenlänge von 441,6 nm gemessen. Aus Bild 3.15 geht hervor, daß das vom por Si-ARC emittierte Licht im Wellenlängenbereich zwischen 550 und 800 nm liegt, mit einer maximalen Intensität bei 680 nm. In diesem Wellenlängenbereich ist die *IQE* einer Standard-Si-Solarzelle mit unpassiviertem Emittor deutlich größer als für Wellenlängen unterhalb von 550 nm, siehe Bild 3.16. In dieser Grafik ist die mit dem eindimensionalen Bauelementesimulationsprogramm PC-1D [3.19] berechnete *IQE* einer Si-Solarzelle dargestellt, die sich außer durch die fehlende Emittorpassivierung durch eine hohe Diffusionslänge in der Basis und eine sehr gute Rückseitenpassivierung auszeichnet. Die stark reduzierte Blauempfindlichkeit dieser Solarzelle wird nicht nur durch die hohe Rekombinationsrate an der Emittoroberfläche, sondern zum Teil auch durch die Auger-Rekombination im

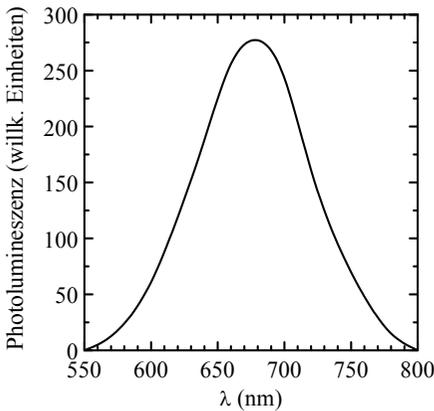


Bild 3.15: Gemessene spektrale Verteilung der Photolumineszenz eines por Si-ARCs bei 25°C. Anregungswellenlänge: 441,6 nm (He-Cd-Laser).

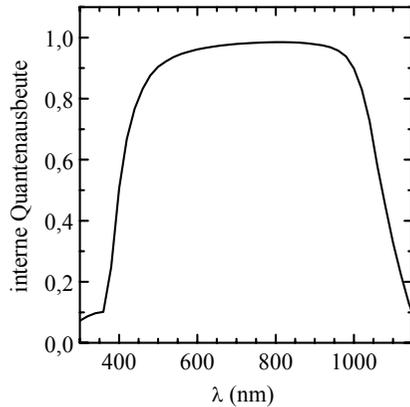


Bild 3.16: Mit dem eindimensionalen Bauelementesimulationsprogramm PC-1D berechnete interne Quantenausbeute einer Standard-Si-Solarzelle mit unpassiviertem Emittor. Die Simulationsparameter dieser Solarzelle werden im nächsten Kapitel auf Seite 89 beschrieben.

⁴ interne Quantenausbeute = Zahl der generierten Elektron-Loch-Paare/Zahl der absorbierten Photonen

Volumen des hochdotierten Emitters verursacht. Weil die Wirkungsgradsteigerung durch die gemessene Photolumineszenz für schlechte Blauempfindlichkeiten am größten ist, kann mit Hilfe dieser *IQE* die obere Grenze für diesen Effekt abgeschätzt werden. Im einzelnen werden dazu folgende Annahmen gemacht:

- a) Alle vom por Si-ARC absorbierten Photonen werden wieder emittiert, d. h. die Photolumineszenzausbeute ist 1.
- b) Die Emissionswellenlänge beträgt 680 nm.
- c) Die Emission erfolgt ungerichtet, d. h. die Hälfte der Photonen wird in Richtung Solarzelle, die andere Hälfte nach vorne emittiert und geht verloren.
- d) Alle in Richtung Solarzelle emittierten Photonen werden dort absorbiert.
- e) Der por Si-ARC absorbiert genau in dem Wellenlängenbereich, der die Erhöhung des Kurzschlußstroms maximiert. Das ist der Fall für $\lambda < 399$ nm, weil in diesem Bereich die interne Quantenausbeute kleiner ist als die Hälfte der internen Quantenausbeute bei $\lambda = 680$ nm.

Daraus folgt ein Anstieg der Kurzschlußstromdichte um $0,7 \text{ mA/cm}^2$ auf $38,9 \text{ mA/cm}^2$. Weiterhin ergibt sich unter Verwendung der Gln. (2.53) bis (2.56) auf Seite 47 eine Verbesserung des Füllfaktors um 1 % absolut auf 83,0 % und des Wirkungsgrads um 0,6 % absolut auf 19,8 %. Die Leerlaufspannung bleibt unverändert bei 613 mV. In der Praxis fallen diese Verbesserungen wesentlich geringer aus, weil der Absorptionsbereich des por Si-ARCs nicht optimal angepaßt und die Photolumineszenzausbeute wesentlich kleiner als Eins ist (Ref. [3.20]: $< 0,1$). Deswegen ist das Potential zur Wirkungsgradsteigerung durch Photolumineszenz von realen por Si ARCs derzeit eher gering.

Es soll noch erwähnt werden, daß stromlos hergestellte⁵ por Si-ARCs praktisch die gleichen für Solarzellenanwendungen relevanten optischen Eigenschaften besitzen wie die hier beschriebenen elektrochemischen por Si-ARCs. Allerdings sind auch die stromlosen por Si-ARCs nicht preiswerter als die in der Industrie verwendeten TiO_2 ARCs.

Textur B: Das elektrochemische Herstellungsverfahren B liefert eine räumlich sehr homogene Textur, die praktisch unabhängig von der Kristallorientierung ist. Bild 3.17 zeigt die Mikrostruktur im Querschnitt. Sie besteht aus etwa $1 \mu\text{m}$ breiten und $2,5 \mu\text{m}$ tiefen Poren. Deswegen treten im Wellenlängenbereich zwischen

⁵ mittels $\text{HF}/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ (engl. stain etch) auf n^+ -dotiertem Si

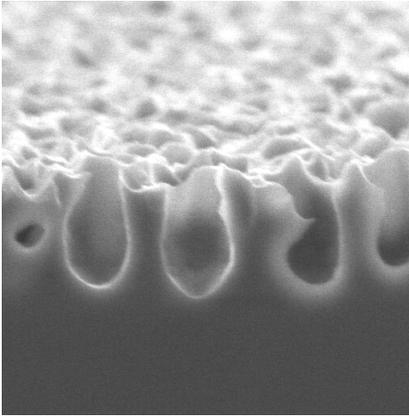


Bild 3.17: Elektronenmikroskopaufnahme eines Querschnitts von Textur B. Breite des Bildausschnitts: 10 μm .

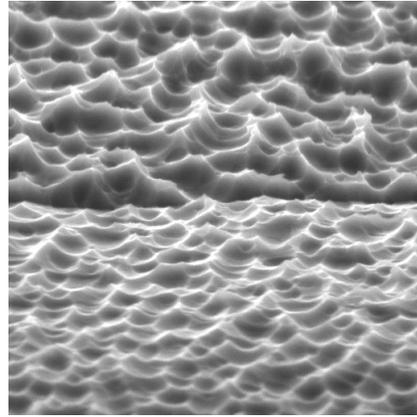


Bild 3.18: Elektronenmikroskopaufnahme einer Seitenansicht von Textur C auf zwei durch eine horizontale Korngrenze getrennten Si-Körnern. Breite des Bildausschnitts: 20 μm .

400 und 1150 nm sowohl Mehrfachreflexionen als auch Streuung auf. Bild 3.20 zeigt die gemessene spektrale Reflexion im Vergleich zu der von zufälligen Pyramiden auf mc Si. Aus der Abbildung kann man entnehmen, daß die Reflexion von Textur B im gesamten Wellenlängenbereich wesentlich geringer ist als die von zufälligen Pyramiden. Die zwischen 400 und 1000 nm gemittelte Reflexion beträgt 8,8 %, die der zufälligen Pyramiden ist 23,1 %. Besonders bemerkenswert ist die geringe Reflexion für $\lambda > 1000$ nm. Sie ist auf ein hervorragendes Light-Trapping aufgrund von in diesem Bereich vorherrschender Streuung zurückzuführen.

Textur C: Textur C wurde mit einem kostengünstigen stromlosen Verfahren hergestellt. Die Tiefe der entstandenen Poren hängt geringfügig von der Kristallorientierung ab, siehe Bild 3.18. Im Mittel sind die Poren allerdings so flach, daß die Reflexion deutlich oberhalb der von zufälligen Pyramiden liegt (Bild 3.20). Durch eine systematische Optimierung der Konzentrationsverhältnisse der Ätzlösung konnte die Reflexion nicht verbessert werden. Der im Bereich zwischen 400 und 1000 nm gemittelte Wert beträgt 28,7 %.

Textur D: Textur D wurde ebenfalls mit einem kostengünstigen stromlosen Verfahren hergestellt. Aus Bild 3.19 geht hervor, daß sich kugelsegmentförmige Poren gebildet haben. Auf (100)-orientierten Körnern sind die Kugelsegmente

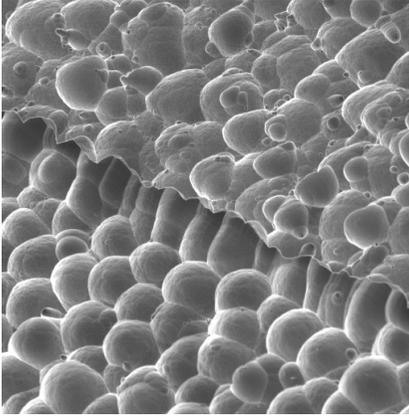


Bild 3.19: Elektronenmikroskopaufnahme einer Seitenansicht von Textur D. Von links oben nach rechts unten verläuft eine Korn-
grenze. Breite des Bildausschnitts: 203 μm .

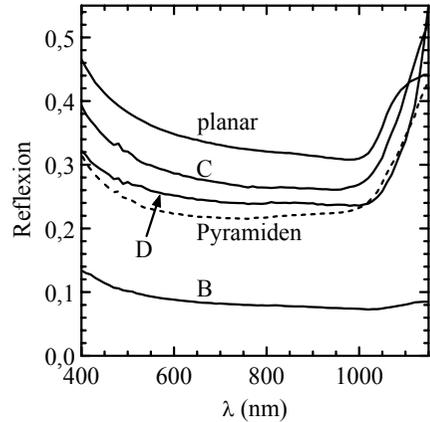


Bild 3.20: Gemessener spektraler Verlauf der globalen Reflexion der Texturen B, C und D im Vergleich zu planarem Si und zufälligen Pyramiden auf mc Si.

stärker ausgeprägt als auf Körnern mit anderer Orientierung. Folglich verhält sich die Ätzlösung nicht völlig isotrop. Die Reflexion ist etwas größer als die von zufälligen Pyramiden (Bild 3.20). Der im Wellenlängenbereich zwischen 400 und 1000 nm gemittelte Wert beträgt 25,2 %.

3.5 Zusammenfassung

Am weitesten verbreitet ist die Texturierung von Si-Solarzellen mit KOH-Lauge, wobei zufällige Pyramiden entstehen. In der vorliegenden Arbeit wurde erstmals die Reflexion von zufälligen Pyramiden auf mc Si mittels numerischem Ray-Tracing systematisch untersucht. In zweidimensionaler Näherung ergab sich in guter Übereinstimmung mit dem gemessenen Wert eine im Wellenlängenbereich zwischen 400 und 1000 nm gemittelte Reflexion von 24,3 %. Im Vergleich zu planarem Si entspricht das einer Reduktion um 11 % absolut.

Gesägte V-Gräben besitzen einen unvermeidbaren Talradius, der im wesentlichen durch die Größe der Diamantkörner in den Sägeblättern vorgegeben ist. Daraus resultiert eine relativ komplizierte Abhängigkeit der Reflexion vom Radius/Tiefe-Verhältnis und vom Öffnungswinkel der Gräben. Sie wurde in der vorliegenden Arbeit mittels numerischem Ray-Tracing berechnet. Es konnte erstmals gezeigt werden, daß es bei gegebenem Radius/Tiefe-Verhältnis einen optimalen Öff-

nungswinkel gibt, was beim Profilieren von Sägeblättern beachtet werden muß. Mit gesägten V-Gräben läßt sich die im Wellenlängenbereich zwischen 400 und 1000 nm gemittelte Reflexion auf Werte unter 7 % reduzieren, so daß sie hervorragend für hocheffiziente mono- und multikristalline Si-Solarzellen geeignet sind.

Poröse Si-Antireflexschichten bieten hinsichtlich der optischen Eigenschaften und der Herstellungskosten praktisch keine Vorteile gegenüber konventionellen Antireflexschichtmaterialien wie z. B. TiO_2 . Auch das Potential zur Wirkungsgradsteigerung durch Ausnutzung der Photolumineszenz beträgt maximal nur 0,6 % absolut, wobei tatsächlich erzielbare Werte wegen der bislang äußerst geringen Photolumineszenzausbeute vernachlässigbar klein sein.

Die anderen in der vorliegenden Arbeit untersuchten por Si-Texturen besitzen eine gröbere Mikrostruktur als die por Si-Antireflexschichten. Deswegen verringern sie die Reflexion durch Mehrfachreflexionen und Streuung. Mit der elektrochemischen por Si Textur B konnte eine sehr niedrige im Wellenlängenbereich zwischen 400 und 1000 nm gemittelte Reflexion von 8,8 % erzielt werden. Nachteilig für das elektrochemische Herstellungsverfahren sind jedoch die relativ hohen Kosten, die durch die mehr oder weniger aufwendige elektrische Waferkontaktierung entstehen. Stromlos hergestellte por Si-Texturen vermeiden diesen Nachteil, aber ihre Reflexion ist wesentlich größer als die der elektrochemischen por Si-Textur und sogar größer als die von zufälligen Pyramiden.

3.6 Referenzen zu Kapitel 3

- 3.1 Z. Knittl, *Optics of Thin Films* (Wiley, London 1976) p. 474.
- 3.2 G. Willeke and P. Fath, *Texturization methods for multicrystalline silicon solar cells*, Proceedings of the 13th European Photovoltaic Solar Energy Conference (Stephens, Bedford 1995) p. 399.
- 3.3 T. Nunoi, S. Okamoto, K. Nakajima, S. Tanaka, S. Shibuya, K. Okamoto, T. Nam-mori and H. Itoh, *Cast polycrystalline silicon solar cell with grooved surface*, Proceedings of the 21st IEEE Photovoltaic Specialists Conference (IEEE, New York 1990) p. 664.
- 3.4 R. Hezel, *Verfahren zur Herstellung einer Solarzelle sowie Solarzelle*, deutsches Patent DE 4143084 (1991).

- 3.5 G. Willeke, H. Nussbaumer, H. Bender and E. Bucher, *A simple and effective light trapping technique for polycrystalline silicon solar cells*, Solar Energy Materials and Solar Cells **26** (1992) 345.
- 3.6 H. Nussbaumer, G. Willeke and E. Bucher, *Optical behaviour of textured silicon*, J. Appl. Phys. **75** (1994) 2202.
- 3.7 H. H. El Omari, D. Sarti, J. P. Boyeaux, A. Kaminski, A. Philippe and A. Laugier, *Screen printing contact and good light confinement on multicrystalline silicon solar cells*, Proceedings of the 2nd World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion (Stephens, Bedford 1998) p. 1654.
- 3.8 G. Willeke and P. Fath, *Texturization methods for multicrystalline silicon solar cells*, Proceedings of the 13th European Photovoltaic Solar Energy Conference (Stephens, Bedford 1995) p. 399.
- 3.9 H. Seidel, L. Csepregi, A. Heuberger and H. Baumgärtel, *Anisotropic etching of crystalline silicon in alkaline solutions*, J. Electrochem. Soc. **137** (1990) 3612.
- 3.10 B. Harbecke, *Coherent and incoherent reflection and transmission of multilayer structures*, Appl. Phys. B **39** (1986) 165.
- 3.11 M. A. Green, *Silicon Solar Cells* (Centre for Photovoltaic Devices and Systems, University of New South Wales, Sydney 1995) p. 333.
- 3.12 L. Bergmann und C. Schaefer, *Optik*, 9. Auflage (Walter de Gruyter, Berlin 1993) S. 492.
- 3.13 V. Y. Yerokhov and I. I. Melnyk, *Porous silicon in solar cell structures: a review of achievements and modern directions of further use*, Renewable and Sustainable Energy Reviews **3** (1999) 291.
- 3.14 R. Gamboa, M. Martins, J. M. Serra, J. Maia Alves, A. M. Vallera, E. A. Ponomarev and C. Levy-Clement, *First solar cells on electrochemically texturized macroporous silicon*, Proceedings of the 2nd World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion (Stephens, Bedford 1998) p. 1669.
- 3.15 Datenblatt zur Spinetch[®] E der Firma Merck KGaA, Darmstadt.
- 3.16 R. Einhaus, E. Vazsonyi, J. Szlufcik, J. Nijs and R. Mertens, *Isotropic texturing of multicrystalline silicon wafers with acidic texturing solutions*, Proceedings of the 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (IEEE, New York 1997) p. 167.
- 3.17 L. Stalmans, J. Poortmans, H. Bender, M. Caymax, K. Said, E. Vazsonyi, J. Nijs and R. Mertens, *Porous silicon in crystalline silicon solar cells: A review and the effect on the internal quantum efficiency*, Progress in Photovolt. **6** (1998) 233.
- 3.18 L. Stalmans, W. Laureys, K. Said, E. Vazsonyi, M. Caymax, J. Poortmans, J. Nijs and R. Mertens, *The use of porous silicon in photovoltaic applications*, Proceedings

- of the 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference (Stephens, Bedford 1997) p. 980.
- 3.19 P. A. Basore, *PC-1D version 3: Improved speed and convergence*, Proceedings of the 22nd IEEE Photovoltaic Specialists Conference (IEEE, New York 1991) p. 299.
- 3.20 V. A. Skryshevsky, A. Laugier, V. I. Strikha and V. A. Vikulov, *Evaluation of quantum efficiency of porous silicon photoluminescence*, Materials Science and Engineering B **40** (1996) 54.

4

Optimale Antireflexschichten für planare Si-Solarzellen

4.1	Übersicht.....	81
4.2	Messung optischer Konstanten.....	84
4.3	Optimierung von Antireflexschichten	88
	4.3.1 Nicht eingekapselte Solarzellen.....	91
	4.3.2 Eingekapselte Solarzellen	96
4.4	Zusammenfassung	98
4.5	Referenzen zu Kapitel 4.....	99

4.1 Übersicht

Im vorangegangenen Kapitel wurde gezeigt, daß eine wirksame makroskopische Texturierung von multikristallinen Si-Solarzellen im Vergleich zu einkristallinen mit größerem Aufwand und folglich mit höheren Kosten verbunden ist. Deswegen sind optimale Antireflexschichten (AR-Schichten) für planare mc Si-Solarzellen besonders wichtig. Hinsichtlich des Designs der AR-Schichten muß zwischen zwei grundsätzlich verschiedenen Solarzellenanwendungen unterschieden werden. Die Standardanwendung ist die Einkapselung der Solarzellen in Photovoltaikmodule (PV-Module) mit Glas- oder Plastikabdeckung. Dabei wird ein geeignetes Einkapselmaterial (z. B. Ethylen-Vinyl-Acetat [EVA] oder Gießharz) zwischen die Abdeckung und die Solarzellen gebracht, um die benötigte Langzeitstabilität der Solarzellen gegenüber Feuchtigkeitseinflüssen zu gewährleisten. Weil der Bre-

chungsindex des Einkapselmaterials (gemessen bei einer Referenzwellenlänge von 632,8 nm, d. h. bei der Wellenlänge eines Helium-Neon-Lasers) etwa 1,52 beträgt, während der von Si gleich 3,87 ist, können die Reflexionsverluste der Grenzfläche zwischen Einkapselmaterial und Solarzelle am einfachsten mit einer AR-Schicht reduziert werden, deren Brechungsindex zwischen diesen beiden Werten liegt. Ein weiterer Reflexionsverlust von wellenlängenunabhängig etwa 4 % absolut tritt an der Luft/Glas- bzw. Luft/Plastik-Grenzfläche der PV-Module auf. Dennoch wird die äußere Oberfläche der Abdeckung derzeit nicht antireflexbeschichtet, weil hierfür bislang kein haltbares und kostengünstiges Material mit einem Brechungsindex kleiner als 1,52 gefunden wurde.

Außer obiger Standardanwendung gibt es weitere, z. B. UV-Detektoren und hocheffiziente Solarzellen für Kalibrier- und Forschungszwecke, bei denen die Solarzellen nicht eingekapselt sind. In diesem Fall muß die Antireflexschicht auf der Solarzelle gegen Luft optimiert werden (Brechungsindex von Luft $n_{\text{Luft}} \approx 1,0$). Aus der bekannten Bedingung für den Brechungsindex der Antireflexschicht [4.1]

$$(4.1) \quad n = \sqrt{n_{\text{Luft}} n_{\text{Si}}}$$

folgt, daß eine Einfachantireflexschicht auf Silizium einen Brechungsindex von 1,97 besitzen sollte. Wesentlich wirksamer sind jedoch Zweifachantireflexbeschichtungen, die üblicherweise aus MgF_2 und ZnS mit den Brechungsindizes 1,38 und 2,34 bei einer Wellenlänge von 632,8 nm bestehen.

Eine vielversprechende Alternative zu MgF_2 ist poröses SiO_2 . Durch Variation der Porosität können Schichten mit effektiven Brechungsindizes zwischen 1,10 und 1,46 hergestellt werden. Deswegen ist dieses Material sehr gut geeignet zur Minimierung der optischen Verluste von eingekapselten sowie nicht eingekapselten Solarzellen. Im ersten Fall wird die äußere Oberfläche der Glas- oder Plastikabdeckung des PV-Moduls beschichtet, im zweiten Fall wird das poröse SiO_2 als letzte AR-Schicht auf die Solarzelle aufgebracht. Für Außenanwendungen muß allerdings die Kratzfestigkeit weiter verbessert werden.

Für kristalline Si-Solarzellen mit sehr hohen Wirkungsgraden sind AR-Schichten nötig, die nicht nur die Reflexion reduzieren, sondern auch die Oberfläche elektronisch passivieren. Weil die Oberflächenpassivierung der Standard-AR-Schichten TiO_2 und ZnS vernachlässigbar klein ist, werden hocheffiziente Si-Solarzellen derzeit meist mit thermisch gewachsenem SiO_2 passiviert. Für eine wirksame Einfachantireflexschicht ist der Brechungsindex von SiO_2 jedoch zu niedrig.

Dieses Problem wurde in der Vergangenheit dadurch umgangen, daß auf eine dünne oberflächenpassivierende SiO_2 -Schicht eine AR-Schicht mit größerem Brechungsindex aufgebracht wurde [4.1, 4.2]. Dabei wurde die SiO_2 -Schicht so dünn wie möglich und so dick wie nötig gewählt, um den schädlichen optischen Effekt zu minimieren und trotzdem eine ausreichende Oberflächenpassivierung zu gewährleisten.

Am ISFH wurden kürzlich mittels plasmaunterstützter chemischer Gasphasenabscheidung im Remote-Verfahren (engl. *remote plasma-enhanced chemical vapour deposition*, RPECVD) hergestellte $\alpha\text{-SiN}_x\text{:H}$ -Schichten (kurz SiN) entwickelt, die auf der Oberfläche von p -dotiertem Si eine äußerst niedrige Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit (ORG) besitzen [4.3, 4.4] und auch n^+ -dotiertes Si ausgezeichnet passivieren [4.5]. Der Brechungsindex der SiN-Schichten kann über einen weiten Bereich kontinuierlich variiert werden [4.4] (zwischen 1,85 und 2,62 bei 632,8 nm in der vorliegenden Arbeit). Diese einzigartigen Eigenschaften machen die RPECVD SiN-Schichten zu einem idealen Kandidaten für oberflächenpassivierende AR-Schichten auf eingekapselten und nicht eingekapselten Si-Solarzellen. Ein Problem der SiN-Schichten ist allerdings, daß eine kleine ORG nur mit Schichten erzielt werden kann, die einen relativ hohen Brechungsindex und eine kleine optische Bandlücke besitzen, woraus eine hohe Absorption von Licht mit kurzen Wellenlängen resultiert. Deswegen müssen RPECVD SiN-Antireflexschichten sorgfältig unter Berücksichtigung des Extinktionskoeffizienten der Schichten optimiert werden.

Das Potential von porösen SiO_2 und RPECVD SiN-Schichten zur Reduktion der optischen Verluste von Si-Solarzellen wurde bislang noch nicht quantitativ untersucht. Aus diesem Grund wurde in der vorliegenden Arbeit zunächst die spektrale Abhängigkeit der Brechungsindizes n und Extinktionskoeffizienten k dieser Materialien durch Anpassung (engl. *fit*) an Transmissions- und Reflexionsmessungen bestimmt [4.6]. Um die optischen Eigenschaften der vorgeschlagenen porösen SiO_2 /RPECVD SiN-Einfach-, Zweifach- und Dreifachantireflexschichten mit derzeit gebräuchlichen Standard-AR-Schichten auf eingekapselten und nicht eingekapselten Solarzellen zu vergleichen, wurde außerdem die spektrale Abhängigkeit der optischen Konstanten von MgF_2 , TiO_2 , ZnS, B270 Kronglas, Kalk-Natron-Glas, EVA und einem in kommerziellen PV-Modulen verwendeten Gießharz gemessen. Anschließend wurden die AR-Schichten anhand der resultierenden Kurzschlußstromdichte der Solarzellen für unterschiedliche interne Quantenausbeuten optimiert [4.7, 4.8, 4.9]. Wegen der besonderen Bedeutung für mc Si wurden in der vorliegenden Arbeit ausschließlich AR-Schichten auf planaren Si-Solarzellen

untersucht. Eine Optimierung für makroskopisch texturierte Oberflächen unter Verwendung der in der vorliegenden Arbeit gemessenen optischen Konstanten findet man in [4.10] und [4.11].

4.2 Messung optischer Konstanten

Experiment und Simulation

RPECVD SiN-Schichten wurden mit Prozeßparametern für sehr kleine ORG abgeschieden, siehe [4.12]. Das RPECVD-Verfahren wird genauer im nächsten Kapitel im Zusammenhang mit der Herstellung poröser SiO₂-Schichten beschrieben. Durch Variation des Verhältnisses von NH₃- zu SiH₄-Gasfluß im Bereich zwischen 10 und 45 konnten SiN-Schichten mit Brechungsindizes zwischen 2,62 und 1,85 hergestellt werden (gemessen bei 632,8 nm). Poröse SiO₂-Schichten wurden in diesem Kapitel mit dem Sol-Gel-Verfahren abgeschieden [4.13, 4.14]. Sie besitzen jedoch die gleichen optischen Eigenschaften wie die im nächsten Kapitel untersuchten porösen SiO₂-Schichten. MgF₂ und ZnS wurden bei Raumtemperatur im Hochvakuum thermisch aufgedampft. TiO₂ wurde ebenfalls thermisch aufgedampft, aber bei einer Proben temperatur von 220°C und einem Sauerstoff-Partialdruck von $3,5 \times 10^{-5}$ mbar. Das B270 Kronglas mit dem Handelsnamen Superwhite[®] wurde von der Firma Desag, das Kalk-Natron-Glas von der Firma Schott bezogen. Die EVA-Folie wurde durch Heizen auf 90°C für 10 min unter Druck zwischen zwei B270 Glasplatten laminiert. Das untersuchte Gießharz stammt aus der industriellen Fertigung von PV-Modulen.

Die Reflexion und Transmission der Materialien wurde im Wellenlängenbereich zwischen 300 und 1150 nm mit einem Gittermonochromator M300 der Firma Bentham, einer Halogenlampe und einer BaSO₄-beschichteten Ulbricht-Kugel gemessen. Die Transfer-Matrix-Methode [4.15] wurde auf einem Computer implementiert um a) die wellenlängenabhängige Reflexion $R(\lambda)$ und Transmission $T(\lambda)$ von Schichtsystemen mit beliebiger Abfolge von kohärenten und inkohärenten Schichten (Dicke $< 1 \mu\text{m}$ oder $> 100 \mu\text{m}$) und b) die Absorption einzelner Schichten im Schichtsystem zu berechnen. Zum Fitten von n und k und zur Maximierung von J_{sc} wurde das Simplex-Downhill-Verfahren verwendet [4.16].

Zunächst wurden die optischen Konstanten $n(\lambda)$ und $k(\lambda)$ des B270 Kronglases und des Kalk-Natron-Glases durch einen Fit an gemessene $R(\lambda)$ - und $T(\lambda)$ -Kurven bestimmt. Um die optischen Konstanten des EVA und des Gießharzes zu messen, die beide nicht selbsttragend sind, wurden diese zwischen zwei B270 Glasplatten

eingebettet. Anschließend wurden $n(\lambda)$ und $k(\lambda)$ unter Verwendung der optischen Konstanten des B270 Glases durch Fits an gemessene $R(\lambda)$ - und $T(\lambda)$ -Kurven des Schichtsystems Luft/Glas/EVA(oder Harz)/Glas/Luft bestimmt. Die hierzu benötigten Dicken des Glases, EVAs und Harzes wurden mit einer Mikrometerschraube gemessen.

Die untersuchten dünnen Schichten aus RPECVD SiN, porösem SiO₂, MgF₂, TiO₂ und ZnS wurden auf eine Seite eines B270 Glassubstrats abgeschieden. $n(\lambda)$ und $k(\lambda)$ der Schichten wurden dann durch Fits an die gemessenen $R(\lambda)$ - und $T(\lambda)$ -Kurven der Systeme Luft/Schicht/Glas/Luft bestimmt. Wegen der Unsymmetrie dieser Schichtsysteme und der nicht vernachlässigbaren Absorption war zu beachten, daß in den Rechnungen und Messungen das Licht von der gleichen Seite auf das Schichtsystem fällt. Die benötigten Schichtdicken wurden an Referenzschichten auf poliertem Si mit einem Ellipsometer der Firma Plasmos GmbH bei einer Wellenlänge von 632,8 nm gemessen. Dabei wurde angenommen, daß die Absorption der Schichten bei dieser Wellenlänge vernachlässigt werden kann, was anschließend durch die Fits von k an R und T bestätigt wurde.

Ergebnisse und Diskussion

Die Bilder 4.1 bis 4.4 zeigen die gemessenen optischen Konstanten der untersuchten Materialien. Eine Parametrisierung der Daten findet man in Anhang 10. B270 Kronglas und das Kalk-Natron-Glas besitzen im Wellenlängenbereich zwischen 300 und 1150 nm einen Brechungsindex von etwa 1,52 und einen sehr kleinen Extinktionskoeffizienten ($< 2 \times 10^{-5}$), siehe Bild 4.1. Der Extinktionskoeffizient des Kalk-Natron-Glases liegt oberhalb von 600 nm über dem des Kronglases. Der Grund ist eine erhöhte Fe₂O₃-Konzentration, was man auch leicht an der grünlich erscheinenden Kante der Glasscheibe erkennt [4.17].

Der Brechungsindex von porösem SiO₂ ist im Wellenlängenbereich zwischen 300 und 1150 nm annähernd konstant und kann durch Veränderung der Prozeßparameter zwischen 1,10 und 1,46 variiert werden. Als repräsentatives Beispiel zeigt Bild 4.1 die Dispersion des effektiven Brechungsindex einer in der vorliegenden Arbeit hergestellten porösen SiO₂-Schicht. Die Mikrostruktur der Schicht ist so klein, daß Licht mit einer Wellenlänge größer als 300 nm nicht gestreut wird. Der Extinktionskoeffizient von porösem SiO₂ ist vernachlässigbar klein im untersuchten Wellenlängenbereich.

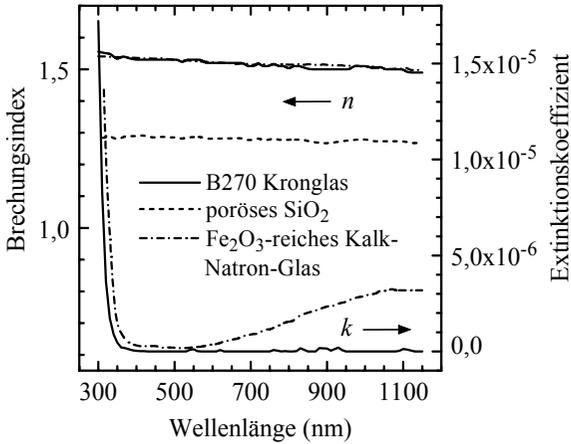
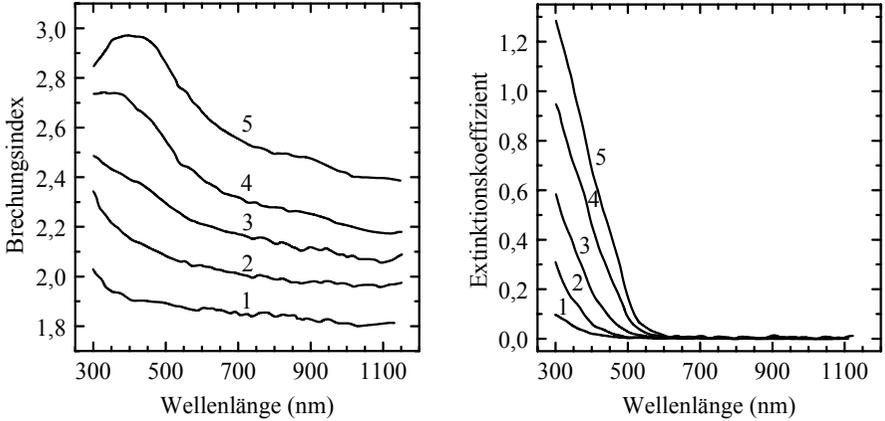


Bild 4.1: Gemessene Dispersion der Brechungsindizes (linke y-Achse) und Extinktionskoeffizienten (rechte y-Achse) von B270 Kronglas und Fe₂O₃-haltigem Kalk-Natron-Glas. Außerdem ist exemplarisch die gemessene Dispersion des effektiven Brechungsindex einer porösen SiO₂-Schicht dargestellt.

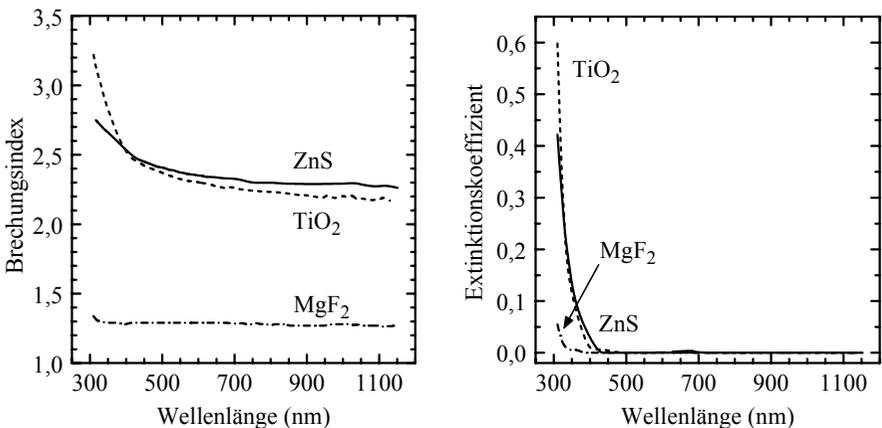
Die Bilder 4.2 links und rechts zeigen die gemessenen wellenlängenabhängigen Brechungsindizes und Extinktionskoeffizienten von fünf verschiedenen RPECVD SiN-Schichten. Schicht 1 besitzt eine niedrige Si-Konzentration und deswegen einen niedrigen, schwach wellenlängenabhängigen Brechungsindex von ungefähr 1,85. Mit zunehmendem Si-Gehalt nimmt der Brechungsindex und dessen Wellenlängenabhängigkeit zu, siehe Schichten 2 bis 5. Schicht 5 mit der größten Si-Konzentration besitzt einen Brechungsindex von bis zu 3,0 bei 400 nm. Die zunehmende Si-Konzentration führt außerdem zu einem verringerten optischen Bandabstand und somit zu einem größeren Extinktionskoeffizienten für kleine Wellenlängen, siehe Bild 4.2 rechts.

Die optischen Konstanten der in der vorliegenden Arbeit untersuchten *remote* PECVD SiN-Schichten sind im wesentlichen gleich denen von *direkten* PECVD SiN-Schichten. Letztere wurden in [4.18] und [4.19] untersucht. Vergleichsmessungen mit anderen *remote* PECVD SiN-Schichten sind bislang nicht veröffentlicht. In Anhang 10 wurden einige der in diesem Kapitel bestimmten optischen Konstanten mit spektraler Ellipsometrie überprüft. Es ergab sich eine hervorragende Übereinstimmung.



Bilder 4.2: Gemessene Dispersion der Brechungsindizes (links) und Extinktionskoeffizienten (rechts) von fünf verschiedenen RPECVD SiN-Schichten. Schicht 5 besitzt die größte, Schicht 1 die kleinste Si-Konzentration.

Der gemessene Brechungsindex von MgF_2 beträgt 1,29 (Bild 4.3 links). Er liegt somit etwa 0,09 unter dem Literaturwert [4.1]. Der Grund sind vermutlich Poren in der aufgedampften MgF_2 -Schicht. Aus Bild 4.3 rechts kann man entnehmen, daß der Extinktionskoeffizient von MgF_2 im Wellenlängenbereich zwischen 300 und 1150 nm sehr klein ist. Deswegen verhält sich MgF_2 optisch praktisch ge-



Bilder 4.3: Gemessene Dispersion der Brechungsindizes (links) und Extinktionskoeffizienten (rechts) von MgF_2 , TiO_2 und ZnS.

nauso wie eine poröse SiO_2 -Schicht mit dem gleichen Brechungsindex. Außerdem sind in den Bildern 4.3 die optischen Konstanten von TiO_2 und ZnS dargestellt. Diese Materialien besitzen einen hohen Brechungsindex von ungefähr 2,3 bei 632,8 nm und einen sehr kleinen Extinktionskoeffizienten für Wellenlängen bis herab zu 400 nm.

Bild 4.4 zeigt die optischen Konstanten von EVA und dem untersuchten Gießharz. Die Extinktionskoeffizienten fallen für Wellenlängen oberhalb von 300 nm stark ab. Im gesamten untersuchten Wellenlängenbereich sind sie viel kleiner als die von TiO_2 und ZnS . Weil diese Materialien aber in typischen PV-Modulen in Dicken von etwa 1 mm vorkommen, also etwa 10^4 mal dicker als TiO_2 oder ZnS , wird ihre Absorption für kurze Wellenlängen sehr groß. Die Brechungsindizes sind ungefähr gleich dem des B270 Kronglases (1,52).

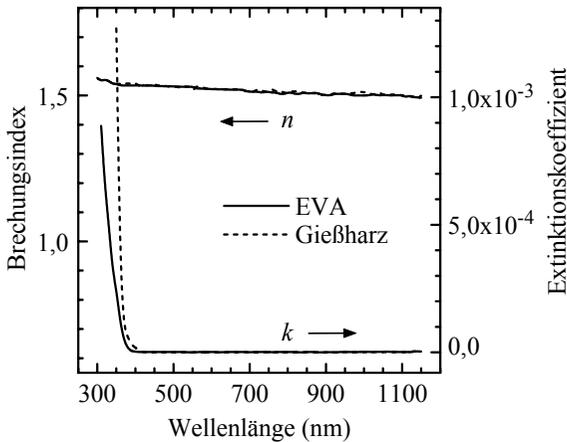


Bild 4.4: Gemessene Dispersion der Brechungsindizes und Extinktionskoeffizienten von EVA und von in kommerziellen PV-Modulen verwendetem Gießharz.

4.3 Optimierung von Antireflexschichten

Simulation

Die in der vorliegenden Arbeit erstellte, im vorangegangenen Abschnitt beschriebene Software wurde auch dazu verwendet, die Kurzschlußstromdichte J_{sc} von antireflexbeschichteten Solarzellen zu maximieren. J_{sc} ist gegeben durch

$$(4.2) \quad J_{sc} = q \int_0^{\infty} IQE(\lambda) \times F_{ph}(\lambda) \times A(\lambda) d\lambda .$$

q ist die Elementarladung, $IQE(\lambda)$ die interne Quantenausbeute der Solarzelle, $F_{ph}(\lambda)$ der Photonenfluß des AM1,5G-Spektrums normiert auf eine Strahlungsleistungsdichte von 100 mW/cm^2 [4.20] und $A(\lambda)$ ist die berechnete Absorption im Si-Wafer. Außerdem wurden die Stromdichteverluste aufgrund von reflektierter oder transmittierter Strahlung berechnet, indem in Gl. (4.2) $A(\lambda)$ durch $R(\lambda)$ oder $T(\lambda)$ ersetzt wurde. Die Abschattung von Metallkontakten auf der Vorderseite realer Solarzellen wurde vernachlässigt.

Bei der Optimierung der Antireflexschichten wurden verschiedene interne Quantenausbeuten angenommen, die zuvor mit dem eindimensionalen Bauelementesimulationsprogramm PC-1D [4.21] berechnet wurden. Bild 4.5 zeigt die $IQEs$ aller in der vorliegenden Arbeit untersuchten Solarzellen. Die Referenzsolarzelle ist repräsentativ für hocheffiziente Silizium-Solarzellen. Sie zeichnet sich durch einen moderat diffundierten Emitter, eine große Diffusionslänge in der Basis und sehr gut passivierte Oberflächen aus. Die wichtigsten Parameter dieser Solarzelle sind in Tabelle 4.1 zusammengefaßt. Aus den Dreiecken in Bild 4.5 läßt sich ablesen, daß die IQE dieser Solarzelle sehr hoch ist für Wellenlängen im Bereich zwischen 300 und 1000 nm. Außerdem ist in Bild 4.5 die IQE einer Solarzelle mit reduzierter Rotempfindlichkeit dargestellt, die mit einem ORG-Parameter auf der

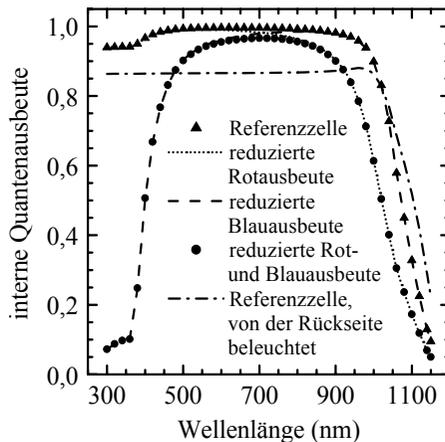


Bild 4.5: Mit dem Bauelementesimulationsprogramm PC-1D berechnete interne Quantenausbeuten von Si-Solarzellen bei 25°C .

Tab. 4.1: Parameter der Referenzsolarzelle, die bei der Berechnung der IQE mit dem Bauelementesimulationsprogramm PC-1D angenommen wurden.

Parameter	Wert
Dicke der Solarzelle	350 μm
Temperatur	25°C
Diffusionslänge in der Basis	810 μm
spezifischer Widerstand der Basis	1,5 Ωcm , p -dotiert
maximale Emittierdotierung	$7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, n -dotiert
Tiefe des Emitters	0,4 μm , Errorfunktion
⇒ Schichtwiderstand des Emitters	100 Ω/\square
$S_{0,\text{vorne}}$	15000 cm/s
⇒ Sättigungsstromdichte des Emitters	$1,0 \times 10^{-13} \text{ A/cm}^2$
$S_{0,\text{hinten}}$	60 cm/s
⇒ Sättigungsstromdichte der Basis	$1,0 \times 10^{-13} \text{ A/cm}^2$

Rückseite ($S_{0,\text{hinten}}$) von 10^7 cm/s berechnet wurde, was der thermischen Geschwindigkeit der Ladungsträger entspricht. Analog wurde für die Solarzelle mit reduzierter Blauempfindlichkeit ein ORG-Parameter auf der Vorderseite ($S_{0,\text{vorn}}$) von 10^7 cm/s angenommen. Für die Solarzelle mit reduzierter Rot- und Blauempfindlichkeit wurden beide ORG-Parameter auf 10^7 cm/s gesetzt. Ebenfalls in Bild 4.5 dargestellt ist die IQE der Referenzsolarzelle bei Beleuchtung von der Rückseite. Diese IQE wurde verwendet, um J_{sc} der bifacialen Version der Referenzsolarzelle zu berechnen.

Zur Optimierung des Kurzschlußstroms von eingekapselten und nicht eingekapselten Solarzellen nach Gl. (4.2) wurde $A(\lambda)$ im Si-Wafer unter Berücksichtigung der wellenlängenabhängigen optischen Konstanten aller verwendeten Materialien berechnet. Weil die optischen Eigenschaften der RPECVD SiN- und porösen SiO₂-Schichten durch Variation der Herstellungsbedingungen kontinuierlich verändert werden können, wurden bei der J_{sc} -Maximierung auch RPECVD SiN- und poröse SiO₂-Schichten berücksichtigt, deren optische Eigenschaften nicht gemessen wurden. Diese Daten wurden mittels linearer Interpolation aus den gemessenen Daten ermittelt. Ferner wurden die in [4.22] veröffentlichten optischen Konstanten von Silizium verwendet. Sie sind in Bild 3.4 dargestellt.

4.3.1 Nicht eingekapselte Solarzellen

Bild 4.6 zeigt die berechnete Kurzschlußstromdichte der nicht eingekapselten Referenzsolarzelle mit einlagigen (engl. *single layer*, SL), zweilagigen (*double layer*, DL) und dreilagigen (*triple layer*, TL) Antireflexschichten (*antireflection coatings*, ARCs) auf der Vorderseite, wobei die Brechungsindizes und Schichtdicken für maximales J_{sc} optimiert sind. Zum Vergleich wurde auch J_{sc} der nicht antireflexbeschichteten Solarzelle ($25,7 \text{ mA/cm}^2$) in die Grafik eingezeichnet. Die Quadrate in Bild 4.6 zeigen den (hypothetischen) Fall von verschwindendem k und wellenlängenunabhängigem n . Ein optimierter SLARC aus diesem hypothetischen Material verbessert J_{sc} von $25,7$ auf $36,4 \text{ mA/cm}^2$. Ein optimierter DLARC liefert eine zusätzliche Steigerung um $2,3 \text{ mA/cm}^2$, ein optimierter TLARC um weitere $0,6 \text{ mA/cm}^2$ auf insgesamt $39,2 \text{ mA/cm}^2$. Die Kreise in Bild 4.6 zeigen die mit den gemessenen optischen Konstanten berechnete Kurzschlußstromdichte realer Antireflexschichten aus porösem SiO_2 und RPECVD SiN . Die optimierte einlagige RPECVD SiN -Antireflexschicht liefert ungefähr das gleiche J_{sc} wie ein SLARC aus dem oben beschriebenen hypothetischen nicht absorbierenden Material. Ein DLARC aus porösem SiO_2 und RPECVD SiN verbessert J_{sc} um $1,2 \text{ mA/cm}^2$ relativ zum SLARC, was deutlich hinter dem Wert des nicht absorbierenden DLARCs

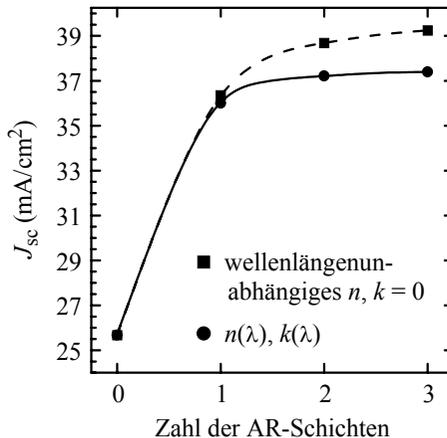
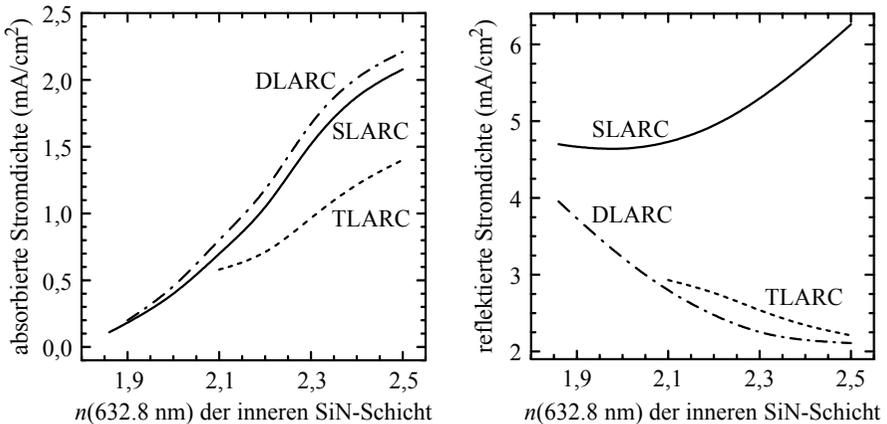


Bild 4.6: Berechnete Kurzschlußstromdichte der nicht eingekapselten Referenzsolarzelle mit optimierten Einfach-, Zweifach- und Dreifachantireflexschichten. Die Quadrate zeigen den (hypothetischen) Fall von verschwindendem k und wellenlängenunabhängigem n , während die Kreise mit den gemessenen optischen Konstanten von porösem SiO_2 und RPECVD SiN berechnet wurden. Die Linien dienen zur Verdeutlichung des Verlaufs der J_{sc} -Werte.

(2,3 mA/cm²) zurückbleibt. Ein optimierter TLARC aus diesen Materialien liefert keine weitere Verbesserung im Vergleich zum DLARC.

Die Referenzsolarzelle und alle anderen in diesem Kapitel untersuchten einseitig lichtempfindlichen Solarzellen besitzen einen sehr effektiven Rückseitenreflektor bestehend aus einer RPECVD SiN-Schicht mit $n(632,8 \text{ nm}) = 2,40$ und einer 5 μm dicken Al-Schicht [4.23]. Diese Schichtanordnung reflektiert den größten Teil des von vorne auf die Rückseite der Solarzelle treffenden Infrarotlichts zurück in die Solarzelle und erhöht somit J_{sc} . Die Dicke der SiN-Schicht des Rückseitenreflektors wurde gleichzeitig mit den verschiedenen Vorderseiten-AR-Schichten optimiert. Da die hier simulierten typischen Wafer-Solarzellen jedoch relativ dick sind (350 μm), ist die optimale Schichtdicke nahezu unabhängig von den Vorderseiten-AR-Schichten (100 \pm 4 nm).

Die ORG von RPECVD SiN auf kristallinem Si nimmt mit zunehmendem Brechungsindex ab. Deswegen wurden die optischen Eigenschaften von porösen SiO₂/RPECVD SiN-Antireflexschichten als Funktion des Brechungsindex bei 632,8 nm der inneren SiN-Schicht, die sich direkt auf der Solarzelle befindet, berechnet. Die Bilder 4.7 links und rechts zeigen die J_{sc} -Verluste der Referenzsolarzelle aufgrund von Absorption in den AR-Schichten und von Reflexion am gesamten



Bilder 4.7: Berechnete J_{sc} -Verluste aufgrund von Absorption in den AR-Schichten (links) und Reflexion am gesamten Schichtsystem (rechts) für dickenoptimierte ein-, zwei- und dreilagige poröse SiO₂/RPECVD SiN-Antireflexschichten auf der nicht eingekapselten Referenzsolarzelle als Funktion des Brechungsindex der inneren SiN-Schicht bei 632,8 nm.

Schichtsystem für dickenoptimierte ein-, zwei- und dreilagige ARCs. Daraus resultiert die in Bild 4.8 dargestellte Kurzschlußstromdichte der Referenzsolarzelle. Aus dieser Abbildung geht hervor, daß J_{sc} der einlagig antireflexbeschichteten Referenzsolarzelle maximal ist für eine RPECVD SiN-Schicht mit $n(632,8 \text{ nm}) = 1,86$. Dieser Wert ist zu klein, um eine niedrige ORG zu gewährleisten. Für die in Tabelle 4.1 beschriebenen n^+ -diffundierten Emitter wäre $n(632,8 \text{ nm}) \geq 2,0$ [4.5] und für 1,5- Ωcm p -Si sogar $n(632,8 \text{ nm}) \geq 2,4$ nötig [4.4]. Günstiger ist die Situation bei zwei- und dreilagigen AR-Schichten. Im ersten Fall ist $n(632,8 \text{ nm}) = 2,1$ optimal, was zumindest eine exzellente Passivierung der n^+ -diffundierten Emitter sicherstellt. Die dreilagige AR-Beschichtung ermöglicht schließlich die Verwendung einer inneren SiN-Schicht mit $n(632,8 \text{ nm}) = 2,4$. Dieser TLARC_{2,4} liefert eine sehr niedrige ORG und den gleichen Kurzschlußstrom wie der optimale DLARC (37,2 mA/cm²). Deswegen ist er ideal geeignet für die Vorderseite von Metall-Isolator-Halbleiter-Inversionsschichtsolarzellen [4.24] und die Rückseite von bifacialen Solarzellen [4.25]. Die J_{sc} -Werte dieser AR-Schichten müssen verglichen werden mit dem ultimativen J_{sc} -Limit der Referenzsolarzelle von 39,6 mA/cm² für den Fall einer idealen AR-Schicht, d. h. für $R = 0$ und verschwindender Absorption im ARC. Nimmt man außerdem ein perfektes Light-Trapping an, erhöht sich dieses Limit auf 40,9 mA/cm².

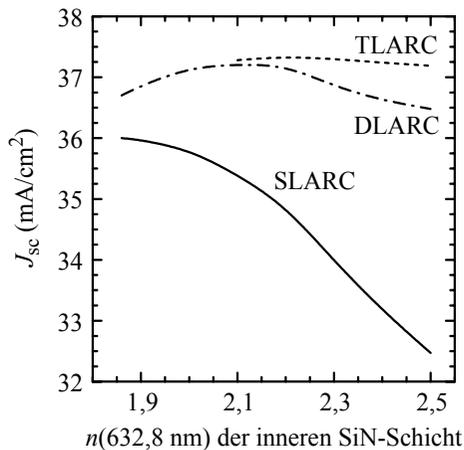


Bild 4.8: Berechnetes J_{sc} der nicht eingekapselten Referenzsolarzelle mit optimierten Einfach-, Zweifach- und Dreifachantireflexschichten bestehend aus porösem SiO₂ und RPECVD SiN als Funktion des Brechungsindex der inneren SiN-Schicht gemessen bei 632,8 nm.

4 Optimale Antireflexschichten für planare Si-Solarzellen

Die Brechungsindizes und Schichtdicken der optimalen porösen SiO_2 /RPECVD SiN-Einfach-, Zweifach- und Dreifachantireflexschichten ($\text{SLARC}_{\text{opt}}$, $\text{DLARC}_{\text{opt}}$ und $\text{TLARC}_{\text{opt}}$) sind in Tabelle 4.2 zusammengefaßt. Außerdem sind die Parameter des gut passivierenden $\text{TLARC}_{2,4}$ und zum Vergleich die eines optimierten $\text{DLARCS}_{1,46}$ aus massivem SiO_2 und RPECVD SiN aufgeführt.

Es ist interessant anzumerken, daß Schichten aus Siliziumoxynitrid mit Brechungsindizes zwischen 1,46 und 1,85 J_{sc} nicht verbessern können, auch wenn für sie konstante Brechungsindizes und verschwindende Extinktionskoeffizienten angenommen werden.

Eine einlagige AR-Schicht auf einem unendlich dicken Substrat erfüllt die Bedingung für destruktive Interferenz, wenn die optische Dicke der AR-Schicht ($= n \times d$; d : physikalische Dicke) gleich einem Viertel der Wellenlänge des auftretenden Lichts ist. Bei AM1,5G-Beleuchtung wird die Dicke für eine zentrale Wellenlänge von etwa 600 nm optimiert. Tabelle 4.2 kann man aber entnehmen, daß die optischen Dicken der beiden inneren SiN-Schichten von $\text{TLARC}_{\text{opt}}$ und $\text{TLARC}_{2,4}$ kleiner sind als $600/4 \text{ nm} = 150 \text{ nm}$. Der Grund ist Absorption im SiN. Sie führt dazu, daß die *Summe* der optischen Dicken der beiden inneren Schichten von $\text{TLARC}_{\text{opt}}$ und $\text{TLARC}_{2,4}$ ungefähr gleich 150 nm ist. $\text{TLARC}_{\text{opt}}$ und $\text{TLARC}_{2,4}$ gehen deswegen im wesentlichen dadurch aus $\text{DLARC}_{\text{opt}}$ hervor, daß

Tab. 4.2: Numerisch optimierte Brechungsindizes n (gemessen bei einer Wellenlänge von 632,8 nm) und Dicken d von verschiedenen AR-Schichten auf der nicht eingekapselten Referenzsolarzelle und daraus resultierende Kurzschlußstromdichten. Der Brechungsindex der inneren SiN-Schicht von $\text{TLARC}_{2,4}$ wurde bei einem Wert von 2,4 festgehalten, um eine gute Oberflächenpassivierung zu gewährleisten. Ebenfalls aufgeführt sind die Parameter der sehr effizienten AR-Schichten $\text{TLARC}_{\text{TiO}_2}$ und $\text{TLARC}_{\text{ZnS}}$, die aus porösem $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ (oder ZnS)/20 nm RPECVD SiN bestehen.

	n_1 bei 632,8 nm	d_1 (nm)	n_2 bei 632,8 nm	d_2 (nm)	n_3 bei 632,8 nm	d_3 (nm)	J_{sc} (mA/cm^2)
$\text{SLARC}_{\text{opt}}$	1,86	82	–	–	–	–	36,0
$\text{DLARC}_{\text{opt}}$	1,30	103	2,10	66	–	–	37,2
$\text{DLARC}_{1,46}$	1,46 (fest)	86	2,20	57	–	–	37,1
$\text{TLARC}_{\text{opt}}$	1,29	100	1,86	25	2,20	50	37,4
$\text{TLARC}_{2,4}$	1,29	104	2,02	47	2,40 (fest)	27	37,2
$\text{TLARC}_{\text{TiO}_2}$	1,38	100	2,29	39	2,20	20 (fest)	37,7
$\text{TLARC}_{\text{ZnS}}$	1,38	103	2,34	38	2,20	20 (fest)	38,0

die innere SiN-Schicht durch *zwei* SiN-Schichten mit insgesamt der gleichen optischen Dicke ersetzt wird. Weil für die physikalische Dicke ähnliches gilt, lassen sich die beiden inneren SiN-Schichten von TLARC_{opt} und TLARC_{2,4} mittels einer computergesteuerten RPECVD-Anlage mit automatischer Regelung der Gasflüsse genauso schnell und somit kostengünstig abscheiden wie die einzelne SiN-Schicht des DLARC_{opt}.

Es wurde bereits erwähnt, daß TiO₂ und ZnS die ORG von Si-Oberflächen nicht reduzieren. Deswegen können hohe Wirkungsgrade nur erzielt werden, wenn sich eine dünne passivierende Schicht (z. B. thermisch gewachsenes SiO₂, RPECVD SiN oder ein anderes geeignetes Material) unter den AR-Schichten direkt auf der Solarzelle befindet. Im Fall einer dünnen RPECVD SiN-Schicht beträgt die minimale Schichtdicke mit ausreichend oberflächenpassivierender Wirkung 20 nm [4.4]. Deswegen wurden dreilagige Antireflexbeschichtungen bestehend aus porösem SiO₂, TiO₂ (bzw. ZnS) und 20 nm RPECVD SiN für die Referenzsolarzelle optimiert. Diese ARCs liefern ein um 0,6 bzw. 0,9 mA/cm² größeres J_{sc} als der beste poröse SiO₂/RPECVD SiN-TLARC_{opt}, siehe Tabelle 4.2. Das J_{sc} der Referenzsolarzelle mit ZnS-ARC ist etwas größer als mit TiO₂-ARC, weil der Brechungsindex von ZnS größer ist. Wenn statt der 20 nm dicken SiN-Schicht eine 20 nm dicke thermische SiO₂-Schicht verwendet wird, sinkt der Kurzschlußstrom sowohl für den ZnS- als auch für den TiO₂-ARC um 0,5 mA/cm². Der Grund ist der kleinere Brechungsindex von SiO₂ im Vergleich zum SiN. Vernachlässigt man den negativen Effekt der hohen ORG auf die *IQE*, liefern optimale DLARCs bestehend aus porösem SiO₂ und TiO₂ (oder ZnS) ein um 0,7 mA/cm² größeres J_{sc} als obige TLARCs mit einer zusätzlichen 20 nm dicken thermischen SiO₂-Schicht.

Optimale poröse SiO₂/RPECVD SiN-Antireflexschichten wurden auch für die Solarzellen mit reduzierter Rot- und/oder Blauempfindlichkeit berechnet. Als bemerkenswertes Ergebnis sind die speziell für diese Solarzellen optimierten Ein- und Mehrfachantireflexschichten nur geringfügig besser ($\Delta J_{sc} \leq 0,08$ mA/cm²) als die ursprünglich für die Referenzsolarzelle optimierten AR-Schichten SLARC_{opt}, DLARC_{opt}, DLARC_{1,46}, TLARC_{opt} und TLARC_{2,4} in Tabelle 4.2. Folglich sind die in Tabelle 4.2 aufgelisteten AR-Schichten universell geeignet für oberflächenpassivierte und nicht oberflächenpassivierte Solarzellen.

Bifaciale Solarzellen

Unter Berücksichtigung der verschiedenen *IQEs* für Vorder- und Rückseitenbeleuchtung (siehe Bild 4.5) wurden gleichzeitig poröse SiO₂/RPECVD SiN-Antireflexschichten auf der Vorder- und Rückseite der bifacialen Version der Referenzsolarzelle optimiert.

renz solarzelle optimiert. Um eine sehr gute Passivierung der nicht diffundierten p -dotierten Rückseite zu gewährleisten, wurde dort eine Dreifachantireflexschicht angenommen, deren innere SiN-Schicht bei 632,8 nm einen Brechungsindex von 2,40 besitzt. Auf der Vorderseite befand sich eine Zweifachantireflexschicht. Daraus ergab sich, daß J_{sc} der bifacialen Solarzelle bei Vorderseitenbeleuchtung im Vergleich zur einseitig lichtempfindlichen Solarzelle um 0,6 mA/cm² kleiner ist. Der Grund ist der fehlende Rückseitenreflektor. Sowohl bei Vorderseiten- als auch bei Rückseitenbeleuchtung wird J_{sc} nur vernachlässigbar reduziert, wenn statt des speziell für die bifaciale Solarzelle optimierten DLARCs und TLARCs die in Tabelle 4.2 aufgeführten DLARC_{opt} und TLARC_{2,4} verwendet werden.

4.3.2 Eingekapselte Solarzellen

EVA ist derzeit das Standard-Einkapselmaterial für PV-Module. Deswegen wurde J_{sc} der in einem EVA-Modul mit folgender Schichtstruktur eingekapselten Referenzsolarzelle optimiert: Luft, 2 mm dicke B270 Glasscheibe, 1 mm EVA, einlagige RPECVD SiN-Antireflexschicht mit variabler Dicke und Brechungsindex, Referenzsolarzelle, RPECVD SiN-Schicht mit $n(632,8 \text{ nm}) = 2,40$, 5 µm dicke Al-Schicht. In dieser Schichtstruktur wurde der Brechungsindex und die Dicke der vorderen SiN-Schicht und die Dicke der hinteren SiN-Schicht optimiert. Die resultierenden Werte des Vorderseiten-ARCs sind zusammen mit dem Kurzschlußstrom (34,1 mA/cm²) in Tabelle 4.3 aufgeführt. Nimmt man statt des EVA ein (hypothetisches) Einkapselmaterial mit wellenlängenunabhängigem Bre-

Tab. 4.3: Numerisch optimierte Brechungsindizes n und Dicken d von RPECVD SiN-, TiO₂- und ZnS-Antireflexschichten, die letzten beiden mit und ohne oberflächenpassivierende thermische SiO₂-Schicht. Die Antireflexschichten befinden sich auf der in einem PV-Modul eingekapselten Referenzsolarzelle. Das Modul besteht aus der Solarzelle, einer 1 mm dicker EVA-Schicht und aus einer 2 mm dicken B270 Glasscheibe. Die resultierende Kurzschlußstromdichte der Solarzelle ist ebenfalls in der Tabelle aufgeführt.

	n_1 bei 632,8 nm	d_1 (nm)	n_2 bei 632,8 nm	d_2 (nm)	J_{sc} (mA/cm ²)
SLARC _{SiN}	2,20	67	–	–	34,1
SLARC _{TiO₂}	2,29	64	–	–	34,5
SLARC _{ZnS}	2,34	63	–	–	34,8
DLARC _{TiO₂/SiO₂}	2,29	40	1,46	20 (fest)	34,0
DLARC _{ZnS/SiO₂}	2,34	39	1,46	20 (fest)	34,3

chungsindex und verschwindendem Extinktionskoeffizienten an, erhält man einen optimalen Brechungsindex des Einkapselmaterials, der gleich dem des B270 Glases ist (1,52). J_{sc} vergrößert sich in diesem Fall wegen der fehlenden Absorption im Einkapselmaterial um 0,9 auf 35,0 mA/cm². EVA-Module mit optimierter TiO₂- oder ZnS- statt RPECVD SiN-Schicht liefern ein J_{sc} von 34,5 mA/cm² bzw. 34,8 mA/cm², siehe Tabelle 4.3. Wenn sich zusätzlich eine 20 nm dicke oberflächenpassivierende thermische SiO₂-Schicht unter der TiO₂- oder ZnS-Schicht auf der Solarzelle befindet, reduziert sich J_{sc} jeweils um 0,5 mA/cm².

Die Luft/Glas-Grenzfläche der oben beschriebenen Module reflektiert wellenlängenunabhängig etwa 4 % des auftreffenden Lichts. Das entspricht einer Reduktion von J_{sc} um 1,5 mA/cm². Dieser Verlust kann durch optimierte Einfach- und Zweifachantireflexschichten aus porösem SiO₂ auf 0,3 bzw. 0,1 mA/cm² verringert werden, siehe Tabelle 4.4.

Genau wie im Fall der nicht eingekapselten Solarzellen ergaben Simulationen von in EVA-Modulen eingekapselten Solarzellen mit reduzierter Rot- und/oder Blauempfindlichkeit, daß die in den Tabellen 4.3 und 4.4 aufgeführten AR-Schichten universell geeignet sind für oberflächenpassivierte und nicht oberflächenpassivierte Solarzellen. Die J_{sc} -Differenz zu den speziell für die verschiedenen internen Quantenausbeuten optimierten AR-Schichten ist kleiner als 0,02 mA/cm².

Einen sehr großen Einfluß auf den Kurzschlußstrom eines PV-Moduls hat der Fe₂O₃-Gehalt der Glasabdeckung. Wenn statt des hochtransparenten B270 Kronglases das Fe₂O₃-reiche Kalk-Natron-Glas verwendet wird, reduziert sich J_{sc} des oben beschriebenen EVA-Moduls mit einlagig SiN-beschichteter Referenzsolar-

Tab. 4.4: Numerisch optimierte Brechungsindizes n und Dicken d von porösen SiO₂-Einfach- und Zweifachantireflexschichten auf einer 2 mm dicken B270 Glasabdeckung eines PV-Moduls mit einer 1 mm dicken EVA-Schicht. Ebenfalls aufgeführt sind die J_{sc} -Verluste aufgrund von Reflexion an der Luft/Glas-Grenzfläche.

	n_1 bei 632,8 nm	d_1 (nm)	n_2 bei 632,8 nm	d_2 (nm)	reflektiertes J_{sc} (mA/cm ²)
ohne ARC _{Glas}	–	–	–	–	1,5
SLARC _{Glas}	1,23	127	–	–	0,3
DLARC _{Glas}	1,13	136	1,35	108	0,1

zelle um $1,3 \text{ mA/cm}^2$. Aus Bild 4.1 geht hervor, daß der Grund dafür der im nahen Infrarotbereich erhöhte Extinktionskoeffizient des Fe_2O_3 -reichen Glases ist.

4.4 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde erstmals das Potential von porösen SiO_2 /RPECVD SiN-Mehrfachantireflexschichten zur Reduktion der optischen Verluste von Si-Solarzellen untersucht. Zu diesem Zweck wurde in der vorliegenden Arbeit eine Software erstellt, mit der die Transmission, Reflexion und Absorption von Schichtsystemen mit beliebiger Abfolge von kohärenten und inkohärenten Schichten berechnet werden kann. Damit wurde zunächst die spektrale Abhängigkeit der Brechungsindizes und Extinktionskoeffizienten von RPECVD SiN, porösem SiO_2 und zahlreichen anderen für die Si-Photovoltaik wichtigen Materialien (MgF_2 , TiO_2 , ZnS, B270 Kronglas, Kalk-Natron-Glas, Ethylen-Vinyl-Acetat und einem in kommerziellen PV-Modulen verwendeten Gießharz) durch Anpassung an Transmissions- und Reflexionsmessungen bestimmt. Das ermöglichte einen umfassenden Vergleich der optischen Eigenschaften der vorgeschlagenen porösen SiO_2 /RPECVD SiN-AR-Schichten mit derzeit gebräuchlichen Standard-AR-Schichten auf eingekapselten und nicht eingekapselten planaren Solarzellen.

Für nicht eingekapselte Solarzellen mit porösen SiO_2 /RPECVD SiN-AR-Schichten wird ein maximaler Kurzschlußstrom bereits durch eine doppellagige AR-Schicht erzielt. Die SiN-Schicht dieses ARCs besitzt einen Brechungsindex von 2,1, was die exzellente Passivierung von n^+ -diffundierten Emittern sicherstellt. Um J_{sc} bei guter Oberflächenpassivierung weiter zu verbessern, ist eine Dreifachantireflexschicht bestehend aus porösem SiO_2 , TiO_2 (oder ZnS) und RPECVD SiN nötig.

Verglichen mit der n^+ -diffundierten Vorderseite von pn -Solarzellen ist die Vorderseite von MIS-Inversionsschicht solarzellen und die nicht diffundierte Rückseite von bifacialen Solarzellen viel empfindlicher gegenüber Verlusten aufgrund von Oberflächenrekombination. Deswegen sind in diesen Fällen AR-Schichten mit ausgezeichneter Oberflächenpassivierung oberste Voraussetzung für hohe Wirkungsgrade. Erreicht werden kann dies durch RPECVD SiN-Schichten mit hohen Brechungsindizes ($n \geq 2,40$). Wegen der starken Absorption von kurzwelligem Licht in diesen Schichten wurde eine optimale Dreifachantireflexschicht bestehend aus porösem SiO_2 und RPECVD SiN berechnet, wobei sich auf der Siliziumoberfläche nur eine dünne SiN-Schicht mit $n(632,8 \text{ nm}) = 2,40$ befand. Dieser TLARC liefert eine sehr niedrige ORG und trotzdem das gleiche J_{sc} wie die

optimierte poröse SiO₂/RPECVD SiN-Zweifachantireflexschicht.

Bei der Einkapselung in heute gebräuchliche PV-Module wird J_{sc} von Si-Solarzellen wegen des für kurze Wellenlängen sehr hohen Extinktionskoeffizienten der Einkapselmaterialien EVA und Gießharz und wegen der Reflexionsverluste an der Luft/Glas-Grenzfläche deutlich reduziert. Die Reflexionsverluste können durch ein- und zweilagige poröse SiO₂-Antireflexschichten auf der nach außen gewandten Oberfläche der Modulabdeckung stark verringert werden.

4.5 Referenzen zu Kapitel 4

- 4.1 J. Zhao and M. A. Green, *Optimized antireflection coatings for high-efficiency silicon solar cells*, IEEE Trans. Electron Devices **38** (1991) 1925.
- 4.2 Z. Chen, P. Sana, J. Salami and A. Rohatgi, *A novel and effective PECVD SiO₂/SiN antireflection coating for Si solar cells*, IEEE Trans. Electron Devices **40** (1993) 1161.
- 4.3 T. Lauinger, J. Schmidt, A. G. Aberle and R. Hezel, *Record low surface recombination velocities on 1 Ωcm p-silicon using remote plasma silicon nitride passivation*, Appl. Phys. Lett. **68** (1996) 1232.
- 4.4 T. Lauinger, A. G. Aberle and R. Hezel, *Comparison of direct and remote PECVD silicon nitride films for low-temperature surface passivation of p-type crystalline silicon*, Proceedings of the 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference (Stephens, Bedford 1997) p. 853.
- 4.5 B. Lenkeit, T. Lauinger, A. G. Aberle and R. Hezel, *Comparison of remote versus direct PECVD silicon nitride passivation of phosphorus-diffused emitters of silicon solar cells*, Proceedings of the 2nd World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion (Stephens, Bedford 1998) p. 1434.
- 4.6 H. Nagel, A. G. Aberle and R. Hezel, *Determination of optical constants of semi-transparent films and substrates for silicon solar cell applications*, Proceedings of the 2nd World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion (Stephens, Bedford 1998) p. 1422.
- 4.7 H. Nagel, A. G. Aberle and R. Hezel, *Optimised antireflection coatings for planar silicon solar cells using remote PECVD silicon nitride and porous silicon dioxide*, Progress in Photovoltaics **7** (1999) 245.
- 4.8 H. Nagel, A. Metz, A. G. Aberle and R. Hezel, *Photovoltaic module with enhanced optical performance*, Proceedings of the 2nd World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion (Stephens, Bedford 1998) p. 2400.

4 Optimale Antireflexschichten für planare Si-Solarzellen

- 4.9 H. Nagel und A. Metz, *Verfahren zur Herstellung eines Photovoltaik Moduls und Photovoltaik Modul*, deutscher Patentantrag DE 197 52 678 (1999).
- 4.10 M. Verbeek, *Schräg bedampfte Silizium-Solarzellen mit V-förmiger Oberflächenstruktur* (Dissertation, Universität Hannover, 1998) S. 100.
- 4.11 R. Ekai, *Optoelectronic characterisation of Si/SiN_x interfaces of structured silicon solar cells* (PhD thesis, Shaker Verlag, Aachen 2001) p. 70.
- 4.12 A. G. Aberle, T. Lauinger and R. Hezel, *Remote PECVD silicon nitride – A key technology for the crystalline silicon PV industry of the 21st century?*, Proceedings of the 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference (Stephens, Bedford 1997) p. 684.
- 4.13 D. Pavic und M. Mack, *Reflexionsmindernde Beschichtungen für die Solartechnik*, Bericht des Siebten Symposiums für Thermische Solarenergie (Ostbayerisches Technologie Transfer Institut, Regensburg 1997) S. 256.
- 4.14 C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-Gel Science* (Academic Press, San Diego 1990).
- 4.15 B. Harbecke, *Coherent and incoherent reflection and transmission of multilayer structures*, Appl. Phys. B **39** (1986) 165.
- 4.16 W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky and W. T. Vetterling, *Numerical Recipes in C* (Cambridge University Press, Cambridge 1988) p. 305.
- 4.17 J. A. Duffie and W. A. Beckman, *Solar Engineering of Thermal Processes* (Wiley, New York 1991) p. 231.
- 4.18 R. Brendel, R. Ziegler and R. Hezel, *A method for the measurement of thin film optical constants with a spectral photometer from 230 nm to 850 nm and its application to plasma silicon (oxy)nitride*, Thin Solid Films **200** (1991) 219.
- 4.19 P. Doshi, G. E. Jellison and A. Rohatgi, *Characterisation and optimisation of absorbing plasma-enhanced chemical vapour deposited antireflection coatings for silicon photovoltaics*, Applied Optics **36** (1997) 7826.
- 4.20 M. A. Green and M. Keevers, *Optical properties of intrinsic silicon at 300 K*, Progress in Photovoltaics **3** (1995) 189.
- 4.21 P. A. Basore, *PC-1D version 3: Improved speed and convergence*, Proceedings of the 22nd IEEE Photovoltaic Specialists Conference (IEEE, New York 1991) p. 299.
- 4.22 M. A. Green, *Silicon Solar Cells* (Centre for Photovoltaic Devices and Systems, University of New South Wales, Sydney 1995) p. 333.
- 4.23 Die optischen Konstanten von Al wurden entnommen aus E. D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids* (Academic Press, Boston 1985) p. 400.

- 4.24 M. Grauvogl, A. G. Aberle and R. Hezel, *17.1% efficient metal-insulator-semiconductor inversion layer silicon solar cells using truncated pyramids*, Appl. Phys. Lett. **69** (1996) 1462.
- 4.25 A. Hübner, A. G. Aberle and R. Hezel, *Novel cost-effective bifacial silicon solar cells with 19.4% front and 18.1% rear efficiency*, Appl. Phys. Lett. **70** (1997) 1008.

5

Neuartiges Verfahren zur Herstellung von porösen SiO₂-Antireflexschichten

5.1	Übersicht.....	103
5.2	Experimentelle Optimierung des Verfahrens	105
5.3	Moleküldynamische Simulation des Schichtwachstums.....	109
5.4	Anwendung auf Antireflexschichten.....	112
5.5	Zusammenfassung	114
5.6	Referenzen zu Kapitel 5.....	115

5.1 Übersicht

Im vorangegangenen Kapitel wurde gezeigt, daß poröse SiO₂-Schichten hervorragend geeignet sind als Antireflexschichten auf Glas- und Plastikabdeckungen von Photovoltaikmodulen und als zweite Antireflexschicht auf nicht eingekapselten Si-Solarzellen. Derzeit werden poröse SiO₂-Schichten naßchemisch im Tauchverfahren [5.1] oder durch chemisches Ätzen von massiven Schichten [5.2] hergestellt. Nachteile dieser Verfahren sind die langwierige Herstellungsdauer, die relativ hohen Kosten und die nicht einfach zu kontrollierenden Brechungsindizes und Schichtdicken. Die im Tauchverfahren hergestellten Schichten benötigen ferner einen Trocknungsschritt bei erhöhter Temperatur (> 150°C) [5.3], der genauso wie die erforderliche gute Benetzung der Oberflächen durch die verwendeten Flüssig-

keiten eine Beschichtung von Kunststoffen oft ausschließt. Keines der erwähnten Verfahren hat sich deswegen bislang auf großtechnischer Ebene durchgesetzt.

In der vorliegenden Arbeit wurde ein innovatives, kostengünstiges und sehr flexibles Verfahren zur Herstellung von porösen SiO₂-Schichten eingeführt [5.4, 5.5]. Es basiert auf der plasmaunterstützten chemischen Gasphasenabscheidung im Remote-Verfahren (engl. *remote plasma-enhanced chemical vapour deposition*, RPECVD). Dieses Verfahren hat sich bereits bei der Herstellung der im vorangegangenen Kapitel untersuchten nicht porösen a-SiN_x:H-Antireflexschichten bewährt [5.6]. Es zeichnet sich durch folgende Vorteile aus: a) Die sehr große Abscheiderate ermöglicht Beschichtungsanlagen mit hohem Durchsatz [5.7]. b) Es werden keine naßchemischen Substanzen verwendet. Benetzungsprobleme von Kunststoffen sind somit ausgeschlossen. c) Die Beschichtung kann bei sehr niedrigen Temperaturen erfolgen. d) Mit speziellen Anlagen können nahezu beliebig geformte Oberflächen beschichtet werden [5.8]. e) Im Gegensatz zu direktem PECVD ermöglicht es der lokal begrenzte Gasfluß aus der Anregungsröhre, die Abscheidung der Schichten auf das Substrat zu beschränken, siehe Bild 5.1 im folgenden Abschnitt. Dadurch entfällt die parasitäre Beschichtung der Wände der Beschichtungskammer und deren zeitaufwendige und kostenintensive Reinigung.

Im folgenden wird eine umfassende experimentelle und theoretische Studie zur Herstellung von porösen SiO₂-Antireflexschichten mittels RPECVD vorgestellt. Experimentell wurden die Anlagen- und Prozeßparameter so verändert, daß die Schichten auf der Substratoberfläche porös in einer Art Stengelwachstum aufwachsen. Darin unterscheidet sich das Verfahren von dem zur Herstellung massiver SiO₂-Schichten und von dem bekannten Fogging-Effekt (engl. *fog*: nebeln), bei dem die Prozeßgase in der Gasphase reagieren und sich die entstandenen SiO₂-Partikel auf dem Substrat niederschlagen. Mit dem Fogging-Effekt hergestellte Schichten sind nicht für Antireflexschichten im sichtbaren Bereich geeignet, weil die Partikel relativ groß sind und deswegen das Licht streuen. Außerdem haften die Schichten schlecht auf den Substraten.

Theoretisch wurde die Mikrostruktur der RPECVD-Schichten mittels molekulardynamischen Computersimulationen unter der Annahme eines einfachen Schichtwachstumsmodells berechnet. In Abhängigkeit vom effektiven Brechungsindex lieferten die Simulationen charakteristische Mikrostrukturen, die ausgezeichnet mit experimentell gefundenen übereinstimmen. Dadurch wurde das vorgeschlagene Schichtwachstumsmodell eindeutig bestätigt.

Zur Demonstration der hervorragenden optischen Eigenschaften der porösen RPECVD SiO_2 -Schichten wurden ein- und zweilagige Antireflexschichten auf Glas und Plexiglas abgeschieden. Die Transmission der Substrate stieg dadurch auf nahezu ideale Werte, was das Einkapseln einer hocheffizienten Si-Solarzelle fast ohne optische Verluste ermöglichte.

5.2 Experimentelle Optimierung des Verfahrens

Experiment

Poröse SiO_2 -Schichten wurden unter Verwendung der Reaktionsgase Silan (SiH_4) und Distickstoffmonoxid (N_2O) in einer kommerziellen RPECVD-Anlage (Oxford Plasmalab 80+) abgeschieden. Bild 5.1 zeigt den schematischen Querschnitt der Beschichtungskammer. Außerhalb der Kammer wurde N_2O durch Mikrowellen mit einer Frequenz von 2,45 GHz angeregt. Anschließend vermischte es sich in der Beschichtungskammer mit dem separat eingeleiteten SiH_4 . Die N_2O - und SiH_4 -Gasflüsse, der Prozeßdruck, die Mikrowellenleistung und der Abstand d der Entladungsröhre von der Substratoberfläche wurden in weiten Grenzen variiert, siehe Diskussion der Ergebnisse im folgenden Abschnitt. Die Substrattemperatur betrug 25°C .

Die porösen SiO_2 -Schichten wurden auf zuvor RCA-gereinigten [5.9] polierten Si-Wafern abgeschieden. Der letzte Reinigungsschritt war ein kurzer HF-Dip, um

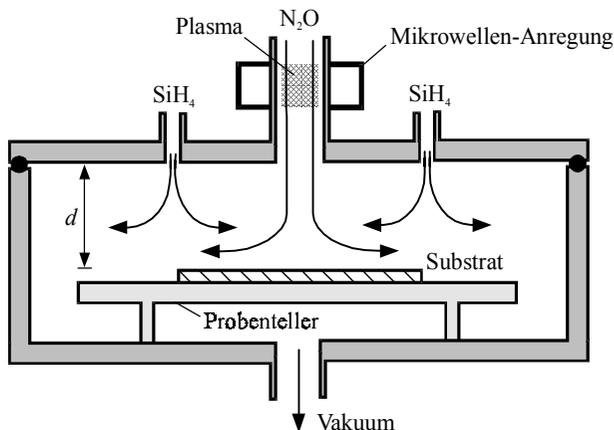
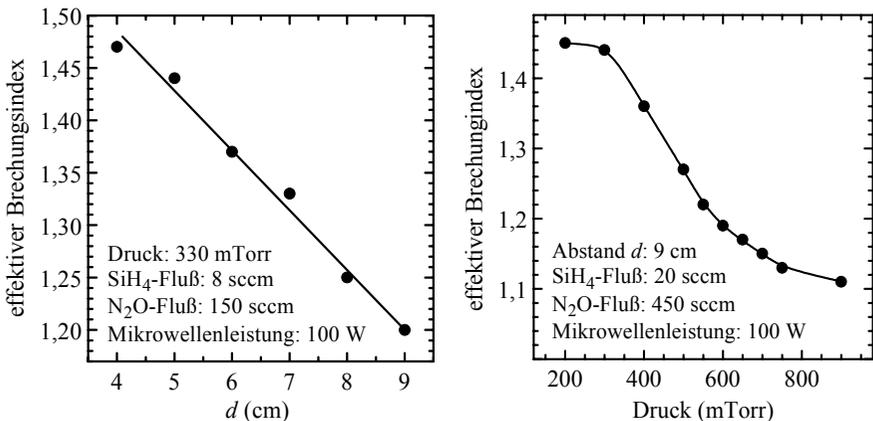


Bild 5.1: Schematischer Querschnitt einer RPECVD-Beschichtungskammer.

natürliches SiO₂ zu entfernen. Die effektiven Brechungsindizes und Dicken der Schichten wurden mit einem Ellipsometer (Plasmos GmbH) bei der Helium-Neon-Laser-Wellenlänge von 632,8 nm gemessen. Die Mikrostruktur und die Bindungskonfiguration wurde mittels hochauflösender Rasterelektronenmikroskopie (Zeiss DSM 940 mit In-Lens-Detektor) bzw. Infrarottransmissionsspektroskopie (Perkin Elmer FTIR-Spektrometer 1760 X) untersucht.

Ergebnisse und Diskussion

Die Bilder 5.2 links und rechts zeigen den gemessenen effektiven Brechungsindex von porösen RPECVD SiO₂-Schichten als Funktion des Abstandes zwischen Entladungsröhre und Substratoberfläche und als Funktion des Drucks in der Beschichtungskammer. Die anderen Beschichtungsparameter waren konstant; ihre Werte sind in den Abbildungen aufgeführt. Aus den Grafiken kann man entnehmen, daß der effektive Brechungsindex mit zunehmendem Abstand und Druck abfällt. Er variiert zwischen ca. 1,46 für massive Schichten und einem sehr kleinen Wert von 1,11 für Schichten mit großer Porosität. Da die massiven Schichten den Brechungsindex von stöchiometrischem SiO₂ besitzen, liegt es nahe anzunehmen, daß die Partikel, aus denen die porösen Schichten aufgebaut sind, ebenfalls aus stöchiometrischem SiO₂ bestehen. Die Dicke der Schichten lag zwischen 80 und 200 nm, die Abscheiderate war größer als 80 nm/min.



Bilder 5.2: Gemessener effektiver Brechungsindex von porösen RPECVD SiO₂-Schichten als Funktion des Abstandes d zwischen Entladungsröhre und Substratoberfläche (links) und als Funktion des Drucks in der Beschichtungskammer (rechts).

Bild 5.3 zeigt das gemessene Infrarottransmissionsspektrum einer 291 nm dicken porösen RPECVD SiO_2 -Schicht mit einem effektiven Brechungsindex von 1,31. Das Spektrum wurde mittels eines unbeschichteten Si-Wafers im Referenzstrahlengang des Spektrometers um die Absorption des Si-Substrats korrigiert. Die Absorptionslinien bei 465 cm^{-1} , 800 cm^{-1} , 1075 cm^{-1} und 1150 cm^{-1} sind auf Schwingungen von Si-O-Bindungen zurückzuführen [5.10], während die Absorptionslinie bei 935 cm^{-1} durch Schwingungen von Si-OH-Bindungen verursacht wird [5.11]. Der beteiligte Wasserstoff stammt vermutlich aus dem verwendeten Reaktionsgas SiH_4 .

Bild 5.4 zeigt die Elektronenmikroskopaufnahmen von zwei porösen SiO_2 -Schichten mit den effektiven Brechungsindizes 1,18 und 1,31. Die Schichten bestehen aus Partikeln, die kleiner als 200 und oft sogar kleiner als 100 nm sind. Deswegen wird Licht mit einer Wellenlänge größer als etwa 300 nm nicht gestreut. Die Kreise in der Abbildung heben die weiter unten im Zusammenhang mit den Computersimulationen diskutierten charakteristischen Mikrostrukturen der Schichten hervor.

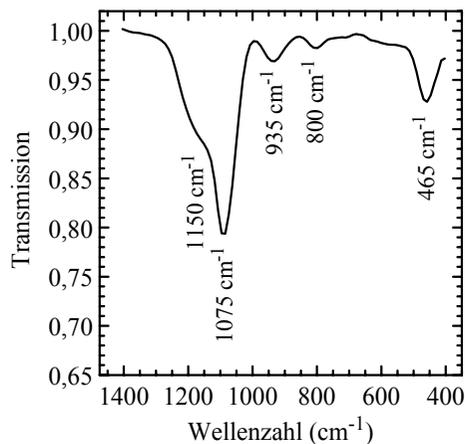
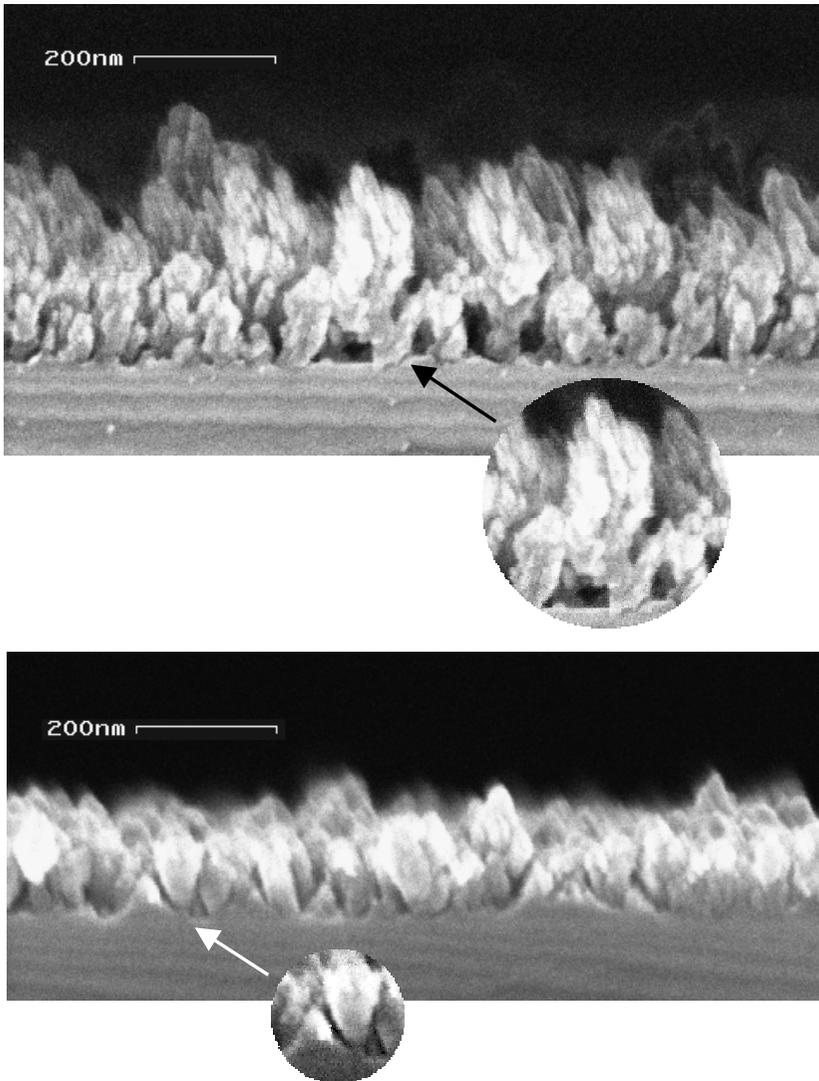


Bild 5.3: Gemessenes Infrarottransmissionsspektrum einer 291 nm dicken porösen RPECVD SiO_2 -Schicht mit einem effektiven Brechungsindex von 1,31.



Bilder 5.4: Elektronenmikroskopaufnahmen von Querschnitten poröser RPECVD SiO_2 -Schichten auf poliertem Si. Die effektiven Brechungsindizes der Schichten sind 1,18 (oben) und 1,31 (unten). Die Kreise heben die charakteristischen Mikrostrukturen der Schichten hervor.

5.3 Moleküldynamische Simulation des Schichtwachstums

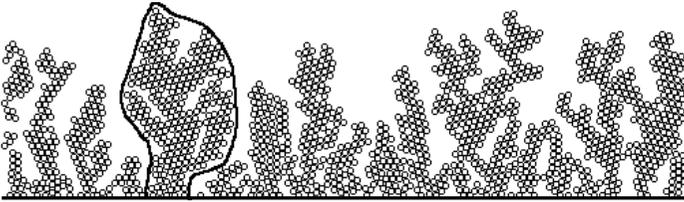
Simulation

Die Mikrostruktur der porösen SiO_2 -Schichten wurde numerisch mittels zweidimensionalen moleküldynamischen Simulationen des RPECVD-Prozesses berechnet. Dazu wurde in der vorliegenden Arbeit eine Software erstellt, die das Schichtwachstum unter folgenden vereinfachenden Annahmen simuliert:

- a) Im zweidimensionalen Raum sind die Moleküle kreisförmig.
- b) Chemische Reaktionen zwischen verschiedenen Molekülspezies haben keinen Einfluß auf die Mikrostruktur. Das ist äquivalent mit der Annahme, daß es nur eine Molekülsorte gibt.
- c) Die auf die Substratoberfläche treffenden Moleküle sind energetisch angeregt und besitzen eine bestimmte kinetische Energie. Die Summe dieser beiden Energien und die Substrattemperatur bestimmen die Beweglichkeit der Moleküle auf der Substrat- und Schichtoberfläche.
- d) Die Beweglichkeit eines Moleküls ist gleich der Zahl der Sprünge zu nächsten Nachbarmolekülen.
- e) Alle Molekül haben die gleiche Beweglichkeit.
- f) Die Beschichtung erfolgt typischerweise bei Drücken, die kleiner als 2 Torr sind. Daraus folgt eine freie Weglänge der Moleküle von mehr als $10\ \mu\text{m}$. Weil die Schichtdicke kleiner als $0,5\ \mu\text{m}$ ist, treten keine Zusammenstöße von Molekülen innerhalb der Poren der Schichten auf.
- g) Der Abstand zwischen Mikrowellenplasma und Substratoberfläche (einige cm) ist groß im Vergleich zur freien Weglänge der Moleküle, die in der vorliegenden Arbeit maximal $800\ \mu\text{m}$ beträgt. In der Beschichtungskammer kommt es deswegen zu zahlreichen Kollisionen der Moleküle, so daß sie unter zufälligen Winkeln auf das Substrat treffen.

In Bild 5.5 sind die mit diesem Modell berechneten Mikrostrukturen von drei RPECVD-Schichten dargestellt. Dabei wurden Molekülbeweglichkeiten von 1, 2 und 7 angenommen. Aus der Abbildung geht hervor, daß eine geringe Molekülbeweglichkeit zu einer großen Porosität führt. Der Grund sind Abschattungseffekte durch zuvor abgeschiedene, aus der Schichtoberfläche herausragende Moleküle. Aus der Literatur ist bekannt, daß diese sogenannte Selbstabschattung besonders ausgeprägt ist, wenn die Moleküle fast streifend auf das Substrat treffen [5.12]. Die Simulationen in der vorliegenden Arbeit mit zufälliger Winkelverteilung

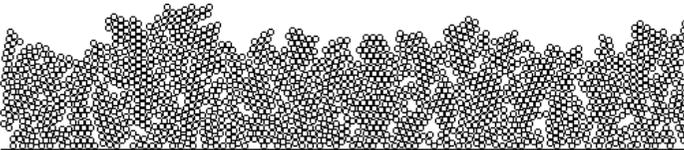
Schicht 1



Schicht 2



Schicht 3



Bilder 5.5: Computersimierte zweidimensionale Mikrostrukturen von drei RPECVD-Schichten. Schicht 1 wurde mit einer Molekülbeweglichkeit von 1 berechnet, für die Schichten 2 und 3 wurden die Molekülbeweglichkeiten 2 und 7 angenommen. Die eingezeichneten Umrisse heben die charakteristischen Mikrostrukturen hervor.

zeigen, daß es bereits zu ausgeprägten Selbstabschattungseffekten kommen kann, wenn nur ein kleiner Teil der Moleküle streifend auf das Substrat treffen. In Abhängigkeit von der Molekülbeweglichkeit wurden die in Bild 5.5 als Umrisse eingezeichneten charakteristischen Mikrostrukturen gefunden. Und zwar treten im Fall von sehr kleinen Molekülbeweglichkeiten baumartige Strukturen und für etwas größere Beweglichkeiten nebeneinanderliegende aufrecht und auf dem Kopf stehende Pyramiden auf. Demgegenüber besitzen unter festem Winkel schräg aufgedampfte Schichten eine säulenartige Mikrostruktur [5.13].

Ein Vergleich der Bilder 5.4 und 5.5 liefert eine hervorragende Übereinstimmung zwischen experimentell beobachteten und simulierten charakteristischen Mikrostrukturen, wodurch das vorgeschlagene Schichtwachstumsmodell bestätigt wird. Der Fogging-Effekt kann hingegen als Wachstumsprozeß ausgeschlossen werden, weil die Schichten aus einer Monolage SiO₂-Partikel bestehen, d. h. es wurden keine übereinanderliegenden Partikel beobachtet. Dieses würde man aber erwarten, wenn sich die SiO₂-Partikel in der Gasphase gebildet und anschließend auf dem Substrat niedergeschlagen hätten.

Die gemessenen Abhängigkeiten des effektiven Brechungsindex vom Abstand zwischen Entladungsröhre und Substratoberfläche und vom Druck (Bilder 5.2) lassen sich in dem vorgeschlagenen Modell mit dem Einfluß der Parameter auf die Energie der Moleküle erklären. Und zwar steigt mit zunehmendem Abstand und Druck die Zahl der Kollisionen der in der Entladungsröhre angeregten Moleküle mit nicht angeregten Molekülen in der Beschichtungskammer. Dadurch reduziert sich ihre kinetische Energie und sie kehren in niedriger angeregte Zustände zurück, bevor sie auf das Substrat treffen. Das führt zu einer kleineren Molekülbeweglichkeit und somit zu einer größeren Porosität und einem niedrigeren effektiven Brechungsindex.

Die Energie der Moleküle verringert sich auch, wenn die Substrattemperatur oder die eingespeiste Mikrowellenleistung reduziert wird. In den Experimenten wurde erstere allerdings bei Raumtemperatur belassen, um einen kostengünstigen Prozeß zu entwickeln. Letztere konnte nicht auf beliebig kleine Werte reduziert werden, weil das Plasma unterhalb einer bestimmten Mikrowellenleistung nur instabil oder gar nicht brennt. Deswegen wurde sie auf den für die verwendete Beschichtungsanlage gültigen unteren Schwellenwert von ca. 100 W eingestellt.

Bild 5.6 zeigt den nach Gl. (3.1) auf Seite 58 berechneten effektiven Brechungsindex n_{eff} von computersimulierten RPECVD SiO₂-Schichten als Funktion der Beweglichkeit der Moleküle. Um die maximale Packungsdichte der im Zweidimensionalen kreisförmigen Moleküle zu berücksichtigen ($= \pi / \sqrt{12}$), wurde der Volumenanteil V_{SiO_2} von massivem SiO₂ mit dem Faktor $\sqrt{12} / \pi \approx 1,10$ multipliziert und der Volumenanteil V_{Luft} von Luft gleich $1 - 1,10 V_{\text{SiO}_2}$ gesetzt:

$$(5.1) \quad n_{\text{eff}} = (1 - 1,10 V_{\text{SiO}_2}) n_{\text{Luft}} + 1,10 V_{\text{SiO}_2} n_{\text{SiO}_2} .$$

n_{Luft} und n_{SiO_2} sind die Brechungsindizes von Luft (≈ 1) und SiO₂ ($= 1,46$). Aus der Abbildung kann man entnehmen, daß für relativ kleine Molekülbeweglichkeiten

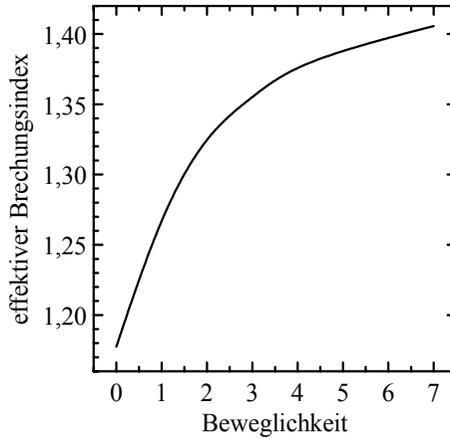


Bild 5.6: Berechneter effektiver Brechungsindex von simulierten RPECVD SiO₂-Schichten als Funktion der Molekülbeweglichkeit.

(≥ 7) bereits sehr dichte Schichten mit hohen effektiven Brechungsindizes ($\geq 1,40$) entstehen. Deswegen sind extrem kleine Molekülbeweglichkeiten die Voraussetzung für die Bildung hochporöser Schichten. Aus Bild 5.6 ergeben sich Molekülbeweglichkeiten von 0,03 und 1,65 für die in den Bildern 5.4 dargestellten porösen SiO₂-Schichten mit den effektiven Brechungsindizes 1,18 und 1,31.

5.4 Anwendung auf Antireflexschichten

Experiment

Ein- und zweilagige poröse RPECVD SiO₂-Antireflexschichten wurden auf beide Seiten von 2 mm dickem B270 Kronglas (Firma Desag) und auf Plexiglas abgeschieden. Dicke und Brechungsindex der Schichten wurden durch Variation der Beschichtungsdauer und des Drucks in der Beschichtungskammer eingestellt. Die globale Transmission der Substrate wurde im Wellenlängenbereich zwischen 300 und 1150 nm gemessen (Bentham M300 Monochromator mit Ulbricht-Kugel). Die zweilagig antireflexbeschichtete B270 Glasscheibe wurde als Vorderseitenabdeckung eines PV-Moduls mit gasgefülltem Zwischenraum verwendet und die Kenndaten einer hocheffizienten Solarzelle vor und nach dem Einkapseln in dieses Modul gemessen (Kennlinienmeßstand Sunalyzer [5.14], Halogenlampenbeleuchtung mit einer Intensität von 1000 W/m²).

Ergebnisse und Diskussion

Bild 5.7 zeigt die gemessene globale Transmission der beschichteten und unbeschichteten Substrate. Aus der Abbildung geht hervor, daß die Einfachantireflexschicht die bei einer Wellenlänge von 650 nm gemessene Transmission der Glas- und Plexiglasscheibe von 91,7 % und 92,4 % auf 100 % und 99,7 % erhöht. Brechungsindex und Dicke der Antireflexschicht betragen in beiden Fällen 1,23 und 132 nm. Eine Zweifachantireflexschicht bestehend aus porösen SiO_2 -Schichten mit den Brechungsindizes 1,13 und 1,34 und den Dicken 130 und 110 nm erhöht die mit dem AM1,5G-Spektrum gewichtete und im Wellenlängenbereich zwischen 400 und 1150 nm gemittelte Transmission des B270 Glases von 91,6 % auf 99,4 %. Dieser hervorragende Wert ermöglicht die Einkapselung einer hocheffizienten Si-Solarzelle fast ohne optische Verluste. Bild 5.8 zeigt die zweifach antireflexbeschichtete B270 Glasscheibe als Vorderseitenabdeckung eines PV-Moduls mit gasgefülltem Zwischenraum. Vor und nach dem Einkapseln in dieses Modul ergaben sich die in Tabelle 5.1 aufgeführten Kenndaten der Solarzelle. Offensichtlich wurde der Wirkungsgrad durch das Einkapseln um lediglich 0,5 % relativ reduziert.

Der gasgefüllte Raum zwischen Solarzelle und Vorderseitenabdeckung im oben beschriebenen Modul ist ein sehr guter thermischer Isolator. Folglich muß

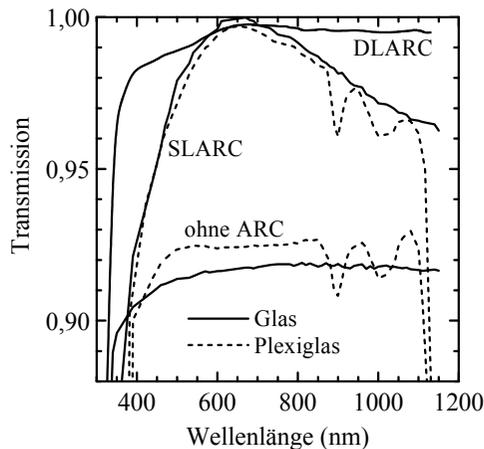


Bild 5.7: Gemessene globale Transmission von 2 mm dicken Glas- und Plexiglasscheiben mit und ohne Einfach- (SLARC) bzw. Zweifachantireflexschicht (DLARC) auf beiden Seiten.

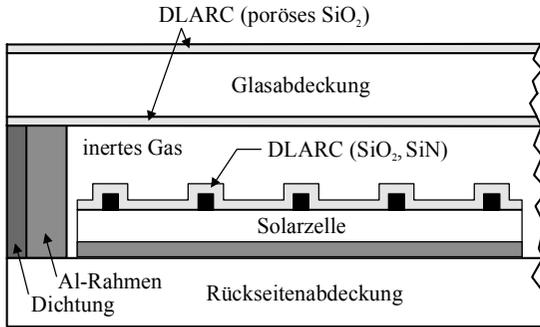


Bild 5.8: Schematischer Querschnitt eines Moduls mit gasgefülltem Raum zwischen Glasabdeckung und Solarzelle.

Tab. 5.1: Gemessene Kenndaten einer hocheffizienten Si-Solarzelle vor und nach dem Einkapseln in das in Bild 5.8 dargestellte Modul.

	nicht eingekapselt	eingekapselt	relative Abweichung (%)
J_{sc} (mA/cm ²)	40,5	40,4	-0,5
V_{oc} (mV)	666	666	0
FF (%)	78,0	78,0	0
η (%)	21,1*	21,0	-0,5

* bestätigt vom Kalibrierlabor des Fraunhofer Instituts für Solare Energiesysteme, Freiburg

fast die ganze in den Solarzellen entstehende Wärme über die Rückseitenabdeckung abgeführt werden, was die Betriebstemperatur der Solarzelle beträchtlich erhöht und den Wirkungsgrad reduziert [5.15]. Deswegen ist dieser Aufbau nicht für den konventionellen Einsatz gedacht, sondern vielmehr für sogenannte Photovoltaik-Hybrid-Kollektoren, die gleichzeitig elektrische Leistung und Warmwasser erzeugen. Dabei hat die Rückseitenabdeckung Kontakt mit dem zu heizenden Medium, wodurch die Solarzellen gekühlt werden. Deren Betriebstemperatur liegt im PV-Hybrid-Kollektor unter Standard-Bedingungen typischerweise bei etwa 60°C. Das sind ca. 10°C weniger als in konventionellen PV-Modulen.

5.5 Zusammenfassung

Es wurde ein neuartiges Verfahren zur Herstellung von porösen SiO₂-Antireflexschichten vorgestellt. Es basiert auf dem RPECVD-Prozess, wobei die Anla-

gen- und Prozeßparameter so verändert wurden, daß die Schichten aufgrund kleiner Molekülbeweglichkeit und der dadurch auftretenden Selbstabschattungseffekte porös aufwachsen. Je kleiner die Molekülbeweglichkeit, desto größer die Porosität und desto kleiner der effektive Brechungsindex. Die kleinsten Molekülbeweglichkeiten und effektiven Brechungsindizes wurden für kleine Mikrowellenleistung, großen Abstand zwischen Entladungsröhre und Substratoberfläche und hohen Druck in der Beschichtungskammer erzielt. Die effektiven Brechungsindizes der Schichten konnten zwischen 1,46 (für massives SiO₂) und einem sehr niedrigen Wert von 1,11 stufenlos variiert werden.

Die Mikrostruktur der porösen RPECVD SiO₂-Schichten wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie und moleküldynamischen Computersimulationen untersucht. Dabei wurden in Abhängigkeit vom effektiven Brechungsindex charakteristische Mikrostrukturen gefunden. Das sind im Fall von sehr kleinen Molekülbeweglichkeiten baumartige Strukturen und für etwas größere Beweglichkeiten nebeneinanderliegende aufrecht und auf dem Kopf stehende Pyramiden. Die sehr gute Übereinstimmung zwischen experimentell bestimmten und numerisch berechneten Mikrostrukturen bestätigt das vorgeschlagene Schichtwachstumsmodell. Der aus der Literatur bekannte Fogging-Effekt konnte hingegen als Wachstumsmechanismus ausgeschlossen werden.

Die Mikrostrukturen der in der vorliegenden Arbeit hergestellten porösen SiO₂-Schichten sind so klein, daß Licht mit einer Wellenlänge größer als etwa 300 nm nicht gestreut wird. Deswegen und wegen der sehr kleinen Brechungsindizes sind die Schichten ideal zur ein- und mehrlagigen Antireflexbeschichtung von Glas und transparenten Kunststoffen geeignet. Eine Einfachantireflexschicht auf beiden Seiten einer Glasscheibe erhöhte die bei einer Wellenlänge gemessene Transmission von 91,7 % auf 100 %. Mit einer doppelagigen Antireflexschicht auf beiden Seiten einer Glasscheibe wurde die mit dem AM1,5G-Spektrum gewichtete und im Wellenlängenbereich zwischen 400 und 1150 nm gemittelte Transmission von 91,6 % auf 99,4 % gesteigert. Das ermöglichte das Einkapseln einer hocheffizienten Si-Solarzelle nahezu ohne optische Verluste.

5.6 Referenzen zu Kapitel 5

- 5.1 I. M. Thomas, *Abrasion resistant porous silica antireflection coatings*, Proc. of the Spie **895** (1988) p. 278.

5 Neuartiges Verfahren zur Herstellung von porösen SiO₂-Antireflexschichten

- 5.2 I. F. Bokhonskaya, I. A. Andrianova and G. A. Karapetyan, *Antireflection coatings obtained by etching oxide films*, Sov. J. Opt. Technol. **59** (1992) 639.
- 5.3 I. M. Thomas, *Method for the preparation of porous silica antireflection coatings varying in refractive index from 1.22 to 1.44*, Applied Optics **31** (1992) 6145.
- 5.4 H. Nagel, A. Metz and R. Hezel, *Porous SiO₂ films prepared by remote plasma-enhanced chemical vapour deposition – A novel antireflection coating technology for photovoltaic modules*, Solar Energy Materials and Solar Cells **65** (2000) 71.
- 5.5 H. Nagel und A. Metz, *Verfahren zur Herstellung von porösen SiO_x-Schichten und poröse SiO_x-Schichten*, deutscher Patentantrag DE 199 12 737 (1999).
- 5.6 T. Lauinger, J. Moschner, A. G. Aberle and R. Hezel, *Optimization and characterization of remote plasma-enhanced chemical vapor deposition of silicon nitride for the passivation of p-type crystalline silicon surfaces*, J. Vac. Sci. Technol. A **16** (1998) 530.
- 5.7 A. G. Aberle, T. Lauinger and R. Hezel, *Remote PECVD silicon nitride - A key technology for the crystalline silicon PV industry of the 21st century?*, Proceedings of the 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference (Stephens, Bedford 1997) p. 684.
- 5.8 H. Etzkorn, H. Krümmel, V. Paquet und G. Weidmann, *PCVD-Verfahren zur Herstellung eines auf der Innen- und/oder Außenfläche mit einem dielektrischen und/oder metallischen Schichtsystem versehenen annähernd kalottenförmigen Substrats und Vorrichtung*, deutsches Patent Nr. DE 4008405 (1990).
- 5.9 W. Kern and P. A. Puotinen, *Cleaning solutions based on hydrogen peroxide for use in silicon semiconductor technology*, RCA Review (1970) 187.
- 5.10 P. G. Pai, S. S. Chao, Y. Takagi and G. Lucovsky, *Infrared spectroscopic study of SiO_x films produced by plasma-enhanced chemical vapor deposition*, J. Vac. Sci. Technol. A **4** (1986) 689.
- 5.11 A. Demsar, B. Colaric, S. Rus, J. Lindav, F. Svegelj, B. Orel, B. Pracek and A. Zalar, *FTIR spectroscopy and AES study of water containment in SiO₂ thin films*, Thin Solid Films **281-282** (1996) 409.
- 5.12 J. E. Greene in *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*, edited by R. F. Bunshah (Noyes Publications, New Jersey 1994) p. 707.
- 5.13 Lars Oberbeck, *Herstellung und Charakterisierung von schräg-bedampften MIS-Kontakten für Solarzellen* (Diplomarbeit am Institut für Solarenergieforschung Hameln/Emmerthal, Universität Hannover 1996).
- 5.14 A. G. Aberle, T. Lauinger, S. Bowden, S. Wegener and G. Betz, *SUNALYZER – A powerful and cost-effective solar cell I-V tester for the photovoltaic community*, Pro-

ceedings of the 25th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (IEEE, New York 1996) p. 593.

- 5.15 H.-G. Wagemann und H. Eschrich, *Grundlagen der photovoltaischen Energiewandlung* (Teubner, Stuttgart 1994) S. 57.

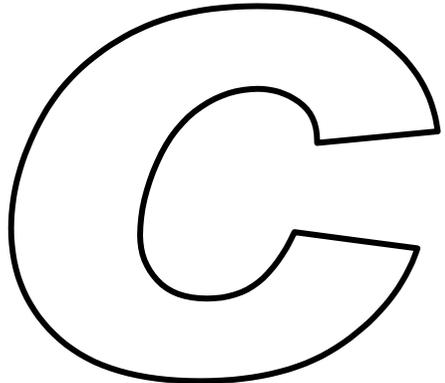


Elektrische Eigenschaften

*Verallgemeinerte Daten-
auswertung zur Bestimmung
der Ladungsträgerlebensdauer*

*Bestimmung der Kennwerte
räumlich inhomogener
mc Si-Solarzellen*

*Gettern, Passivieren
und Dissoziieren von
Rekombinationszentren*



6

Verallgemeinerte Datenauswertung zur Bestimmung der Ladungsträgerlebensdauer

6.1	Übersicht.....	121
6.2	Verallgemeinerte Auswertung	124
6.2.1	Räumlich homogene Photogeneration und verschwindende Oberflächenrekombination	124
6.2.2	Räumlich inhomogene Photogeneration, nicht-verschwindende Oberflächenrekombination	128
6.2.3	Experiment.....	129
6.3	Vergleich von statisch und transient gemessenen Lebensdauern.....	130
6.4	Zusammenfassung	136
6.5	Referenzen zu Kapitel 6.....	137

6.1 Übersicht

Der dominierende Verlustmechanismus in mc Si-Solarzellen ist in der Regel die Rekombination photogenerierter Elektron-Loch-Paare über Störstellen im Halbleitervolumen. Aus diesem Grund ist eine präzise Messung der Ladungsträgerlebensdauer von zentraler Bedeutung für die Optimierung von Prozessen zur Silizium- und Solarzellherstellung. Generell wird die sogenannte effektive Ladungsträgerlebensdauer τ_{eff} gemessen, die außer der Rekombination im Volumen

auch die unvermeidbare Rekombination an der Oberfläche enthält. Häufig wird τ_{eff} als Funktion der Überschubladungsträgerkonzentration Δn bestimmt, wenn die Rekombinationsraten im Volumen und an der Oberfläche injektionsabhängig sind und das Injektionsniveau der Solarzelle bzw. des interessierenden Bauelements im voraus nicht genau bekannt ist. Ferner lassen sich mit diesen Messungen wichtige Materialparameter wie z. B. die Auger-Koeffizienten [6.1], die Einfangquerschnitte von Störstellen [6.2] (siehe auch Seite 170) und die Eigenschaften von Halbleiter/Isolator-Grenzflächenzuständen [6.3, 6.4, 6.5] ermitteln.

Weit verbreitet sind Messungen von $\tau_{\text{eff}}(\Delta n)$ im transienten Modus. Dabei werden Überschubladungsträger mit einem kurzen Laserpuls generiert und nach dem Erlischen des Lasers wird der Abfall der Überschubladungsträgerkonzentration als Funktion der Zeit gemessen. Der wichtigste Vorteil des transienten Modus ist, daß die Überschubladungsträgerkonzentration nicht absolut gemessen zu werden braucht. Dem stehen die gravierenden Nachteile gegenüber, daß zur Bestimmung kurzer Ladungsträgerlebensdauern sehr schnelle Photoleitfähigkeitsmeßgeräte (z. B. Hochfrequenzschwingkreis [6.6] oder Apparatur zur Messung der Mikrowellenreflexion [6.7]) und äußerst schnell abfallende Lichtquellen nötig sind. Aus diesem Grund sind im transienten Modus arbeitende Meßapparaturen außergewöhnlich teuer.

Kürzlich wurde von R. A. Sinton und Mitarbeitern ein alternatives Verfahren vorgestellt [6.8, 6.9], mit dem τ_{eff} in einem großen Injektionsbereich auf schnelle und elegante Weise mit wesentlich einfacheren und preiswerteren Meßgeräten bestimmt werden kann. Es beruht auf der Messung der Photoleitfähigkeit unter quasistatischen oder quasitransienten Bedingungen. Dabei wird der zu charakterisierende Wafer mit einer elektronischen Blitzlampe mit variabler Zeitkonstante des Lichtintensitätsabfalls beleuchtet. Eine große Zeitkonstante führt zu quasistatischen und eine kleine zu quasitransienten Messungen. Es werden jeweils die zeitabhängigen Absolutwerte der Photoleitfähigkeit $\sigma_{\text{ph}}(t)$ des Wafers und der Lichtintensität $I(t)$ der Blitzlampe mit einem Hochfrequenzschwingkreis und einer kalibrierten Solarzelle gleichzeitig als Funktion der Zeit aufgezeichnet. Daraus ergeben sich, wie in [6.10] beschrieben, die zeitabhängige Überschubladungsträgerkonzentration $\Delta n(t)$ und Photogenerationsrate $G(t)$ im Wafer. Für die Berechnung der effektiven Ladungsträgerlebensdauer aus diesen Daten wurden bislang zwei verschiedene Auswertungen verwendet:

- a) Für quasistatische Messungen wählt der Anwender die größte zur Verfügung stehende Zeitkonstante. Unter der Annahme rein statischer Bedingungen ergibt

sich die effektive Ladungsträgerlebensdauer aus ([6.8]; siehe auch Gl. (2.25) auf Seite 22 mit $R = G$)

$$(6.1) \quad \tau_{\text{eff.stat}}(\Delta n) = \frac{\Delta n}{G} .$$

Diese näherungsweise Auswertung erlaubt lediglich die Bestimmung von effektiven Lebensdauern, die wesentlich kleiner sind als die größte zur Verfügung stehende Zeitkonstante τ_{Blitz} der Blitzlampe. Der Grund ist, daß die Überschußladungsträgerkonzentration Δn zu jedem Zeitpunkt im Gleichgewicht mit der Lichtintensität $I(t)$ sein muß.

- b) Im quasitransienten Modus werden unter Verwendung kurzer (d. h. schnell abfallender) Lichtpulse große effektive Ladungsträgerlebensdauern gemessen [6.8]. Die Photoleitfähigkeit wird in diesem Fall aufgezeichnet, nachdem die Lichtintensität auf vernachlässigbare Werte abgefallen ist. Die effektive Ladungsträgerlebensdauer ergibt sich näherungsweise aus der fundamentalen Mode rein transientser Messungen unter der Annahme von $G = 0$ [6.1]:

$$(6.2) \quad \tau_{\text{eff.trans}}(\Delta n) = - \frac{\Delta n}{d\Delta n / dt} .$$

Anhand dieser Relation wird noch einmal der oben schon erwähnte Vorteil des quasitransienten Modus deutlich, daß nur Relativwerte der Überschußladungsträgerkonzentration gemessen zu werden brauchen. Außerdem geht die Lichtintensität der Blitzlampe nicht ein. Der Nachteil ist, daß die effektive Ladungsträgerlebensdauer der Probe infolge der Annahme verschwindender Photogeneration sehr viel größer sein muß als die Zeitkonstante der Blitzlampe.

Um für eine Probe die geeignete Zeitkonstante der Blitzlampe zu ermitteln, mußte bislang eine zusätzliche Testmessung durchgeführt werden. Ferner mußten die Wafer bei unterschiedlichen Injektionsniveaus zum Teil sowohl im quasistatischen als auch im quasitransienten Modus gemessen werden, wenn τ_{eff} stark vom Injektionsniveau abhing. Um das zu vermeiden, wurde in der vorliegenden Arbeit eine verallgemeinerte Auswertung von Photoleitfähigkeits- und Lichtintensitätsdaten vorgeschlagen, die für quasistatische *und* quasitransiente Lebensdauerermessungen gilt [6.11]. Dadurch verschwinden die durch die Näherungen (6.1) und (6.2) verursachten systematischen Fehler vollständig. Im folgenden Abschnitt 6.2.1 wird das neue Auswerteverfahren zunächst für räumlich homogene Photogeneration und vernachlässigbare Oberflächenrekombination hergeleitet. Der allgemeinere Fall räumlich inhomogener Photogeneration und nicht verschwindender Oberflä-

chenrekombination wird im Abschnitt 6.2.2 betrachtet.

Obwohl die verallgemeinerte Auswertung die bisherigen systematischen Fehler bei der Berechnung von τ_{eff} aus den Meßdaten eliminiert, hängt τ_{eff} nach wie vor von der Zeitkonstante der Blitzlampe ab, wenn die Oberfläche des untersuchten Wafers schlecht passiviert ist. Der Grund ist, daß bei hohen Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeiten S die Überschußladungsträgerkonzentrationsprofile im Wafer im quasistatischen und quasitransienten Fall unterschiedlich sind. Cuevas und Mitarbeiter haben den Unterschied zwischen rein statisch und rein transient gemessenem $\tau_{\text{eff.stat}}$ und $\tau_{\text{eff.trans}}$ für den speziellen Fall räumlich homogener Photogeneration, unendlichem S und unendlicher Volumenlebensdauer τ_b (engl. *bulk*: Volumen) analytisch berechnet [6.10]. Sie haben gezeigt, daß $\tau_{\text{eff.trans}}$ in diesem Fall um 17,8 % größer ist als $\tau_{\text{eff.stat}}$. Ferner haben sie den Einfluß von S , τ_b und räumlich inhomogener Photogeneration auf $\tau_{\text{eff.stat}}$ numerisch simuliert, aber nicht den Einfluß auf $\tau_{\text{eff.trans}}$ bestimmt. Demgegenüber haben Luke et al. [6.12] und Kousik et al. [6.13] $\tau_{\text{eff.trans}}$ berechnet, allerdings ohne $\tau_{\text{eff.stat}}$ zu betrachten. Bislang gibt es keinen umfassenden Vergleich dieser beiden Größen. Deswegen wurde in der vorliegenden Arbeit in einer theoretischen Studie der Einfluß von S , τ_b , der Waferdicke W und der Wellenlänge λ des Blitzlichtes auf $\tau_{\text{eff.stat}}$ und $\tau_{\text{eff.trans}}$ von kristallinen Si-Wafern analytisch berechnet und miteinander verglichen [6.14]. Dazu wurden die in [6.12] veröffentlichten Gleichungen für $\tau_{\text{eff.trans}}$ verwendet und zur Berechnung von $\tau_{\text{eff.stat}}$ erweitert. Insbesondere wurde ermittelt, unter welchen Bedingungen $\tau_{\text{eff.stat}}$ und $\tau_{\text{eff.trans}}$ nahezu identisch sind. Dieser Fall ist von besonderem praktischen Interesse, weil dann der zeitlichen Verlauf der Blitzlichtintensität keinen Einfluß auf τ_{eff} hat, vorausgesetzt die vorgeschlagene verallgemeinerte Auswertung wird verwendet. Experimentell wurde diese Situation mit einem gut oberflächenpassivierten FZ Si-Wafer bestätigt. Ferner wurde gezeigt, daß S und τ_b eines Wafers mit Messungen von $\tau_{\text{eff.stat}}$ und $\tau_{\text{eff.trans}}$ gleichzeitig bestimmt werden können, wenn die Differenz zwischen $\tau_{\text{eff.stat}}$ und $\tau_{\text{eff.trans}}$ sehr groß ist.

6.2 Verallgemeinerte Auswertung

6.2.1 Räumlich homogene Photogeneration und verschwindende Oberflächenrekombination

Ausgangspunkt ist die allgemeingültige Kontinuitätsgleichung für Überschuß-

elektronen $\Delta n \equiv n - n_0$ in Halbleitern¹ [6.15]

$$(6.3) \quad \frac{\partial \Delta n}{\partial t} = G - R + \frac{1}{q} \nabla J_n \quad .$$

R ist die Rekombinationsrate, q die Elementarladung und J_n die Elektronenstromdichte. Für verschwindende Oberflächenrekombination, räumlich homogene Photogeneration und räumlich homogene Halbleitereigenschaften (Dotierkonzentration, Volumenlebensdauer und Beweglichkeit) ist das elektrische Feld im Wafer Null und die Ladungsträgerkonzentration räumlich homogen. Folglich verschwindet der letzte Term auf der rechten Seite von Gl. (6.3). Verwendet man $R = \Delta n / \tau_b$ (siehe Gl. (2.25) auf Seite 22) und die in diesem Fall gültige Beziehung $\tau_b = \tau_{\text{eff}}$, dann wird Gl. (6.3) zu

$$(6.4) \quad \tau_{\text{eff}}(\Delta n) = \frac{\Delta n(t)}{G(t) - \frac{d\Delta n(t)}{dt}} \quad .$$

Das ist die in der vorliegenden Arbeit vorgeschlagene verallgemeinerte Datenauswertung für quasistatische und quasitransiente Lebensdauermessungen. Unter den oben genannten Voraussetzungen ist sie für beliebige Lebensdauern und beliebige zeitliche Verläufe der Blitzlichtintensität exakt gültig. Deswegen kann die Zeitkonstante der Blitzlampe so gewählt werden, daß $I(t)$ and $\sigma_{\text{ph}}(t)$ mit den vorhandenen Meßgeräten bequem gemessen werden können. Die Näherungen (6.1) und (6.2) erhält man aus Gl. (6.4) für $G(t) \gg d\Delta n/dt$ und $G(t) \ll d\Delta n/dt$. Das sind die Grenzfälle zeitlich konstanter Photogenerationsrate G (was zu $d\Delta n/dt = 0$ führt) und $G = 0$.

Bei der von Sinton vorgestellten Lebensdauermeßapparatur wird zur Photogeneration ein elektronischer Blitz verwendet, bei dem abgesehen von komplizierteren zeitlichen Verläufen eine steil ansteigende Photogenerationsrate $G(t)$ mit anschließendem kurzen Plateau und exponentiellem Abfall gewählt werden kann

¹ In diesem Kapitel wird ohne Beschränkung der Allgemeinheit ein p -dotierter Halbleiter (nicht notwendigerweise Si) in Niedriginjektion angenommen. In diesem Fall bestimmt die Überschußelektronenkonzentration Δn die Rekombinationsrate. Für n -dotierte Halbleiter behalten alle Aussagen uneingeschränkt ihre Gültigkeit, wenn Δn durch die Überschußlöcherkonzentration Δp und die Diffusionskonstante der Elektronen (D_n) durch die der Löcher (D_p) ersetzt wird. Ferner wird in diesem Kapitel angenommen, daß die effektiven Lebensdauern von Elektronen und Löchern gleich sind. Das entspricht der Annahme, daß die Störstellenkonzentration klein ist im Vergleich zur Überschußladungsträgerkonzentration.

[6.9]. $G(t)$ ist in diesem Fall ungefähr gegeben durch

$$(6.5) \quad G(t) = \begin{cases} 0 & \text{für } t \leq 0 \\ G_0 e^{-t/\tau_{\text{Blitz}}} & \text{für } t > 0 \end{cases} .$$

Um die systematischen Fehler zu ermitteln, die bei der Auswertung von quasistatischen und quasitransienten Meßdaten mit den früher verwendeten rein statischen und transienten Näherungen (6.1) und (6.2) auftraten, wurde $\Delta n(t)$ für die Photogenerationsrate Gl. (6.5) berechnet. Und zwar hat die Differentialgleichung (6.4) mit der Randbedingung $\Delta n(t=0) = 0$ unter der Annahme einer injektionsunabhängigen effektiven Lebensdauer die Lösung

$$(6.6) \quad \Delta n(t) = \frac{\tau_{\text{Blitz}} \tau_{\text{eff}}}{\tau_{\text{Blitz}} - \tau_{\text{eff}}} G_0 \left[e^{-t/\tau_{\text{Blitz}}} - e^{-t/\tau_{\text{eff}}} \right] .$$

Einsetzen der Gln. (6.5) und (6.6) in die Gln. (6.1) und (6.2) liefert die effektiven Ladungsträgerlebensdauern $\tau_{\text{eff.stat}}$ und $\tau_{\text{eff.trans}}$ in den rein statischen und transienten Näherungen. Deren relative Abweichungen vom tatsächlichen τ_{eff} sind

$$(6.7) \quad \left(\frac{\Delta \tau}{\tau} \right)_{\text{eff.stat}} \equiv \frac{\tau_{\text{eff.stat}} - \tau_{\text{eff}}}{\tau_{\text{eff.stat}}} = \frac{b^{\frac{1}{a}-1} - a}{b^{\frac{1}{a}-1} - 1} ,$$

$$(6.8) \quad \left(\frac{\Delta \tau}{\tau} \right)_{\text{eff.trans}} \equiv \frac{\tau_{\text{eff.trans}} - \tau_{\text{eff}}}{\tau_{\text{eff.trans}}} = \frac{a - 1}{b^{\frac{1}{a}-1} - 1}$$

mit $a = \tau_{\text{eff}}/\tau_{\text{Blitz}}$ und $b = G(t)/G_0$. Aus Gl. (6.7) ergibt sich, daß der relative Fehler $(\Delta \tau/\tau)_{\text{eff.stat}}$ bei der Auswertung quasistatischer Messungen mit der rein statischen Näherung (6.1) nur dann kleiner als 10 % ist, wenn $\tau_{\text{eff}}/\tau_{\text{Blitz}}$ und $G(t)/G_0$ kleiner als 0,1 sind. Analog ist der relative Fehler $(\Delta \tau/\tau)_{\text{eff.trans}}$ bei der Auswertung quasitransienter Messungen mit der rein transienten Näherung (6.2) nur dann kleiner als 10 %, wenn $\tau_{\text{eff}}/\tau_{\text{Blitz}} > 2,5$ und $G(t)/G_0 < 0,01$. Durch Addition der Gleichungen (6.7) und (6.8) erhält man

$$(6.9) \quad \left(\frac{\Delta \tau}{\tau} \right)_{\text{eff.stat}} + \left(\frac{\Delta \tau}{\tau} \right)_{\text{eff.trans}} = 1 ,$$

so daß die näherungsweise Auswertung quasistatischer und quasitransienter Messungen im Übergangsbereich $0,1 < \tau_{\text{eff}}/\tau_{\text{Blitz}} < 2,5$ offensichtlich zu sehr großen sy-

stematischen Fehlern führt. In Bild 6.1 sind die mit den Gln. (6.7) und (6.8) berechneten systematischen Fehler $(\Delta\tau/\tau)_{\text{eff.stat}}$ (linke y-Achse) und $(\Delta\tau/\tau)_{\text{eff.trans}}$ (rechte y-Achse) als Funktion der Quotienten $\tau_{\text{eff}}/\tau_{\text{Blitz}}$ und $G(t)/G_0$ dargestellt. Dabei beinhaltet der Parameter $G(t)/G_0$ die Zeitabhängigkeit von $(\Delta\tau/\tau)_{\text{eff.stat}}$ und $(\Delta\tau/\tau)_{\text{eff.trans}}$. Die Grenzfälle rein transientser und rein statischer Messungen sind in der oberen rechten und unteren linken Ecke der Abbildung zu erkennen. Ferner ist $(\Delta\tau/\tau)_{\text{eff.stat}}$ für kleine Quotienten $\tau_{\text{eff}}/\tau_{\text{Blitz}}$ und $G(t)/G_0$ proportional zu $\tau_{\text{eff}}/\tau_{\text{Blitz}}$. Aus Gl. (6.7) ergibt sich für diesen Fall

$$(6.10) \quad \left(\frac{\Delta\tau}{\tau} \right)_{\text{eff.stat}} \approx \frac{\tau_{\text{eff}}}{\tau_{\text{Blitz}}} .$$

Diese Gleichung ermöglicht die schnelle Abschätzung des Fehlers in der Praxis. Es ist wichtig noch einmal zu erwähnen, daß die verallgemeinerte Datenauswertung Gl. (6.4) unabhängig von $\tau_{\text{eff}}/\tau_{\text{Blitz}}$ und $G(t)/G_0$ die präzise Bestimmung von τ_{eff} ermöglicht. Dadurch werden alle Fehler in Bild 6.1 zu Null reduziert und die Anwendbarkeit der quasistatischen und quasitransienten Messungen wesentlich über die bisherigen Grenzen hinaus erweitert.

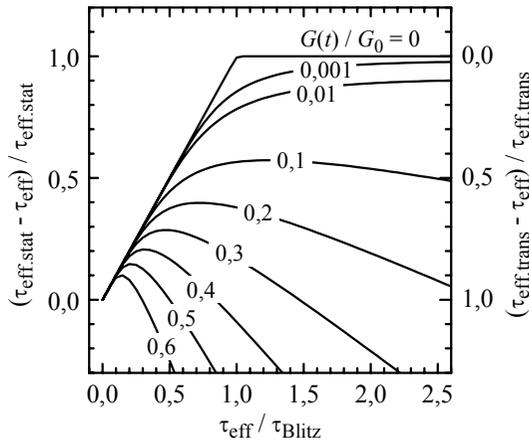


Bild 6.1: Berechnete systematische Fehler $(\tau_{\text{eff.stat}} - \tau_{\text{eff}})/\tau_{\text{eff.stat}}$ (linke y-Achse) und $(\tau_{\text{eff.trans}} - \tau_{\text{eff}})/\tau_{\text{eff.trans}}$ (rechte y-Achse) als Funktion des Quotienten $\tau_{\text{eff}}/\tau_{\text{Blitz}}$ für verschiedene normalisierte Photogenerationsraten. Es wurde ein exponentieller Abfall der Blitzlichtintensität angenommen.

6.2.2 Räumlich inhomogene Photogeneration, nicht-verschwindende Oberflächenrekombination

Für den wichtigen Fall, daß die Photogenerationsrate senkrecht zur Waferoberfläche räumlich nicht konstant ist, die Oberflächenrekombination nicht Null aber das elektrische Feld vernachlässigbar ist (d. h. unter Niedriginjektionsbedingungen), wird Gl. (6.3) zu [6.1]

$$(6.11) \quad \frac{\partial \Delta n(x,t)}{\partial t} = G(x,t) - \frac{\Delta n(x,t)}{\tau_b(\Delta n)} + D_n \frac{\partial^2 \Delta n(x,t)}{\partial x^2} .$$

D_n ist die Diffusionskonstante der Elektronen im p -dotierten Halbleiter. Die Rekombination der Überschußminoritätsladungsträger an den Oberflächen $x = \pm W/2$ ist durch folgende Randbedingungen gegeben [6.16]:

$$(6.12) \quad D_n \frac{\partial \Delta n(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=-W/2} = S_{\text{vorne}} \Delta n \left(\frac{-W}{2}, t \right)$$

und

$$(6.13) \quad -D_n \frac{\partial \Delta n(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=+W/2} = S_{\text{hinten}} \Delta n \left(\frac{+W}{2}, t \right) .$$

S_{vorne} und S_{hinten} sind die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeiten an der Vorder- und Rückseite des Wafers. Integration von Gl. (6.11) über die Waferdicke mit den Randbedingungen (6.12) und (6.13) ergibt

$$(6.14) \quad \frac{d\Delta n_{\text{av}}(t)}{dt} = G_{\text{av}}(t) - \frac{\Delta n_{\text{av}}(t)}{\tau_{\text{eff}}(\Delta n_{\text{av}})}$$

mit

$$(6.15) \quad \Delta n_{\text{av}}(t) = \frac{1}{W} \int_{-W/2}^{W/2} \Delta n(x,t) dx ,$$

$$(6.16) \quad G_{\text{av}}(t) = \frac{1}{W} \int_{-W/2}^{W/2} G(x,t) dx$$

und

$$(6.17) \quad \frac{\Delta n_{\text{av}}(t)}{\tau_{\text{eff}}(\Delta n_{\text{av}})} = \frac{1}{W} \left[\int_{-W/2}^{W/2} \frac{\Delta n(x,t)}{\tau_{\text{b}}(\Delta n)} dx + S_{\text{vorne}} \Delta n\left(\frac{-W}{2}, t\right) + S_{\text{hinten}} \Delta n\left(\frac{+W}{2}, t\right) \right].$$

Die Definition der effektiven Ladungsträgerlebensdauer τ_{eff} in Gl. (6.17) geht auf die Relation $R_{\text{eff}} = \Delta n_{\text{av}} / \tau_{\text{eff}}$ zurück. Wenn Gl. (6.14) nach τ_{eff} aufgelöst wird, erhält man erneut Gl. (6.4), wobei Δn and G durch ihre räumlich gemittelten Werte zu ersetzen sind. Folglich ist die in der vorliegenden Arbeit vorgeschlagene verallgemeinerte Datenauswertung und die obige Fehleranalyse auch für inhomogene Photogeneration und nicht-verschwindende Oberflächenrekombination gültig.

Für große Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeiten ergibt die Lösung der Differentialgleichung (6.11) mit den Randbedingungen (6.12) und (6.13), daß die Überschubladungsträgerprofile im Wafer und somit die τ_{eff} unterschiedlich sind unter statischer und transients Beleuchtung. Dieser Aspekt wird ausführlich in Abschnitt 6.3 diskutiert. Folglich hängt τ_{eff} eines Wafers mit schlecht passivierten Oberflächen von der Zeitkonstante der Blitzlampe ab, auch wenn die verallgemeinerte Auswertung Gl. (6.4) verwendet wird. Es muß aber betont werden, daß das ein fundamentaler physikalischer Effekt ist, der auf den Ladungsträgertransport in der Probe zurückzuführen ist und nichts mit der Meßdatenauswertung zu tun hat.

6.2.3 Experiment

Um die Nützlichkeit der in dieser Arbeit vorgeschlagenen verallgemeinerten Auswertung an einem praktischen Beispiel zu demonstrieren, wurde τ_{eff} eines 300 μm dicken FZ Si-Wafers mit gut passivierten Oberflächen quasistatisch gemessen ($\tau_{\text{Blitz}} = 2,3 \text{ ms}$). Dabei wurden dieselben Meßdaten zum einen mit der verallgemeinerten Auswertung Gl. (6.4) und zum anderen mit der bisher üblichen statischen Auswertung Gl. (6.1) ausgewertet. Das Ergebnis ist in Bild 6.2 dargestellt. Aus der Abbildung geht hervor, daß die herkömmliche statische Auswertung die effektive Lebensdauer um 40 % überschätzt. Deswegen muß in diesem Fall unbedingt die verallgemeinerte Auswertung verwendet werden.

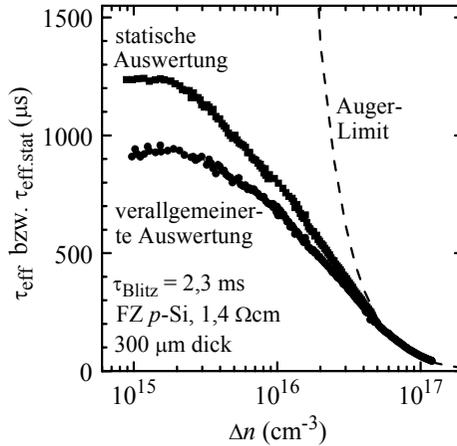


Bild 6.2: Quasistatisch gemessene effektive Lebensdauern eines einkristallinen Si-Wafers als Funktion der Überschusselektronenkonzentration. Die untere Kurve zeigt die mit der in der vorliegenden Arbeit eingeführten verallgemeinerten Auswertung ermittelten korrekten Lebensdauern, die obere Kurve wurde mit der bisher gebräuchlichen rein statischen Näherung erhalten. Beide Seiten des Wafers sind sehr gut mit RPECVD SiN passiviert ($S < 50 \text{ cm/s}$).

6.3 Vergleich von statisch und transient gemessenen Lebensdauern

Theorie

Für die analytische Berechnung von $\tau_{\text{eff.trans}}$ und $\tau_{\text{eff.stat}}$ als Funktion von S , τ_b , W und der Wellenlänge λ des Blitzlichtes wurde Niedriginjektion und ein injektionsunabhängiges τ_b angenommen. Unter diesen Bedingungen erhält man $\tau_{\text{eff.trans}}$ aus den Gln. (6.2) und (6.15) und der Lösung der eindimensionalen Diffusionsgleichung (6.11) mit den Randbedingungen (6.12) und (6.13) für einen infinitesimal kurzen Lichtpuls. Das Ergebnis ist [6.12, 6.13]

$$(6.18) \quad \tau_{\text{eff.trans}} = (1/\tau_b + a_0^2 D_n)^{-1}$$

mit

$$(6.19) \quad a_k W = \arctan\left(\frac{S_{\text{vorn}}}{D_n a_k}\right) + \arctan\left(\frac{S_{\text{hinten}}}{D_n a_k}\right) + k\pi, \quad k = 0 \dots$$

Die transzendente Gl. (6.19) wurde in der vorliegenden Arbeit numerisch durch Bisektion gelöst [6.17]. $\tau_{\text{eff.trans}}$ in Gl. (6.18) ist die Zeitkonstante der sogenannten

fundamentalen Mode des transienten Ladungsträgerabklingens. Das bedeutet, daß $\tau_{\text{eff.trans}}$ mittels Gl. (6.2) aus dem gemessenen zeitlichen Verlauf von $\Delta n_{\text{av}}(t)$ ermittelt wurde, nachdem das anfängliche multiexponentielle in ein monoexponentielles Abklingen übergegangen war. In diesem Fall hängt $\tau_{\text{eff.trans}}$ nicht vom anfänglichen, sich während des Lichtpulses ausbildenden Überschußladungsträgerprofil ab. Folglich ist $\tau_{\text{eff.trans}}$ unabhängig von der Wellenlänge des Blitzlichtes und den optischen Eigenschaften des Wafers.

Zur Bestimmung von $\tau_{\text{eff.stat}}$ im statischen Modus ist sowohl die Kenntnis von Δn_{av} als von G_{av} erforderlich, siehe Gl. (6.1). In der vorliegenden Arbeit wurde das statische Δn_{av} aus dem in [6.12] angegebenen transienten Δn_{av} durch Faltung mit einem zeitlich konstanten Photonenfluß F_0 berechnet. Das Ergebnis ist

$$(6.20) \quad \Delta n_{\text{av.stat}} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{F_0 B_k b_k}{1/\tau_b + a_k^2 D_n} \frac{\sin z_k}{z_k}$$

mit

$$(6.21) \quad B_k = \frac{4a_k g_0 \alpha e^{-\alpha_\lambda W/2}}{[b_k^2 (a_k W + \sin(a_k W)) + (a_k W - \sin(a_k W))](\alpha_\lambda^2 + a_k^2)} \\ \times \left[b_k \left(\cos z_k \sinh \frac{\alpha_\lambda W}{2} + \frac{a_k}{\alpha_\lambda} \sin z_k \cosh \frac{\alpha_\lambda W}{2} \right) (1 + R e^{-\alpha_\lambda W}) \right. \\ \left. + \left(\frac{a_k}{\alpha_\lambda} \cos z_k \sinh \frac{\alpha_\lambda W}{2} - \sin z_k \cosh \frac{\alpha_\lambda W}{2} \right) (1 - R e^{-\alpha_\lambda W}) \right],$$

$$(6.22) \quad b_k = - \frac{D_n a_k \cos z_k + S_{\text{vorn}} \sin z_k}{D_n a_k \sin z_k - S_{\text{vorn}} \cos z_k},$$

$$(6.23) \quad g_0 = \frac{(1-R)\alpha_\lambda}{1-R^2 e^{-2\alpha_\lambda W}},$$

$$(6.24) \quad z_k = \frac{a_k W}{2}$$

und a_k aus Gl. (6.19). α_λ ist der Absorptionskoeffizient von Si bei der Wellenlänge des auftreffenden Lichts und R ist das Reflexionsvermögen der Wafer/Luft-Grenzfläche. G_{av} folgt aus dem in [6.12] angegebenen Photogenerationsprofil durch Inte-

gration über die Waferdicke, siehe Gl. (6.16):

$$(6.25) \quad G_{av} = \frac{2F_0(1-R)e^{-\alpha_\lambda W/2}}{W(1-Re^{-\alpha_\lambda W})} \sinh \frac{\alpha_\lambda W}{2} .$$

Die im folgenden beschriebenen Ergebnisse gelten für p -dotiertes einkristallines Si mit einem spezifischen Widerstand von $1,5 \Omega\text{cm}$ in Niedriginjektion bei Raumtemperatur. Es wurde eine Diffusionskonstante der Elektronen von $30 \text{ cm}^2/\text{s}$ verwendet [6.18]. Die Diffusionskonstante von mc Si wäre je nach Störstellenkonzentration geringer (siehe Seite 48). Ferner wurde angenommen, daß die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeiten auf der Vorder- und Rückseite identisch sind. Man kann zeigen, daß in diesem Fall der Quotient $\tau_{\text{eff.stat}} = \Delta n_{av}/G_{av}$ unabhängig von R ist, so daß kein spezieller Wert für R vorausgesetzt werden muß.

Ergebnisse und Diskussion

Zunächst soll die Ladungsträgerrekombination im Wafer im statischen und transienten Fall anhand der entstehenden Überschußladungsträgerprofile verdeutlicht werden. Diese wurden im Gegensatz zu den analytischen Rechnungen im Rest dieses Abschnitts mit dem eindimensionalen Bauelementesimulationsprogramm PC-1D (Version 5.2) berechnet [6.19]. Dazu wurde ein $300 \mu\text{m}$ dicker Wafer mit unendlich großer Volumenlebensdauer und größtmöglichem S von $1 \times 10^7 \text{ cm/s}$ (thermisches Limit) angenommen. Bild 6.3 zeigt die auf den Maximalwert normierten Überschußladungsträgerprofile unter transienter und statischer Beleuchtung, letzteres für zwei verschiedene Wellenlängen von 400 und 1140 nm . Bei diesen Wellenlängen besitzt kristallines Si sehr verschiedene Absorptionskoeffizienten von $9,52 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $1,0 \text{ cm}^{-1}$. Aus der Abbildung kann man entnehmen, daß das transiente Δn in der Mitte des Wafers sehr groß ist und in der Nähe der Oberfläche verschwindet. Der Grund ist, daß, wie oben bereits erwähnt, Δn nach dem anfänglichen multiexponentiellen Abklingen betrachtet wird, d. h. nachdem die Überschußladungsträger in der Nähe der Oberfläche rekombiniert sind. Im Gegensatz dazu werden die Überschußladungsträger im statischen Modus kontinuierlich generiert, und zwar entweder sehr nahe an der beleuchteten Oberfläche ($\lambda = 400 \text{ nm}$) oder räumlich nahezu homogen im gesamten Wafer ($\lambda = 1140 \text{ nm}$). Das führt zu einer größeren Überschußladungsträgerkonzentration in der Nähe einer oder beider Oberflächen und somit zu einer größeren Oberflächenrekombinationsrate. Folglich ist $\tau_{\text{eff.stat}}$ kleiner als $\tau_{\text{eff.trans}}$ und außerdem nimmt $\tau_{\text{eff.stat}}$ mit kürzeren Wellenlängen ab. Gleiches gilt auch für endliche Volumenlebensdauern, obwohl in diesem Fall der Einfluß der Oberflächenrekombination nicht so groß ist.

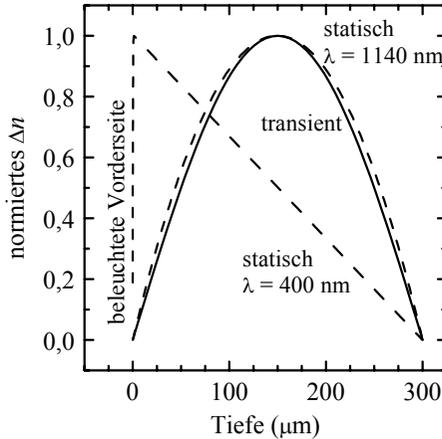
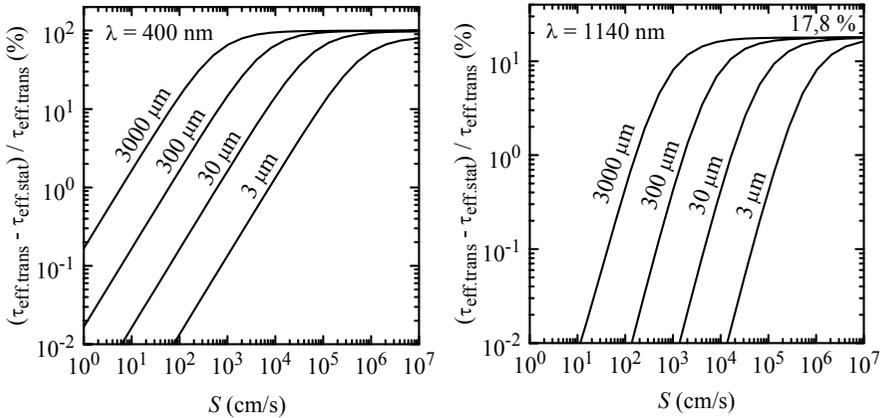


Bild 6.3: Berechnete normierte Überschussladungsträgerdichte im transienten und statischen Modus, letzteres für zwei verschiedene Wellenlängen. Es wurden identische Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeiten auf der Vorder- und Rückseite von $1 \times 10^7 \text{ cm/s}$ (thermisches Limit) und eine unendliche Volumenlebensdauer angenommen.

Die Bilder 6.4 zeigen die berechnete Differenz zwischen $\tau_{\text{eff.stat}}$ und $\tau_{\text{eff.trans}}$ normiert auf $\tau_{\text{eff.trans}}$ als Funktion von S und W für monochromatische Beleuchtung mit Wellenlängen von 400 nm und 1140 nm. τ_b wurde als unendlich angenommen. Aus Bild 6.4 links kann man entnehmen, daß die bei $\lambda = 400 \text{ nm}$ entstehende räumlich inhomogene Photogeneration in Kombination mit einem großen S zu einer Abweichung von bis zu 100 % führt. Der Grund ist, daß $\tau_{\text{eff.stat}}$ in diesem Fall im Vergleich zu $\tau_{\text{eff.trans}}$ vernachlässigbar klein ist. Ferner geht aus der Abbildung hervor, daß die normierte Differenz zwischen $\tau_{\text{eff.stat}}$ und $\tau_{\text{eff.trans}}$ für dünne Wafer abnimmt. Der Grund ist, daß der Einfluß von S auf $\tau_{\text{eff.trans}}$ mit abnehmender Waferdicke stark zunimmt, während $\tau_{\text{eff.stat}}$ nicht so sehr beeinflusst wird. Eins der wichtigsten Ergebnisse von Bild 6.4 links ist, daß die normierte Differenz zwischen $\tau_{\text{eff.stat}}$ und $\tau_{\text{eff.trans}}$ kleiner als 5 % ist, wenn die Waferdicke einen typischen Wert von 300 μm oder kleiner besitzt und S kleiner als 310 cm/s ist. Letzteres wird von zeitgemäßen Oberflächenpassivierungen auf kristallinem Si leicht erreicht.

Bild 6.4 rechts zeigt die normierte Differenz zwischen $\tau_{\text{eff.stat}}$ und $\tau_{\text{eff.trans}}$ für den Fall räumlich homogener Photogeneration. Aus der Abbildung kann man entnehmen, daß die Abweichung maximal 17,8 % beträgt, was exakt dem von Cuevas et al. vorhergesagten Wert entspricht [6.10]. Nimmt man typischerweise einen 300

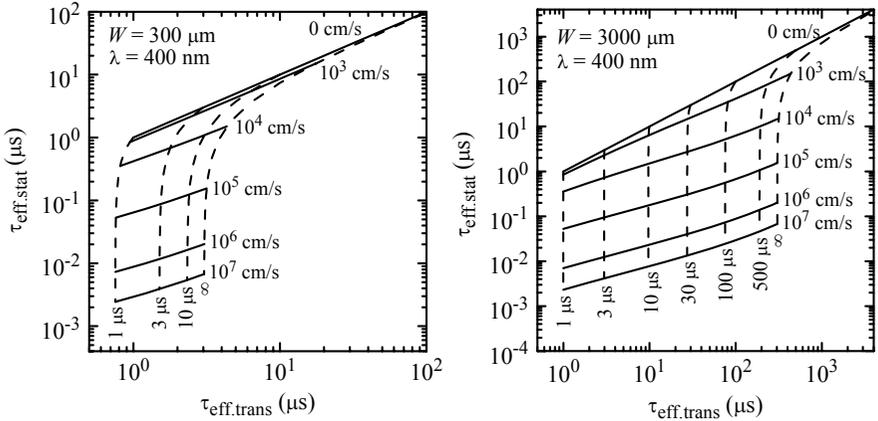


Bilder 6.4: Berechnete Differenz zwischen $\tau_{\text{eff.stat}}$ und $\tau_{\text{eff.trans}}$ normiert auf $\tau_{\text{eff.trans}}$ als Funktion der Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit und der Waferdicke. Es wurde eine unendliche Volumenlebensdauer und monochromatische Beleuchtung mit einer Wellenlänge von 400 nm (links) bzw. 1140 nm (rechts) angenommen.

μm dicken oder dünneren Wafer an und fordert eine Abweichung von weniger als 5 %, dann kann S sehr große Werte von bis zu 5700 cm/s annehmen. Weil dieser und der oben für räumlich inhomogene Photogeneration ermittelte Grenzwert von S durch eine reduzierte Volumenlebensdauer weiter ansteigt, sind $\tau_{\text{eff.stat}}$ und $\tau_{\text{eff.trans}}$ in sehr vielen praktischen Fällen nahezu identisch. Dann hat der zeitliche Verlauf der Blitzlichtintensität keinen Einfluß auf τ_{eff} (vorausgesetzt, man verwendet die in dieser Arbeit vorgeschlagene verallgemeinerte Auswertung Gl. (6.4)).

Ein häufig auftretendes Problem ist die Bestimmung von S aus einem gemessenen τ_{eff} , wenn τ_b bekannt ist, oder umgekehrt die Bestimmung von τ_b , wenn S bekannt ist. Im transienten Fall ist die Berechnung von S oder τ_b mit den Gln. (6.18) und (6.19) möglich, während die entsprechenden Relationen für den statischen Fall sehr kompliziert sind. Sind $\tau_{\text{eff.stat}}$ und $\tau_{\text{eff.trans}}$ aufgrund ausreichender Oberflächenpassivierung jedoch nahezu identisch, kann τ_b oder S einfach mit den für den transienten Fall gültigen Gleichungen aus $\tau_{\text{eff.stat}}$ berechnet werden.

Wenn die Differenz zwischen $\tau_{\text{eff.stat}}$ und $\tau_{\text{eff.trans}}$ groß und außerdem τ_b klein ist, dann ist es möglich, gleichzeitig S und τ_b einer Probe durch Messung von $\tau_{\text{eff.stat}}$ und $\tau_{\text{eff.trans}}$ zu bestimmen. Das geht aus den Bildern 6.5 hervor, die den berechneten Zusammenhang zwischen $\tau_{\text{eff.stat}}$ und $\tau_{\text{eff.trans}}$ als Funktion von S und τ_b zeigen.



Bilder 6.5: Berechnete Relation zwischen statischem und transientem τ_{eff} als Funktion der Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit und der Volumenlebensdauer. Es wurde ein $300 \mu\text{m}$ (links) bzw. $3000 \mu\text{m}$ (rechts) dicker Si-Wafer und monochromatische Beleuchtung mit einer Wellenlänge von 400 nm angenommen.

Dabei wurde eine Waferdicke W von $300 \mu\text{m}$ bzw. $3000 \mu\text{m}$ und monochromatische Beleuchtung mit einer Wellenlänge von 400 nm angenommen. Aus Bild 6.5 links kann man entnehmen, daß bei einem $300 \mu\text{m}$ dicken Wafer Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeiten größer als etwa $1 \times 10^3 \text{ cm/s}$ und Volumenlebensdauern kleiner als etwa $10 \mu\text{s}$ mit hoher Genauigkeit gleichzeitig bestimmt werden können. Dabei hängen die exakten Grenzwerte natürlich auch von der Genauigkeit des verwendeten Meßgerätes ab. Solch große Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeiten haben allerdings für Solarzellenanwendungen praktisch keine Bedeutung. Weitere Rechnungen für dickere Wafer ergaben, daß der Meßbereich für S im wesentlichen gleich bleibt, während der für τ_0 deutlich größer wird. Für den $3000 \mu\text{m}$ dicken Wafer können z. B. Volumenlebensdauern von bis zu $500 \mu\text{s}$ mit ausreichender Genauigkeit bestimmt werden, siehe Bild 6.5 rechts.

Experiment

Um die oben berechneten Ergebnisse für den wichtigen Fall gut passivierter Oberflächen an einem praktischen Beispiel zu verdeutlichen, wurde τ_{eff} eines mit RPECVD SiN beschichteten FZ Si-Wafers (p -dotiert, spezifischer Widerstand $1,5 \Omega\text{cm}$) mit drei unterschiedlich zeitabhängigen Blitzlichtintensitäten gemessen, siehe Bild 6.6: 1) Quasistatische Messung mit der größten verfügbaren Zeitkonstante der Blitzlampe ($\tau_{\text{Blitz}} = 2,3 \text{ ms}$), 2) Messung mit komplizierterer Zeitabhän-

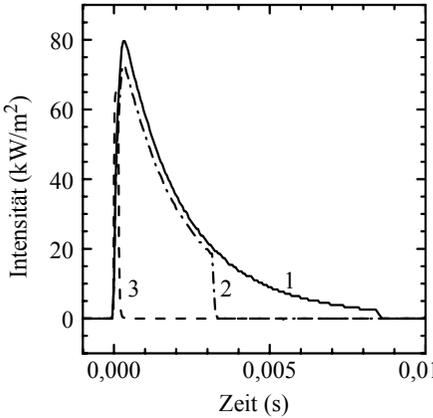


Bild 6.6: Gemessene Zeitabhängigkeit der Blitzlichtintensität: 1) quasistatische Beleuchtung (durchgezogene Linie), 2) Kombination von quasistatischer und transienter Beleuchtung (gestrichpunktete Linie), 3) transiente Beleuchtung (gestrichelte Linie).

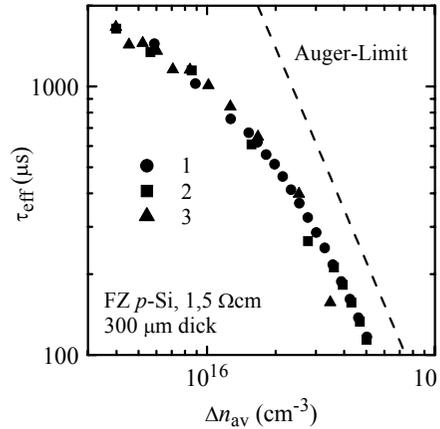


Bild 6.7: Gemessenes τ_{eff} eines FZ Si-Wafers als Funktion des Injektionsniveaus. Die Messungen wurden mit den in Bild 6.6 dargestellten zeitlichen Verläufen der Blitzlichtintensität durchgeführt. Beide Seiten des Wafers sind sehr gut mit RPECVD SiN passiviert ($S < 50 \text{ cm/s}$) [6.20].

gigkeit und 3) transiente Messung mit der kürzesten verfügbaren Zeitkonstante ($\tau_{\text{Blitz}} = 18 \mu\text{s}$). Bild 6.7 zeigt die daraus mit der verallgemeinerten Auswertung Gl. (6.4) berechneten τ_{eff} als Funktion des Injektionsniveaus. Im Einklang mit obigen Rechnungen ist τ_{eff} unabhängig vom zeitlichen Verlauf der Blitzlichtintensität. Das ist sowohl in Niedrig- als auch in Hochinjektion der Fall, während obige Rechnungen nur für Niedriginjektion gelten (d. h. für $\Delta n < 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ in diesem Beispiel).

6.4 Zusammenfassung

Die kürzlich von Sinton und Mitarbeitern eingeführte sehr leistungsfähige Methode zur Messung von quasistatischen und quasitransienten Ladungsträgerlebensdauern [6.8, 6.9] beruht auf der gleichzeitigen Bestimmung der zeitabhängigen Absolutwerte der Photogenerationsrate $G(t)$ und der Überschussladungsträgerdichte $\Delta n(t)$ in der Halbleiterprobe. Daraus wurden bislang mit einer rein statischen oder rein transienten Näherung die effektiven Ladungsträgerlebensdauern berechnet, wobei systematische Fehler auftraten, die von der tatsächlichen effektiven Lebens-

dauer τ_{eff} und der Zeitkonstante τ_{Blitz} der Blitzlampe abhingen. Deswegen waren quasistatische und quasitransiente Messungen auf die Bereiche $\tau_{\text{Blitz}} > 10 \tau_{\text{eff}}$ und $\tau_{\text{Blitz}} < 0,4 \tau_{\text{eff}}$ beschränkt. In der vorliegenden Arbeit wurde eine verallgemeinerte Auswertung vorgeschlagen, die diese Näherungen vermeidet und so zu einer substantiellen Erweiterung des Anwendungsbereichs quasistatischer und quasitransienter Messungen führt. Sie ist mittlerweile zur Standardauswertung geworden [6.21] und in allen verfügbaren Auswerteprogrammen implementiert [6.22, 6.23].

Obwohl die verallgemeinerte Auswertung jegliche systematische Fehler bei der Berechnung von τ_{eff} aus den Meßdaten eliminiert, kann τ_{eff} infolge des Ladungsträgertransports im Wafer vom zeitlichen Verlauf der Blitzlichtintensität abhängen. In einer umfassenden theoretischen Studie wurde dieser Effekt in der vorliegenden Arbeit als Funktion der Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit, Volumenlebensdauer, Waferdicke und Wellenlänge des Blitzlichtes untersucht. Es wurde gezeigt, daß im Fall von räumlich inhomogener Photogeneration mit einer Wellenlänge von 400 nm bei einer typischen Waferdicke von 300 μm oder kleiner und einem S kleiner als 310 cm/s die auf $\tau_{\text{eff.trans}}$ normierte Differenz zwischen $\tau_{\text{eff.stat}}$ und $\tau_{\text{eff.trans}}$ 5 % nicht übersteigt. Das hat den Vorteil, daß τ_{eff} nahezu unabhängig vom zeitlichen Verlauf der Blitzlichtintensität ist, vorausgesetzt, die verallgemeinerte Auswertung wird verwendet. Im Fall räumlich homogener Photogeneration (z. B. für eine Wellenlänge von 1140 nm) sind sogar Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeiten von bis zu 5700 cm/s tolerabel. Liegt S oberhalb dieser Grenzen, so wird die Differenz zwischen $\tau_{\text{eff.stat}}$ und $\tau_{\text{eff.trans}}$ bei räumlich inhomogener Photogeneration sehr groß. Wenn außerdem τ_b klein ist, können gleichzeitig S und τ_b einer Probe durch Messung von $\tau_{\text{eff.stat}}$ und $\tau_{\text{eff.trans}}$ bestimmt werden.

6.5 Referenzen zu Kapitel 6

- 6.1 E. Yablonovitch and T. Gmitter, *Auger recombination in silicon at low carrier densities*, Appl. Phys. Lett. **49** (1986) 587.
- 6.2 J. Schmidt, C. Berge and A. G. Aberle, *Injection level dependence of the defect-related carrier lifetime in light-degraded boron doped Czochralski silicon*, Appl. Phys. Lett. **73** (1998) 2167.
- 6.3 R. R. King, R. A. Sinton, R. M. Swanson and T. F. Ciszek, *Low surface recombination velocities on doped silicon and their implications for point contact solar cells*, Proceedings of the 19th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (IEEE, New York 1987) p. 1168.

- 6.4 A. G. Aberle, S. Glunz and W. Warta, *Impact of illumination level and oxide parameters on Shockley-Read-Hall recombination at the Si-SiO₂ interface*, J. Appl. Phys. **71** (1992) 4422.
- 6.5 J. Schmidt and A. G. Aberle, *Carrier recombination at silicon-silicon nitride interfaces fabricated by plasma-enhanced chemical vapor deposition*, J. Appl. Phys. **85** (1999) 3626.
- 6.6 H. W. Curtis and R. L. Verkuil, *A high signal-to-noise oscillator for contactless measurement of photoinduced carrier lifetimes*, in *Lifetime Factors in Silicon*, ASTM Special Technical Publications **712** (American Society for Testing and Materials, Philadelphia 1980) p. 210.
- 6.7 M. Kunst and G. Beck, *The study of charge carrier kinetics in semiconductors by microwave conductivity measurements*, J. Appl. Phys. **60** (1986) 3558.
- 6.8 R. A. Sinton and A. Cuevas, *Contactless determination of current-voltage characteristics and minority-carrier lifetimes in semiconductors from quasi-steady-state photoconductance data*, Appl. Phys. Lett. **69** (1996) 2510.
- 6.9 R. A. Sinton, A. Cuevas and M. Stuckings, *Quasi-steady-state photoconductance, a new method for solar cell material and device characterization*, Proceedings of the 25th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (IEEE, New York 1996) p. 457.
- 6.10 A. Cuevas and R. A. Sinton, *Prediction of the open-circuit voltage of solar cells from the steady-state photoconductance*, Progress in Photovoltaics **5** (1997) 79.
- 6.11 H. Nagel, C. Berge and A. G. Aberle, *Generalized analysis of quasi-steady-state and quasi-transient measurements of carrier lifetimes in semiconductors*, J. Appl. Phys. **86** (1999) 6218.
- 6.12 K. L. Luke and L. Cheng, *Analysis of the interaction of a laser pulse with a silicon wafer: Determination of bulk lifetime and surface recombination velocity*, J. Appl. Phys. **61** (1987) 2282.
- 6.13 G. S. Kousik, Z. G. Ling and P. K. Ajmera, *Nondestructive technique to measure bulk lifetime and surface recombination velocities at the two surfaces by infrared absorption due to pulsed optical excitation*, J. Appl. Phys. **72** (1992) 141.
- 6.14 H. Nagel, B. Lenkeit, R. A. Sinton, A. Metz and R. Hezel, *Relationship between effective carrier lifetimes in silicon determined under steady-state and transient illumination*, Proceedings of the 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference (James & James, London 2000) p. 93.
- 6.15 S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, 2nd edition (Wiley, New York 1981) p. 51.
- 6.16 A. S. Grove, *Physics and Technology of Semiconductor Devices* (Wiley, New York 1967) p. 136.

- 6.17 W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky and W. T. Vetterling, *Numerical Recipes in C* (Cambridge University Press, Cambridge 1988).
- 6.18 J. M. Dorkel and P. Leturcq, *Carrier mobilities in silicon semi-empirically related to temperature, doping and injection level*, Solid State Electronics **24** (1981) 821.
- 6.19 P. A. Basore, *PC-1D version 3: Improved speed and convergence*, Proceedings of the 22nd IEEE Photovoltaic Specialists Conference (IEEE, New York 1991) p. 299.
- 6.20 T. Lauinger, J. Schmidt, A. G. Aberle and R. Hezel, *Record low surface recombination velocities on 1 Ω cm p-silicon using remote plasma silicon nitride passivation*, Appl. Phys. Lett. **68** (1996) 1232.
- 6.21 R. A. Sinton, *Manual of the WCT-100 lifetime tester*, Sinton Consulting, 1132 Green Circle, Boulder, Colorado 80303, USA.
- 6.22 R. A. Sinton, *Spreadsheet QSS98 AC*, Sinton Consulting, 1132 Green Circle, Boulder, Colorado 80303, USA.
- 6.23 C. Berge, B. Lenkeit and H. Nagel, *QssWin 2.7 for WindowsTM*, Institut für Solar-energieforschung GmbH, Am Ohrberg 1, 31860 Emmerthal, www.isfh.de.

7

Bestimmung der Kennwerte von räumlich inhomogenen mc Si-Solarzellen

7.1	Übersicht.....	141
7.2	Methode zur Bestimmung der Kennwerte räumlich inhomogener mc Si-Solarzellen	143
7.3	Aus zwei Körnern bestehende mc Si-Solarzellen	145
7.4	Mc Si-Solarzellen mit schlechten Randbereichen	147
7.5	Zusammenfassung	150
7.6	Referenzen zu Kapitel 7	150

7.1 Übersicht

In der Vergangenheit konnte die elektronische Qualität von mc Si durch kontinuierliche Verbesserung des Blockgußverfahrens (siehe Seite 11) wesentlich gesteigert werden. Bislang ist es jedoch noch nicht gelungen, die Diffusion von Fremdstoffen aus der Tiegelwand in das Si und die beim Abkühlvorgang zwischen Tiegelwand und Si auftretenden thermischen Spannungen völlig zu verhindern. Aus diesem Grund ist die Volumenlebensdauer τ_b am Rand des Si-Blocks nach wie vor stark reduziert. Um negative Auswirkungen auf den Wirkungsgrad der Solarzellen zu vermeiden, muß der schlechte Randbereich vollständig abgesägt werden, wobei ein nicht unbedeutender Teil des Ausgangsmaterials verloren geht.

Deswegen ist es wichtig, die Breite des schlechten Randbereichs möglichst genau zu kennen. Die genaueste Methode zu dessen Bestimmung ist sicherlich die Messung der Kennwerte von Solarzellen, von denen er in unterschiedlicher Breite abgesägt wurde. Allerdings ist dieses Vorgehen wegen des großen experimentellen Aufwands für Routineuntersuchungen kaum geeignet. Eine alternative Methode mit viel geringerem experimentellen Aufwand besteht darin, die Volumenlebensdauern orts aufgelöst zu messen und daraus die Kennwerte der Solarzellen zu berechnen. Für exakte Rechnungen sind eigentlich dreidimensionale Simulationen nötig, die aber selbst auf modernen Computern beträchtliche Rechenzeit beanspruchen. Viel schneller erhält man ein angenähertes Ergebnis, indem man den Volumenlebensdauern lokale homogene Solarzellen zuordnet und anschließend die Kennwerte der großflächigen inhomogenen Solarzellen aus einem Ersatzschaltbild berechnet, in dem die lokalen Solarzellen parallel geschaltet sind [7.1, 7.2, 7.3, 7.4]. Der Stromfluß in den lokalen Solarzellen wird dabei als eindimensional angenommen, so daß deren Stromdichte-Spannungs-Kennlinien (J - U -Kennlinien) sehr einfach berechnet werden können. Zur Berücksichtigung von z. B. dem Einfluß von Ohmschen Widerständen des n^+ -diffundierten Emitters und der Metallisierung kann das Ersatzschaltbild ohne großen zusätzlichen Rechenaufwand durch Einfügen von Serienwiderständen oder anderen Bauteilen erweitert werden.

Eine wichtige Voraussetzung für die genaue Messung der Volumenlebensdauer ist eine sehr gute elektronische Oberflächenpassivierung. In der vorliegenden Arbeit wurden die am ISFH in jüngster Zeit entwickelten RPECVD SiN-Schichten verwendet, die auf p -dotiertem Si mit einem spezifischen Widerstand von $1,5 \Omega\text{cm}$ je nach Injektionsniveau eine Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit (ORG) von bis herab zu 4 cm/s [7.5] liefern. Dadurch konnte die räumliche Verteilung der Volumenlebensdauern von mc Si-Wafern mit schlechten Randbereichen sehr einfach gemessen werden. Hieraus wurden mit Hilfe des oben beschriebenen Ersatzschaltbildes die Kennwerte von großflächigen Solarzellen als Funktion des abgesägten Randbereichs berechnet [7.6]. Auf diese Weise ergab sich außerdem die Möglichkeit, sehr einfach und schnell den Einfluß von verschiedenen Phosphor-Getterdiffusionen, Temperungen mit RPECVD SiN und Prozessschritten mit schnellen Temperaturrampen (engl. *rapid thermal processing*, RTP) zu untersuchen. Ferner wurden zur Klärung der Auswirkungen schlechter Bereiche die Kennwerte von hypothetischen mc Si-Solarzellen berechnet, die nur aus zwei Körnern mit jeweils sehr kleiner und sehr großer Volumenlebensdauer bestanden.

7.2 Methode zur Bestimmung der Kennwerte räumlich inhomogener mc Si-Solarzellen

Im Einzelnen besteht das Verfahren aus folgenden Schritten:

- a) Probenpräparation:
 - i) Gettern, Tempern mit RPECVD SiN und RTP von benachbarten mc Si-Wafern. Die experimentellen Details dieser Prozessschritte werden weiter unten beschrieben. Wegen des kolumnaren Wachstums der Körner während der Herstellung des mc Si (siehe Seite 12) ist die Konzentration und Verteilung der Gitterfehler in benachbarten Wafern nahezu identisch. Aus diesem Grund können die für verschiedene Wafer erhaltenen Ergebnisse direkt miteinander verglichen werden.
 - ii) RCA-Reinigung der Waferoberfläche [7.7].
 - iii) Beschichtung der Waferoberfläche mit RPECVD SiN bei 400°C mit optimierten Abscheidparametern für sehr niedrige ORG [7.8].
- b) Ortsaufgelöste Messung der Ladungsträgerlebensdauern: Die räumliche Verteilung der effektiven Ladungsträgerlebensdauern jedes Wafers wurde hochauflösend (100×100 Punkte mit einer Schrittweite von 1 mm) in einem rein transienten Verfahren gemessen (siehe Kapitel 6). Dazu wurde eine kommerzielle Meßapparatur der Firma Phoenicon (jetzt Amecon) verwendet, die das Photoleitfähigkeitsabklingen nach einem kurzen Laserpuls kontaktlos mittels Mikrowellenreflexion detektiert (engl. microwave detected photoconductance decay, MWPCD) [7.9]. Der Laserpuls war auf einen Durchmesser von 1 mm fokussiert. Zusätzlich wurde die Probe kontinuierlich mit weißem Hintergrundlicht (Biaslicht) mit einer Intensität von 0,5 Sonnen beleuchtet, um eine niedrige ORG zu gewährleisten und den Einfluß von sogenanntem Ladungsträgertrapping zu minimieren [7.10]. Die niedrige ORG ermöglicht die Identifizierung von τ_b mit dem gemessenen τ_{eff} für $\tau_{\text{eff}} < 80 \mu\text{s}$, andernfalls ist das gemessene τ_{eff} eine untere Grenze für τ_b [7.11]. Als Ladungsträgertrapping bezeichnet man den Effekt, daß die Photoleitfähigkeitstransiente durch dynamisches Auf- und Entladen von Störniveaus verfälscht wird, wenn die Überschußladungsträgerdichte im Vergleich zur Störstellenkonzentration klein ist. Das wird – wie erwähnt – durch Verwendung von Biaslicht vermieden. Ein Nachteil des Biaslichts ist aber, daß die gemessene Volumenlebensdauer eine differentielle Größe ist, aus der mittels Integration über den gesamten Injektionsbereich erst die absolute Volumenlebensdauer berechnet werden muß [7.11]. In der vorliegenden Arbeit wurden die Volumenlebensdauern allerdings in Niedriginjektion

gemessen, d. h. sie sind unabhängig vom Injektionsniveau, siehe Seite 23. Deswegen sind absolute und differentielle Volumenlebensdauern identisch.

- c) Berechnung der Kennwerte großflächiger mc Si-Solarzellen:
- i) Jeder gemessenen Volumenlebensdauer wurde eine lokale Solarzelle zugeordnet. Deren J - U -Kennlinie wurde mit dem eindimensionalen Bauelementsimulationsprogramm PC-1D [7.12] für Standardbedingungen (AM1,5G-Beleuchtung, 25°C) berechnet. Um den fundamentalen Einfluß von τ_b auf die Kennwerte zu zeigen, wurden abgesehen von τ_b ideale Simulationsparameter angenommen (verschwindende ORG auf der Vorder- und Rückseite, keine Lichtreflexion an der Vorderseite, in Tabelle 4.1 auf Seite 90 aufgeführter optimierter Emitter). Die Dicke der simulierten Solarzellen betrug 350 μm .
 - ii) Die J - U -Kennlinien der großflächigen Solarzellen wurden aus einer Parallelschaltung der lokalen Solarzellen berechnet. Serienwiderstände und lokale Kurzschlüsse, wie sie bei realen Solarzellen auftreten, wurden vernachlässigt.

Gettern, RTP und Volumenpassivierung

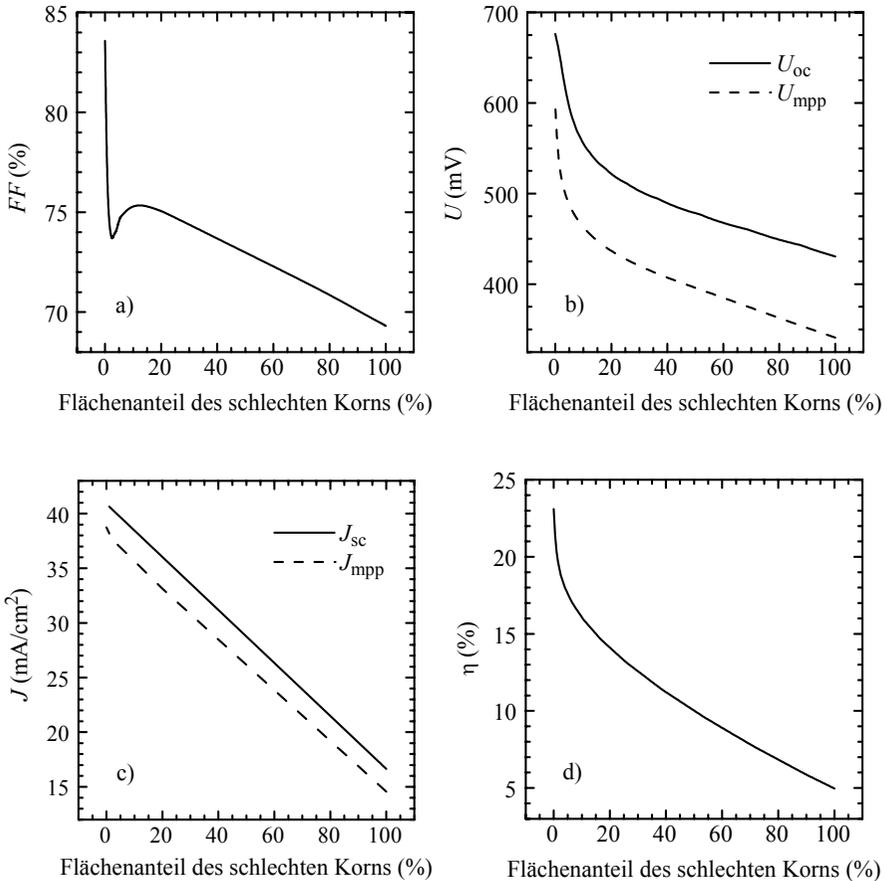
Es wurden benachbarte mc Si-Wafer der Firma Solarex mit den Abmessungen $100 \times 100 \times 0,3 \text{ mm}^3$ verwendet. Die Wafer waren Bor-dotiert mit einem spezifischen Widerstand im Bereich zwischen 0,5 und 2,0 Ωcm . Untersucht wurden zwei verschiedene Phosphorgetterdiffusionen. Bei der ersten handelte es sich um die im nächsten Kapitel für das Phosphorgettern von Baysix® mc Si optimierte Getterdiffusion in einem offenen Quarzrohrföfen unter Verwendung einer flüssigen POCl_3 -Quelle [7.13]. Die zweite wurde bei der Firma Solarex in einem Durchlauföfen mit aufgesprühtem Phosphorglas durchgeführt. Sie wird bei der Serienproduktion von siebgedruckten pn -Solarzellen zur Diffusion des Emitters verwendet. Die Diffusionstemperatur und -zeit waren in beiden Fällen identisch (850°C, 40 min; bei der POCl_3 -Diffusion wurde nach 20 min die POCl_3 -Zufuhr unterbrochen und anschließend für weitere 20 min unter Stickstoff getempert). Daraus resultierte ein identischer Schichtwiderstand von 50 Ω/\square . Nach der Diffusion wurden die getterten Schichten auf beiden Seiten der Wafer mit $\text{HNO}_3/\text{CH}_3\text{COOH}/\text{HF}$ (CP4-Ätze) entfernt. Ein Teil der Phosphorgetterten Wafer wurde in einem mit Halogenlampen beheizten RTP-Ofen einer Spitztemperatur von 900°C und Temperaturrampen von ca. 100°C pro Minute ausgesetzt. Ein anderer Teil der Wafer wurde auf beiden Seiten mit RPECVD SiN beschichtet (Brechungsindex von 2,3 bei einer Wellenlänge von 632,8 nm, Dicke 65 nm) und anschließend bei 750°C für eine

Minute in Stickstoffatmosphäre getempert. Dieses Verfahren wird im nächsten Kapitel in Abschnitt 8.4 genauer untersucht. Weil die ORG der RPECVD SiN-Schichten bei relativ langen Temperungen oberhalb der Beschichtungstemperatur von 400°C degradieren, wurden sie mit Flußsäure abgeätzt und anschließend neu abgeschieden. Vor der Lebensdauerermessung wurden die Wafer 12 h mit Halogenlampenlicht mit einer Intensität von 1000 W/m² beleuchtet, um die für Solarzellen maßgebliche stabile Lebensdauer nach lichtinduzierter Degradation zu bestimmen (nähere Erläuterungen zur lichtinduzierten Degradation siehe nächstes Kapitel).

7.3 Aus zwei Körnern bestehende mc Si-Solarzellen

Um unter idealisierten Bedingungen die Auswirkungen schlechter Bereiche zu untersuchen, wurden die Kennwerte hypothetischer Solarzellen berechnet, die nur aus zwei Körnern bestehen: Einem schlechten Korn mit extrem kleinem τ_b von nur 1 ns und einem sehr guten Korn mit $\tau_b = 300 \mu\text{s}$. Die Bilder 7.1 a) bis d) zeigen die Kennwerte der Solarzellen als Funktion des Flächenanteils des schlechten Kornes. Aus Bild 7.1 a) kann man entnehmen, daß bereits ein sehr kleiner Flächenanteil (< 1 %) des schlechten Kornes den Füllfaktor (FF) außerordentlich stark reduziert. Dieser Effekt wird bei der Charakterisierung von mc Si-Solarzellen irrtümlich oft auf erhöhte Serienwiderstände oder lokale Kurzschlüsse zurückgeführt, die ebenfalls den FF reduzieren. Bemerkenswerterweise durchläuft der FF ein lokales Minimum, das – wie weitere Berechnungen zeigen – verschwindet, wenn die Volumenlebensdauer des schlechten Kornes größer als 2 μs ist. Weil der FF eine aus J_{sc} , U_{oc} und η berechnete Größe ist (siehe Gl. (2.53) auf Seite 47), läßt sich das Minimum nicht auf einen einzelnen Effekt zurückführen, sondern erklärt sich vielmehr aus der Abhängigkeit dieser Größen vom Flächenanteil des schlechten Kornes. Die physikalische Ursache des niedrigen FF der schlechten lokalen Solarzelle kann man hingegen sehr wohl eindeutig angeben. Und zwar sorgt die hohe Rekombinationsrate in der Raumladungszone dafür, daß in der Stromdichte-Spannungs-Kennlinie ein zusätzlicher Summand mit einem Idealitätsfaktor von ca. zwei auftritt [7.14].

Die Bilder 7.1 b) bis c) zeigen die Leerlaufspannung (U_{oc}), die Spannung (U_{mpp}) und Stromdichte (J_{mpp}) am Punkt maximaler Leistungsabgabe und die Kurzschlußstromdichte (J_{sc}) in Abhängigkeit vom Flächenanteil des schlechten Kornes. Ähnlich wie beim Verhalten des Füllfaktors führt bereits ein sehr kleines schlechtes Korn zu einer sehr starken Reduktion von U_{oc} und U_{mpp} . Demgegenüber sind J_{sc} und J_{mpp} aufgrund der Parallelschaltung der lokalen Solarzellen linear abhängig

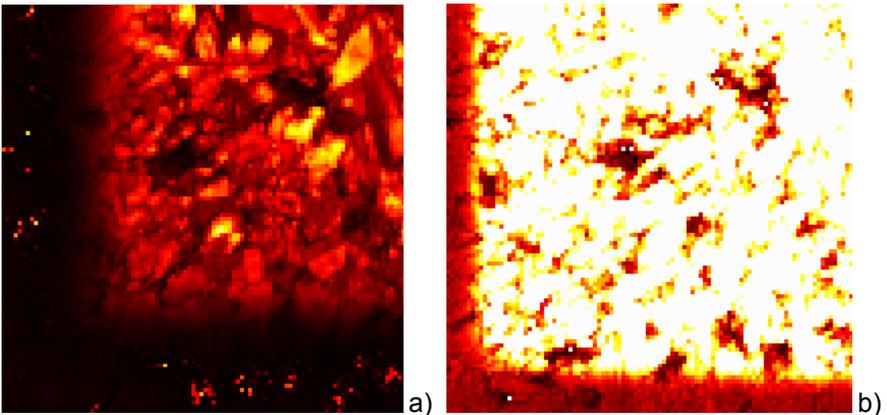


Bilder 7.1: Berechnete Kennwerte hypothetischer mc Si-Solarzellen, die nur aus zwei Körnern mit sehr guter und sehr schlechter Volumenlebensdauer bestehen: a) Füllfaktor (FF), b) Leerlaufspannung (U_{oc}) und Spannung am Punkt maximaler Leistungsabgabe (U_{mpp}), c) Kurzschlußstromdichte (J_{sc}) und Stromdichte am Punkt maximaler Leistungsabgabe (J_{mpp}), d) Wirkungsgrad (η).

von den Flächenanteilen der Körner. Der in Bild 7.1 d) dargestellte Wirkungsgrad variiert sehr stark um einen Faktor von mehr als 4 und degradiert bereits um etwa 14 % relativ, wenn das schlechte Korn einen Flächenanteil von nur 1 % besitzt.

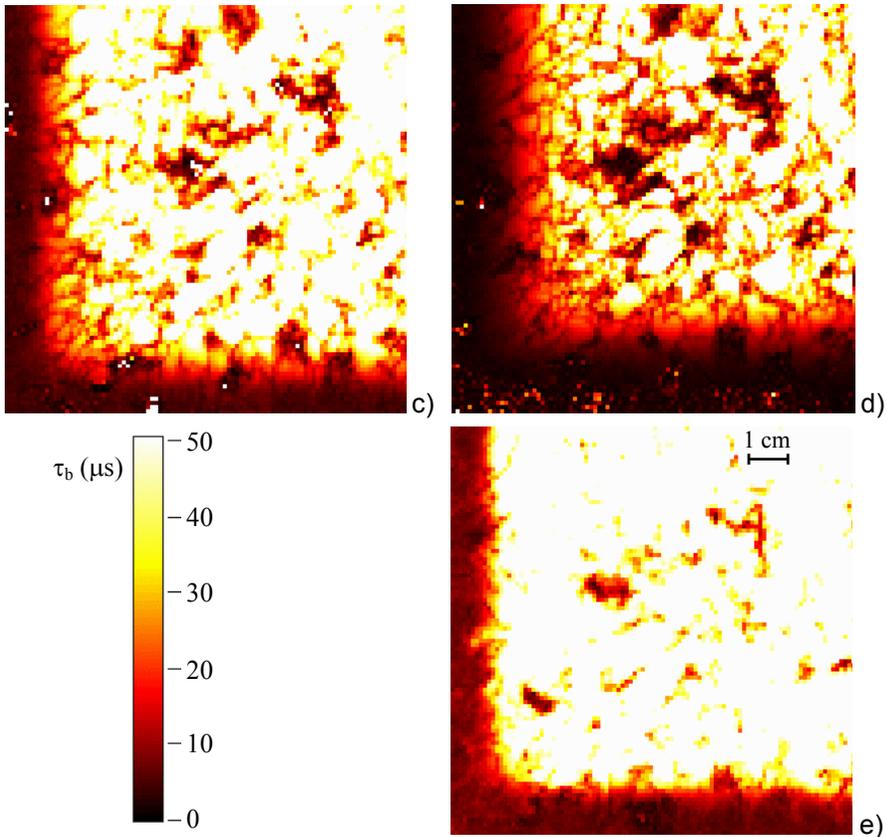
7.4 Mc Si-Solarzellen mit schlechten Randbereichen

Die Bilder 7.2 und 7.3 a) bis e) zeigen die ortsaufgelösten Lebensdauermessungen von benachbarten mc Si-Wafern vor und nach POCl_3 -Gettern, nach Phosphor-Gettern im Durchlaufofen mit und ohne anschließendem RTP und nach POCl_3 -Gettern mit anschließender Temperung mit RPECVD SiN. Aus einem Vergleich der Bilder 7.2 a) und b) geht hervor, daß sowohl τ_b des guten Bereichs als auch des schlechten linken und unteren Randes durch POCl_3 -Gettern wesentlich verbessert wurde. Im nächsten Kapitel wird gezeigt, daß der Grund dafür das Gettern metallischer Fremdatome in der stark Phosphor-diffundierten Schicht ist. Das flächengemittelte τ_b des Ausgangsmaterials wurde durch POCl_3 -Gettern von $7 \mu\text{s}$ auf $63 \mu\text{s}$ angehoben. Demgegenüber ist das Phosphor-Gettern im Durchlaufofen nicht so wirksam, siehe Bild 7.3 c). Das flächengemittelte τ_b stieg lediglich auf $48 \mu\text{s}$. Bild 7.3 d) zeigt die Auswirkungen von RTP auf einen zuvor im Durchlaufofen Phosphor-gegettern Wafer. Offensichtlich reduziert RTP τ_b , so daß der flächengemittelte Wert auf $31 \mu\text{s}$ abgesunken ist. Charakteristisch ist, daß der schlechte Randbereich stärker in Mitleidenschaft gezogen wurde als der gute Bereich. Das deutet auf das Freisetzen von an Korngrenzen und Präzipitaten haftenden Fremdatomen hin, die wegen der schnellen Abkühlrampe auf elektrisch aktiven Plätzen im Si-Kristallgitter verblieben sind. Außerdem haben sich vermutlich Versetzungen aufgrund von thermischen Spannungen gebildet. Bild 7.3 e) zeigt die Volumenlebensdauerverteilung eines POCl_3 -gegetternen und anschließend mit



Bilder 7.2: Ortsaufgelöste Lebensdauermessungen von mc Si-Wafern: a) Ausgangsmaterial, b) nach POCl_3 -Gettern. Skalierung siehe Bild 7.3.

RPECVD SiN getemperten Wafers. Der Abbildung kann man entnehmen, daß die Rekombinationsrate an den Korngrenzen im guten Bereich deutlich verringert wurde. Das ist ein sehr starker Beweis für die Passivierung mit Wasserstoff, der während der Temperung aus dem SiN in den Si-Wafer diffundiert. Die Lebensdauer im schlechten Randbereich ist hingegen geringfügig abgesunken, was darauf zurückzuführen ist, daß die Temperung schnelle Temperaturrampen beinhaltet und deshalb ähnliche Auswirkungen hat wie RTP. Das flächengemittelte τ_b hat sich aus diesem Grund von 63 μs auf 61 μs verringert.



Bilder 7.3: Ortsaufgelöste Lebensdauermessungen von mc Si-Wafern: c) nach Phosphor-Gettern im Durchlaufofen, d) nach Phosphor-Gettern im Durchlaufofen mit anschließendem RTP, e) nach POCl_3 -Gettern und anschließender Temperung mit RPECVD SiN.

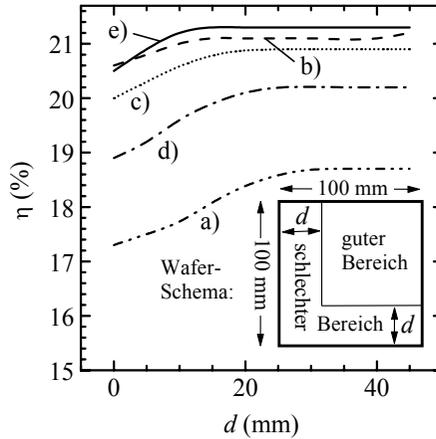


Bild 7.4: Aus den in den Bildern 7.2 und 7.3 dargestellten ortsaufgelösten Lebensdauerermessungen berechnete Wirkungsgrade großflächiger mc Si-Solarzellen als Funktion der Breite des abgesägten schlechten Randbereichs. Die Beschriftungen a) bis e) an den Kurven sind identisch mit denen in den Bildern 7.2 und 7.3.

Bild 7.4 zeigt die aus den ortsaufgelösten Lebensdauerermessungen berechneten Wirkungsgrade großflächiger mc Si-Solarzellen als Funktion der Breite d des abgesägten schlechten Randbereichs. Der Abbildung kann man entnehmen, daß der Wirkungsgrad bei einem bestimmten Wert von d in Sättigung geht. Deswegen ist es möglich, den schlechten Randbereich vollständig zu entfernen. Der maximal erreichbare Wirkungsgrad des Ausgangsmaterials beträgt 18,7 % und wird durch Phosphor-Gettern im Durchlaufofen auf 20,9 % und durch POCl₃-Gettern sogar auf 21,1 % erhöht. Eine zusätzliche Temperung der POCl₃-gegetterten Solarzelle mit RPECVD SiN steigert den maximal erreichbaren Wirkungsgrad geringfügig um 0,2 % absolut, während RTP den Wirkungsgrad der im Durchlaufofen Phosphor-gegetterten Solarzelle um 0,7 % absolut reduziert. Die mindestens abzusägende Breite des schlechten Randbereichs beträgt für das Ausgangsmaterial 25 mm und wird durch das Phosphor-Gettern im Durchlaufofen auf 18 mm und durch das POCl₃-Gettern sogar auf 12 mm verringert. Folglich erhöht Phosphor-gettern nicht nur den Wirkungsgrad, sondern auch die Materialausbeute.

7.5 Zusammenfassung

Es wurde ein Verfahren vorgestellt, mit dem sehr einfach die Kennwerte von räumlich inhomogenen mc Si-Solarzellen bestimmt werden können. Es besteht aus folgenden Einzelschritten: a) elektronische Passivierung der Waferoberflächen mit RPECVD SiN, b) orts aufgelöste Messung der Volumenlebensdauern und c) Berechnung der Kennwerte großflächiger Solarzellen aus einer Parallelschaltung von lokalen Solarzellen, deren Volumenlebensdauern gleich den gemessenen Lebensdauern sind. Das Verfahren ist sehr schnell und flexibel und deswegen ideal geeignet für Routineuntersuchungen in der Qualitätssicherung und Produktion.

Um die Auswirkungen schlechter Bereiche systematisch zu untersuchen, wurden die Kennwerte hypothetischer Solarzellen berechnet, die nur aus zwei Körnern mit sehr niedriger und sehr hoher Volumenlebensdauer bestehen. Es ergab sich, daß schon sehr kleine schlechte Bereiche den Füllfaktor, die Leerlaufspannung und somit den Wirkungsgrad äußerst stark reduzieren. Deswegen ist es in der Praxis sehr wichtig, die bei der Herstellung des mc Si entstehenden schlechten Randbereiche vollständig zu entfernen und außerdem durch zusätzliche Prozeßschritte die Volumenlebensdauer zu erhöhen. Letzteres wurde durch POCl_3 -Gettern und durch Phosphor-Gettern im Durchlaufofen erreicht. Es wurde gezeigt, daß dadurch der Wirkungsgrad gesteigert und die Breite des schlechten Randbereichs reduziert werden kann. Eine zusätzliche Verbesserung von bereits POCl_3 -gegettern Wafern wurde durch Temperung mit RPECVD SiN-Schichten erzielt. Dabei ist vermutlich Wasserstoff vom SiN in den Si-Wafer diffundiert, wo er Korngrenzen wirksam passivierte. Die bei der Solarzellherstellung aus Kostengründen oft verwendeten schnellen Temperaturrampen verschlechterten hingegen die Materialqualität.

7.6 Referenzen zu Kapitel 7

- 7.1 P. E. Mijnaend, G. J. M. Janssen and W. C. Sinke, *The second diode in the characteristics of semi crystalline silicon solar cells*, Proceedings of the 11th European Photovoltaic Solar Energy Conference (Stephens, Bedford 1992) p. 310.
- 7.2 K. Drope and H. J. Möller, *Modeling of the I-V characteristics of multicrystalline solar cells with inhomogeneous distribution of electrical parameters*, Proceedings of the 12th European Photovoltaic Solar Energy Conference (Stephens, Bedford 1994) p.1359.

- 7.3 B. L. Sopori and R. Murphy, *Theoretical analysis of a large-area inhomogeneous solar cell*, Proceedings of the 12th European Photovoltaic Solar Energy Conference (Stephens, Bedford 1994) p.1797.
- 7.4 W. Warta, J. Sutter, B. F. Wagner and R. Schindler, *Impact of diffusion length distributions on the performance of mc-silicon solar cells*, Proceedings of the 2nd World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion (Stephens, Bedford 1998) p. 1650.
- 7.5 T. Lauinger, J. Schmidt, A. G. Aberle and R. Hezel, *Record low surface recombination velocities on 1 Ω cm p-silicon using remote plasma silicon nitride passivation*, Appl. Phys. Lett. **68** (1996) 1232.
- 7.6 H. Nagel, A. G. Aberle and S. Narayanan, *Method for the evaluation of the influence of gettering and bulk passivation on non-uniform block-cast multicrystalline Si solar cells*, Solid State Phenomena **67-68** (1999) 503.
- 7.7 W. Kern and P. A. Puotinen, *Cleaning solutions based on hydrogen peroxide for use in silicon semiconductor technology*, RCA Review (1970) 187.
- 7.8 T. Lauinger, J. Moschner, A. G. Aberle and R. Hezel, *Optimization and characterization of remote plasma-enhanced chemical vapor deposition silicon nitride for the passivation of p-type crystalline silicon surfaces*, J. Vac Sci. Technol. A **16** (1998) 530.
- 7.9 J. Schmidt, *Untersuchungen zur Ladungsträgerrekombination an den Oberflächen und im Volumen von kristallinen Silicium-Solarzellen* (Dissertation, Shaker Verlag, Aachen 1998) S. 85.
- 7.10 D. Macdonald and A. Cuevas, *Trapping of minority carriers in multicrystalline silicon*, Appl. Phys. Lett. **74** (1999) 1710.
- 7.11 J. Schmidt and A. G. Aberle, *Accurate method for the determination of bulk minority-carrier lifetimes of mono- and multicrystalline silicon wafers*, J. Appl. Phys. **81** (1997) 6186.
- 7.12 P. A. Basore, *PC-1D version 3: Improved speed and convergence*, Proceedings of the 22nd IEEE Photovoltaic Specialists Conference (IEEE, New York 1991) p. 299.
- 7.13 H. Nagel, J. Schmidt, A. G. Aberle and R. Hezel, *Exceptionally high bulk minority-carrier lifetimes in block-cast multicrystalline silicon*, Proc. 14th European Photovoltaic Solar Energy Conf. (Stephens, Bedford 1997) p. 762.
- 7.14 M. A. Green, *Solar Cells* (University of New South Wales, Kensington 1986) p. 94.

8

Gettern, Passivieren und Dissoziieren von Rekombinationszentren

8.1	Übersicht.....	153
8.2	Phosphorgettern	158
8.3	Aluminiumgettern	164
8.4	Temperung mit wasserstoffhaltigen RPECVD SiN-Schichten	172
8.5	Zusammenfassung	177
8.6	Referenzen zu Kapitel 8.....	179

8.1 Übersicht

Ein großes Potential zur Steigerung des Wirkungsgrads von mc Si-Solarzellen besitzen Prozesse, die vor, während oder nach der Solarzellherstellung die Konzentration von gefährlichen Rekombinationszentren reduzieren und somit die Volumenlebensdauer erhöhen. Abhängig von der Wirkungsweise unterscheidet man:

- a) Beim **Gettern** wird die Fremdatomkonzentration im elektrisch aktiven Bereich der Solarzelle reduziert und in inaktiven Bereichen oder in oberflächennahen Schichten erhöht. Letztere werden oftmals anschließend entfernt.
- b) Beim **Passivieren** lagern sich Fremdatome, die meistens von außen in das Si diffundiert werden, an Kristallgitterfehler an.

c) Beim **Dissoziieren** spalten sich aufgrund von erhöhter Temperatur, Beleuchtung oder Ladungsträgerinjektion Fremdatome oder Eigenfehlerstellen von Gitterfehlerkomplexen ab.

Diese drei Prozesse können einzeln, nacheinander oder gleichzeitig eingesetzt werden, wobei sich ihre Wirkungen u. U. ergänzen oder verstärken. Im folgenden werden die Prozesse im Detail beschrieben und Besonderheiten bei der Anwendung auf mc Si erläutert.

Gettern

Das Gettern von Fremdatomen besteht im allgemeinen aus den drei in Bild 8.1 dargestellten Einzelprozessen [8.1]:

- a) **Freisetzen:** Im ersten Schritt verlassen die häufig von Haftstellen eingefangenen („getrapten“) Fremdatome ihren bisherigen Platz, was mit der Spaltung chemischer Bindungen verbunden sein kann. Typische Haftstellen sind Präzipitate, Korngrenzen und Versetzungen.
- b) **Diffusion:** Die freigesetzten Fremdatome diffundieren bei erhöhter Temperatur vom getetterten in den getternden Bereich. Voraussetzung ist eine hinreichend große Diffusionskonstante.
- c) **Einfang:** Die Fremdatome reichern sich im getternden Bereich an. Dafür kommen zwei verschiedene Ursachen in Frage [8.2]:

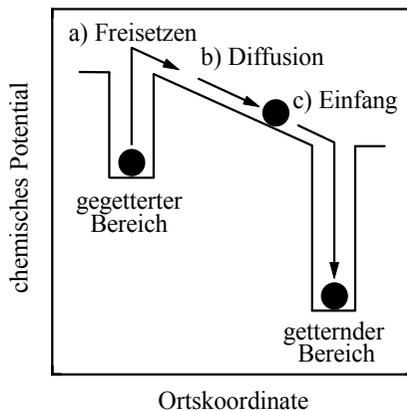


Bild 8.1: Schematische Darstellung der drei beim Gettern ablaufenden Einzelprozesse [8.1].

- i) Beim **Relaxationsgettern** befinden sich Gitterfehler im getternden Bereich, die als Nukleationskeime wirken. Wenn während der Abkühlphase eine Übersättigung mit Fremdatomen auftritt, lagern sich diese vorwiegend an die Nukleationskeime an. Die Effizienz des Prozesses hängt von Art und Konzentration der Nukleationskeime und vom Temperatur-Zeit-Verlauf der Abkühlphase ab. Ein typisches Beispiel ist das Gettern mit Sägeschaden an der Oberfläche.
- ii) Beim **Segregationsgettern** ist das chemische Potential der Fremdatome im getternden Bereich kleiner als im gegetterten. In Anhang 13 wird gezeigt, daß der Grund dafür hauptsächlich unterschiedliche Bindungsenergien in den beiden Bereichen sind. Ein typisches Beispiel für Segregationsgettern ist das Gettern mit einer Al-Schicht (kurz Al-Gettern). Eine Sonderstellung nimmt das Phosphor-Diffusions-Gettern (kurz P-Gettern) ein. Es ist eine Kombination aus Segregationsgettern und einem Mechanismus, den man als **injektionsinduziertes Gettern** bezeichnet [8.3]. Dabei werden Si-Atome durch P-Atome von Gitterplätzen verdrängt und als Eigenzwischengitteratome in das Wafervolumen injiziert. Diese drängen wiederum getrapte Fremdatome auf interstitielle Gitterplätze (sogenannter Kick-Out-Mechanismus), so daß die Diffusivität der Fremdatome im Wafervolumen ansteigt. In der Nähe der Waferoberfläche bleibt die Diffusivität hingegen nahezu unverändert, weil die Oberfläche eine unendliche Quelle für Leerstellen ist, die mit den Eigenzwischengitteratomen rekombinieren. Durch die unterschiedliche Diffusivität wird die Anreicherung der Fremdatome in oberflächennahen Schichten begünstigt und somit die Gettereffizienz erhöht.

Ferner unterscheidet man **intrinsisches** und **extrinsisches** Gettern [8.4], je nachdem, ob sich die getternden Bereiche im Wafervolumen oder an der Waferoberfläche befinden. Ein in der Mikroelektronik weit verbreitetes Beispiel für intrinsisches Gettern ist die Temperung von sauerstoffreichen CZ Si-Wafern bei hohen Temperaturen. Dabei dampft SiO_2 von der Oberfläche ab, während sich im Volumen SiO_2 -Ausscheidungen bilden. Diese gettern Fremdatome, so daß die Fremdatomkonzentration im Volumen ansteigt und in der Nähe der Oberfläche absinkt. Für die Mikroelektronik ist dies sehr vorteilhaft, weil sich die aktiven Bauelemente an der Oberfläche befinden. Demgegenüber ist intrinsisches Gettern für Volumenbauelemente wie Si-Solarzellen völlig ungeeignet.

Die verschiedenen Getterprozesse werden manchmal auch als **intern** oder **extern** bezeichnet, je nachdem, wie die getternden Bereiche gebildet werden [8.4].

Beim externen Gettern werden sie durch zusätzliche Prozeßschritte wie Diffusion von Dotierstoffen, Ionenimplantation oder mechanische Bearbeitung erzeugt. Beim internen Gettern dagegen werden sie während der Herstellung oder einer nachfolgenden Temperung des Si gebildet, woraus eine sehr homogene Verteilung der getternden Stellen im Wafervolumen resultiert. Aus diesem Grund bedeutet internes gleichzeitig intrinsisches Gettern und ist für Si-Solarzellen ungeeignet. Ferner ist das oben beschriebene Relaxationsgettern bei mc Si wenig wirksam, weil Korngrenzen, Versetzungen und Präzipitate im Volumen als Nukleationskeime wirken. Deswegen konkurriert gewolltes extrinsisches Relaxationsgettern immer mit ungewolltem intrinsischen Relaxationsgettern. Für mc Si wird aus diesen Gründen externes extrinsisches Segregationsgettern bevorzugt.

Sehr wirkungsvoll und gut in den Herstellungsprozeß von Si-Solarzellen integrierbar ist das externe extrinsische Segregationsgettern mit Aluminium oder Phosphor. In einer umfassenden experimentellen Studie wurden in der vorliegenden Arbeit die optimalen Parameter dieser Prozesse zur Verbesserung der Volumenlebensdauer von mc Si bestimmt [8.5]. Daraus ergaben sich auch Rückschlüsse auf die in dem untersuchten Material vorhandenen Fremdatomspezies [8.6]. Ein direkter Nachweis der Fremdatomspezies ist schließlich mittels Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) gelungen, nachdem die Fremdatome durch P-Gettern in einer dünnen Schicht an der Waferoberfläche angereichert wurden.

Ein besonderer Schwerpunkt lag auf der Untersuchung lichtinduzierter (allgemeiner: überschußladungsträgerinduzierter) Rekombinationszentren, die in großer Konzentration in Bor-dotiertem sauerstoffreichen CZ Si vorhanden sind [8.7, 8.8] und im Rahmen der vorliegenden Arbeit erstmals auch in mc Si nachgewiesen wurden [8.5]. Diese Rekombinationszentren werden bei Temperaturen zwischen 200°C und 400°C zerstört und bilden sich anschließend unter dem Einfluß von Überschußladungsträgern wieder vollständig [8.9]. Weil ihre Konzentration nach bisheriger Meinung linear von der Borkonzentration abhängt und ungefähr proportional zur fünften Potenz der interstitiellen Sauerstoffkonzentration ist, wurde gefolgert, daß es sich um BO_3 -Komplexe handelt [8.9]. Ferner ist bekannt, daß die lichtinduzierte Degradation (LID) durch Reduktion der Sauerstoffkonzentration oder durch Verwendung anderer Dotierstoffe wie Gallium, Indium oder Aluminium vermieden oder zumindest stark reduziert wird [8.10]. Zur Herabsetzung der Sauerstoffkonzentration muß dabei die partiellen Auflösung des Quarztiegels während des CZ-Kristallziehprozesses (siehe Seite 10) verringert werden, was durch ein zusätzliches magnetisches Feld erzielt wird (sogenannter MCZ-Prozeß, [8.11]). Weil der MCZ-Prozeß jedoch relativ kostspielig ist und weil nach wie vor preis-

werte Bor-dotierte Reste aus der Mikroelektronik verwendet werden, kommt in der Photovoltaikindustrie bislang ausschließlich Bor-dotiertes sauerstoffreiches CZ Si zum Einsatz.

FeB-Paare verursachen ebenfalls LID von Si [8.12]. Unter Beleuchtung spalten sich interstitielle Eisenatome ab, die gefährlichere Rekombinationszentren sind als die FeB-Paare (siehe Tabelle 2.1 auf Seite 33). Bei Raumtemperatur im Dunkeln lagern sich Fe_i und B_s spontan wieder zusammen und die Volumenlebensdauer geht auf den Ausgangswert zurück. Es ist relativ leicht, zwischen FeB-Paaren und BO_5 -Komplexen zu unterscheiden, indem man die Wafer nach LID bei Temperaturen zwischen 200°C und 400°C tempert. FeB-Paare werden durch die Temperung dissoziiert [8.12], so daß die Volumenlebensdauer degradiert, wohingegen sie im Fall von BO_5 -Komplexen ansteigt [8.9].

Eine anderes Metall, das LID in Bor-dotiertem Si hervorruft, ist Cu [8.13]. Für kleine Fremdatomkonzentrationen ist die Degradation der Volumenlebensdauer aufgrund von Cu jedoch geringer als die aufgrund von FeB-Paaren. Deswegen wird angenommen, daß LID in Solar-Si in der Regel nicht durch Cu dominiert wird, obwohl ein gewisser Einfluß nicht völlig ausgeschlossen werden kann.

Messungen in der vorliegenden Arbeit ergaben, daß die Konzentration lichtinduzierter Rekombinationszentren in mc und CZ Si durch Gettern drastisch reduziert wird [8.6, 8.14]. Das ist ein starker Beweis für die Beteiligung von metallischen Fremdatomen an den für LID verantwortlichen Gitterfehlern. Weil das Verhalten der lichtinduzierten Rekombinationszentren bei Beleuchtung und Temperung mit dem der bislang als BO_5 -Komplexe interpretierten Defekte übereinstimmt, wird in der vorliegenden Arbeit eine entsprechende Erweiterung des BO_5 -Defektmodells vorgeschlagen.

Passivieren und Dissoziieren

Rekombinationszentren in Si werden meistens mit atomarem Wasserstoff passiviert, der in einer elektrischen Gasentladung unter Vorvakuumbedingungen aus molekularem Wasserstoff gewonnen wird [8.15]. Dieses Verfahren ist jedoch verhältnismäßig langwierig (> 1 h) und es sind aufwendige Apparaturen nötig. Viel eleganter ist das kurze Tempern der Si-Wafer mit wasserstoffhaltigen RPECVD SiN-Schichten auf der Oberfläche [8.16]. Der Wasserstoff wird bei der Temperung freigesetzt und diffundiert in die Wafer. Die RPECVD SiN-Schichten sind außerdem sehr wirksame Antireflexschichten (siehe Kapitel 4) und besitzen eine hervorragende elektronische Oberflächenpassivierqualität, die bei kurzen Temperungen

(< 20 s) bis zu einer Temperatur von 850°C hinreichend stabil ist [8.17]. Die Wasserstoffpassivierung durch Temperung mit RPECVD SiN ist mühelos in die meisten industriellen Solarzellprozesse integrierbar, weil siebgedruckte Metallkontakte bei ähnlichen Temperaturen und Zeiten getempert werden. In der vorliegenden Arbeit wurde der Prozeß mit dem Ziel der Steigerung der Volumenlebensdauer optimiert und erstmals gezeigt, daß auf diese Weise die Konzentration der bislang als BO₅-Komplexe gedeuteten lichtinduzierten Rekombinationszentren stark reduziert wird. Weil CZ Solar-Si sehr hohe Konzentrationen dieser Rekombinationszentren enthält, wurden die Experimente mit diesem Material durchgeführt und das optimierte Verfahren anschließend auf mc Si angewendet.

Vom physikalischen Standpunkt aus betrachtet hat das Verfahren den Nachteil, daß nicht zwischen einer Wasserstoffpassivierung und einer dauerhaften Dissoziation von Rekombinationszentren unterschieden werden kann. Auf dieses Problem wird in Abschnitt 8.4 näher eingegangen.

8.2 Phosphorgettern

Experiment

Benachbarte Bor-dotierte Baysix[®] mc Si-Wafer mit einem spezifischen Widerstand von 1,5 Ωcm und den Abmessungen 50×50×0,275 mm³ wurden zunächst mit HNO₃/CH₃COOH/HF (CP4-Ätze) isotrop geätzt, um den Sägeschaden zu entfernen. Anschließend wurden die Wafer RCA-gereinigt [8.18] und in einem Quarzrohrföfen unter Verwendung einer flüssigen POCl₃-Quelle beidseitig Phosphor-diffundiert. Die Phosphorbelegung dauerte 20 min, danach wurde der POCl₃-Fluß unterbrochen und die Wafer für 20 min unter Stickstoffatmosphäre getempert. Die oberflächennahen Schichten wurden darauffolgend mit CP4 entfernt und die Wafer nach einer weiteren RCA-Reinigung auf beiden Seiten mit RPECVD SiN (Dicke 65 nm, Brechungsindex 2,3¹) bei 400°C mit optimierten Abscheideparametern für sehr gute Oberflächenpassivierung beschichtet [8.19]. Die effektiven Lebensdauern wurden mittels MWPCD orts aufgelöst gemessen (5×5 Punkte, Schrittweite 10 mm, Durchmesser des Laserpulses 7 mm, Biaslicht 0,5 Sonnen, siehe detaillierte Beschreibung auf Seite 143). Wegen der hervorragenden Oberflächenpassivierung der RPECVD SiN-Schichten ist die Volumenlebensdauer τ_b ungefähr gleich der gemessenen effektiven Lebensdauer τ_{eff} für τ_{eff} < 80 μs [8.20], andernfalls ist τ_{eff} eine untere Grenze für τ_b. Im folgenden wird einheitlich von τ_b

¹ Wenn nicht anders angegeben, wurden die Brechungsindizes bei der Helium-Neon-Laser-Wellenlänge von 632,8 nm gemessen.

gesprochen. Die angegebenen Lebensdauern sind die flächengemittelten Werte der 25 cm² großen Wafer.

Die relative Änderung der Konzentration C_{LID} der lichtinduzierten Rekombinationszentren wurde wie folgt bestimmt: Die Volumenlebensdauern der Wafer wurden direkt nach der SiN-Beschichtung, d. h. nach Temperung bei 400°C, und nach anschließender fünfzehnstündiger Halogenlampenbeleuchtung mit einer Intensität von 1000 W/m² gemessen. Unter der Annahme, daß C_{LID} während der ersten Messung gleich Null und während der zweiten Messung maximal ist, folgt aus Gl. (2.47) auf Seite 31

$$(8.1) \quad \frac{1}{\hat{\tau}_b} = \frac{1}{\tau_{\text{LID},b}} + \frac{1}{\tau_b} .$$

$\hat{\tau}_b$ ist die nach und τ_b die vor LID gemessene Volumenlebensdauer. $\tau_{\text{LID},b}$ steht für die Volumenlebensdauer aufgrund von Rekombination über die lichtinduzierten Störstellen. Gemäß der Shockley-Read-Hall-Theorie ist $\tau_{\text{LID},b}$ in Niedriginjektion umgekehrt proportional zu C_{LID} (siehe Gln. (2.28) und (2.29) auf Seite 23)

$$(8.2) \quad \tau_{\text{LID},b} = \frac{\varepsilon_{\text{LID}}}{C_{\text{LID}}} .$$

ε_{LID} ist eine Konstante, die von den Einfangquerschnitten und im Fall von flachen Störstellen außerdem auch vom Störniveau und von der Dotierkonzentration abhängt. Einsetzen von Gl. (8.2) in Gl. (8.1) und Auflösen nach C_{LID} ergibt

$$(8.3) \quad C_{\text{LID}} = \varepsilon_{\text{LID}} \left(\frac{1}{\hat{\tau}_b} - \frac{1}{\tau_b} \right) .$$

Mit Hilfe dieser Relation wurde aus den gemessenen Volumenlebensdauern das Verhältnis von C_{LID} vor dem Gettern zu C_{LID} nach dem Gettern berechnet. Es ist unabhängig von ε_{LID} und wird als Gettereffizienz η_{LID} für lichtinduzierte Rekombinationszentren bezeichnet.

Zur Optimierung der Gettereffizienz wurden die Gettertemperatur und das Verhältnis von O₂- zu POCl₃-Gasfluß variiert. Um für alle Experimente sicherzustellen, daß die getternden Schichten durch den CP4-Ätzschritt nach der Phosphordiffusion vollständig entfernt wurden, ist zuvor die maximale Dicke der getternden Schichten bestimmt worden. Für dieses Experiment wurde eine starke Phosphordiffusion bei einer hohen Temperatur von 950°C und kleinem O₂/POCl₃-Verhältnis von 1,6 verwendet.

Mittels SIMS wurden die Konzentrationen von Eisen, Kupfer, Nickel und Phosphor in den getternden Schichten tiefenaufgelöst gemessen (diese Messungen wurden in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. P. Willich vom Fraunhofer-Institut für Schicht- und Oberflächentechnik in Braunschweig durchgeführt). Dazu wurden die Wafer nach der Phosphordiffusion mit Cs^+ -Primärionen beschossen (Durchmesser des Ionenstrahls $30\ \mu\text{m}$) und die Sekundärionen MCs^+ ($M = \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Ni}, \text{P}$) mit einem Massenspektrometer gemessen. Das Massenspektrum wurde anhand von Si-Referenzproben, die bekannte Fremdatomkonzentrationen enthielten, quantitativ geeicht.

Ergebnisse und Diskussion

Bild 8.2 zeigt die gemessenen effektiven Lebensdauern von benachbarten, bei 950°C für 40 min P-gegeterten mc Si-Wafern als Funktion der Dicke d der nach dem P-Gettern auf jeder Seite abgeätzten Schicht. Um jeglichen Einfluß der Waferdicke auf τ_{eff} auszuschließen, wurden die Wafer vor dem Gettern so geätzt, daß sie nach dem Entfernen von d die gleiche Dicke ($200\ \mu\text{m}$) besaßen. Der Abbildung kann man entnehmen, daß die Dicke der getternden Schicht größer als $5\ \mu\text{m}$ ist, obwohl man aufgrund von Diffusionstemperatur und -zeit erwarten kann, daß die n^+ -diffundierte Schicht höchstens $3\ \mu\text{m}$ dick ist. Die Gründe sind, daß das Konzentrationsprofil der gegeterten Fremdatome zum Teil tiefer ist als das der P-Atome

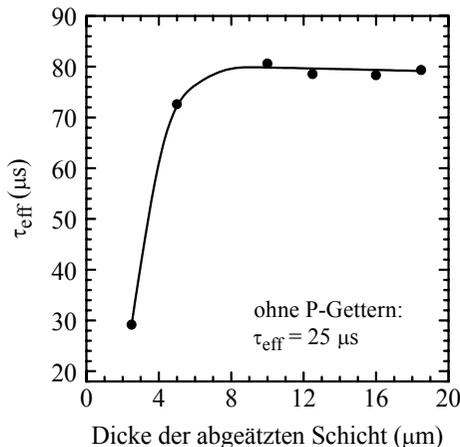


Bild 8.2: Gemessene effektive Lebensdauern von benachbarten P-gegeterten mc Si-Wafern als Funktion der Dicke der nach dem P-Gettern auf jeder Seite abgeätzten Schicht.

(siehe SIMS-Messungen auf Seite 165) und daß Phosphor vermutlich entlang von Korngrenzen tief in das Wafervolumen diffundiert ist. Aus der Abbildung geht außerdem hervor, daß die getternde Schicht dünner als $10\ \mu\text{m}$ ist. Um die vollständige Entfernung der getternden Schichten sicherzustellen, wurden in allen folgenden Experimenten mehr als $12\ \mu\text{m}$ pro Waferseite abgeätzt.

Bild 8.3 zeigt die gemessenen Volumenlebensdauern eines P-getterten und eines benachbarten nicht getterten mc Si-Wafers als Funktion der Beleuchtungsdauer und den Einfluß von Temperungen bei 400°C . τ_b des P-getterten Wafers degradierte unter Beleuchtung innerhalb von 19 Stunden exponentiell von $140\ \mu\text{s}$ auf $77\ \mu\text{s}$. Nach Temperung bei 400°C wurde der Ausgangswert nahezu wieder erreicht und der Zyklus konnte von Neuem durchlaufen werden. Das entspricht exakt dem Verhalten der lichtinduzierten Rekombinationszentren in Bor-dotiertem sauerstoffreichen CZ Solar-Si [8.21]. Daraus wird geschlossen, daß die bislang als BO_5 bekannten Komplexe auch in dem in der vorliegenden Arbeit untersuchten blockgegossenen mc Si vorhanden sind.

Bild 8.3 läßt sich auch entnehmen, daß τ_b des benachbarten nicht getterten Wafers nach Temperung bei 400°C innerhalb der ersten 5 min unter Beleuchtung von $38\ \mu\text{s}$ auf $46\ \mu\text{s}$ anstieg und anschließend auf $31\ \mu\text{s}$ abfiel. Weil nach P-Get-

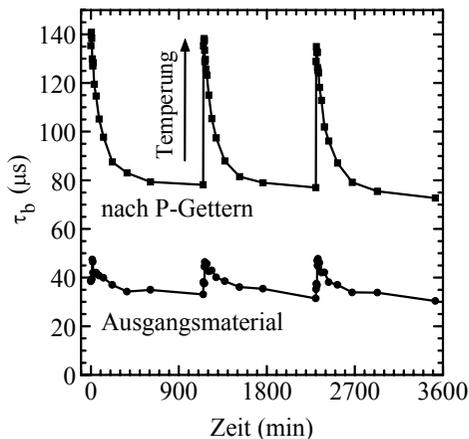


Bild 8.3: Gemessene Volumenlebensdauern von zwei benachbarten getterten bzw. nicht getterten mc Si-Wafern als Funktion der Beleuchtungsdauer (Lichtintensität $1000\ \text{W}/\text{m}^2$) und Einfluß von Temperungen bei 400°C .

tern der anfängliche Anstieg von τ_b unter Beleuchtung nicht mehr beobachtet wurde, ist er offensichtlich auf metallische Fremdatome zurückzuführen. Ferner ist anzumerken, daß die Lebensdauer eines SiN-beschichteten FZ Referenzwafers während des gesamten Experiments unverändert blieb. Folglich ist die Oberflächenpassivierung der RPECVD SiN-Schichten stabil unter Halogenlampenbeleuchtung und bei 400°C-Temperaturen.

Die Variation des $O_2/POCl_3$ -Gasflußverhältnisses zwischen 1,6 und 4 bei einer Gettertemperatur von 850°C hatte keinen Einfluß auf die Gettereffizienz, obwohl sich der Phosphorgehalt der getternden Schicht deutlich änderte. Letzteres war an der Variation des Schichtwiderstandes zwischen 35 und 55 Ω/\square zu erkennen. Die folgenden Experimente wurden mit einem $O_2/POCl_3$ -Gasflußverhältnis von 4 durchgeführt.

Bild 8.4 zeigt die vor und nach LID gemessenen Volumenlebensdauern von benachbarten P-getterten mc Si-Wafern als Funktion der Gettertemperatur. Aus der Abbildung kann man entnehmen, daß wirksames P-Gettern in einem großen Temperaturbereich zwischen ca. 800°C und 950°C möglich ist. Das beste Resultat wurde bei 900°C erzielt, wobei die nach LID gemessene Volumenlebensdauer um 181 % von 16 μs auf 45 μs anstieg. Bild 8.5 zeigt die aus den Volumenlebensdauern

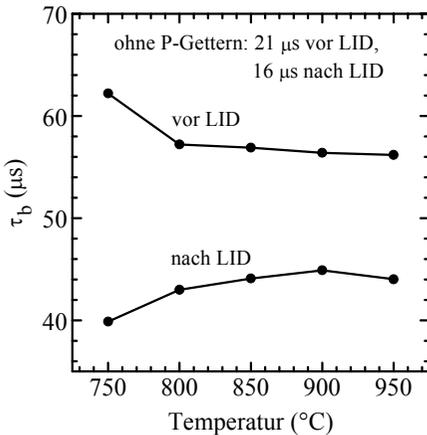


Bild 8.4: Gemessene Volumenlebensdauern von benachbarten P-getterten Baysix[®] mc Si-Wafern vor und nach LID als Funktion der Gettertemperatur.

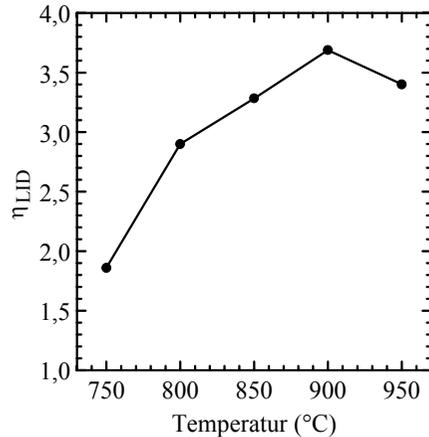


Bild 8.5: Aus den in Bild 8.4 dargestellten Volumenlebensdauern berechnete Gettereffizienz für lichtinduzierte Rekombinationszentren als Funktion der Gettertemperatur.

ern berechnete Gettereffizienz η_{LID} für lichtinduzierte Rekombinationszentren. Das Maximum von η_{LID} liegt ebenfalls bei 900°C und hat einen beachtlichen Wert von 3,7, d. h. die Konzentration der lichtinduzierten Rekombinationszentren wurde um den Faktor 3,7 reduziert. Das ist ein deutliches Indiz für die Beteiligung schnell diffundierender metallischer Fremdatome an den lichtinduzierten Rekombinationszentren. Hier ist es im Gegensatz zum im nächsten Abschnitt untersuchten Al-Gettern allerdings nicht möglich, Rückschlüsse auf die Fremdatomspezies zu ziehen, weil die P-Gettereffizienz von sehr vielen Faktoren abhängt. Und zwar spielen nicht nur wie beim Al-Gettern der Segregationskoeffizient und die Diffusivität der Fremdatome eine Rolle, sondern auch die Dicke und die P-Konzentration der n^+ -diffundierten Schicht und die Konzentration der während der P-Diffusion in das Wafervolumen injizierten Si-Eigenzwischengitteratome [8.22].

Streng genommen beweisen oben beschriebene Messungen noch nicht, daß der beobachtete Anstieg der Volumenlebensdauer tatsächlich auf P-Gettern zurückzuführen ist. Vielmehr wäre es auch denkbar, daß eine Temperung ohne P-Diffusion die gleiche Wirkung besitzt. Zur Klärung dieser Frage wurden benachbarte mc Si-Wafer unter den gleichen Bedingungen wie beim P-Gettern, aber ohne POCl_3 - und O_2 -Zufuhr, getempert. Dabei waren die Wafer auf beiden Seiten mit 120 nm dickem RPECVD SiN gegen die Eindiffusion von evtl. im Quarzrohrföfen vorhandenen Fremdatomen geschützt. Um in diesem Experiment einen weiten Temperaturbereich abzudecken, der auch einen Vergleich mit den Al-gegetterten Wafern aus den Untersuchungen im folgenden Abschnitt ermöglicht, wurden die Wafer in einem Temperaturintervall von 100°C statt wie oben von 50°C getempert (man beachte, daß die Zahl der benachbarten mc Si-Wafer mit ungefähr gleicher Gitterfehlerkonzentration auf etwa 6 beschränkt ist). Eine sehr gute elektronische Oberflächenpassivierung wurde gewährleistet, indem die SiN-Schichten nach der Temperung mit Flußsäure entfernt und erneut abgeschieden wurden. Die Bilder 8.6 und 8.7 zeigen die gemessenen Volumenlebensdauern der getemperten Wafer vor und nach LID und das daraus berechnete Verhältnis von C_{LID} vor dem Tempern zu C_{LID} nach dem Tempern, dessen Zahlenwert mit dem der Gettereffizienz für lichtinduzierte Rekombinationszentren übereinstimmt und das deswegen ebenfalls mit η_{LID} bezeichnet wird. Aus den Abbildungen kann man entnehmen, daß im Gegensatz zu den P-gegetterten Wafern (siehe Bild 8.4) die vor und nach LID gemessenen Volumenlebensdauern im Vergleich zum Ausgangsmaterial innerhalb der Meßgenauigkeit nicht angestiegen sind. η_{LID} ist bei 800°C kleiner und bei 900°C größer als Eins, während η_{LID} im Fall des P-Getterns bei beiden Temperaturen größer als Eins ist. Aus diesem unterschiedlichen Verhalten folgt eindeutig die Getterwirkung der P-Diffusion. Als physikalische Ursachen für den in den Bildern

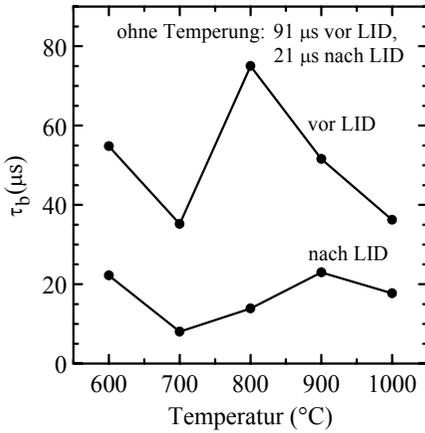


Bild 8.6: Gemessene Volumenlebensdauern von getemperten Baysix[®] mc Si-Wafern vor und nach LID als Funktion der Temperatur des Temperprozesses.

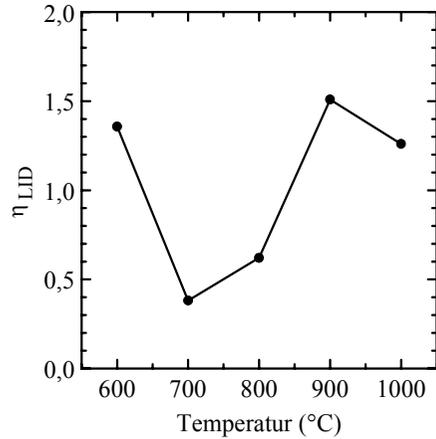


Bild 8.7: Aus den in Bild 8.6 dargestellten Volumenlebensdauern berechnetes Verhältnis von C_{LID} vor dem Tempern zu C_{LID} nach dem Tempern als Funktion der Temperatur des Temperprozesses.

8.6 und 8.7 dargestellten Verlauf von τ_b und C_{LID} kommen internes Gettern, Wasserstoffpassivierung aus dem RPECVD SiN und permanentes Dissoziieren von Rekombinationszentren in Frage.

Einen weiteren Beweis für die Getterwirkung der P-Diffusion und – noch viel wichtiger – den direkten Nachweis von Fremdatomspezies lieferten die SIMS-Messungen. Die Bilder 8.8 zeigen die gemessenen Konzentrationsprofile von Cu, Fe, Ni und P in der P-diffundierten Schicht eines schlechten und eines guten Korn ($\tau_b < 10$ bzw. $\tau_b \approx 190$, gemessen vor dem Gettern und vor LID). Offensichtlich ist im schlechten Korn eine hohe Konzentration von Fe und Ni und evtl. eine geringe Konzentration von Cu enthalten. Im guten Korn ist nur Fe nachweisbar, Cu und Ni liegen unter der Nachweisgrenze. Das Konzentrationsprofil von Fe folgt dem des Phosphors, was abermals die getternde Wirkung des Phosphors beweist. Demgegenüber ist das Konzentrationsprofil von Ni wesentlich tiefer. Die Ursache ist nicht eindeutig geklärt.

8.3 Aluminiumgettern

Experiment

Die Volumenlebensdauer von benachbarten Baysix[®] mc Si-Wafern (Bor-do-

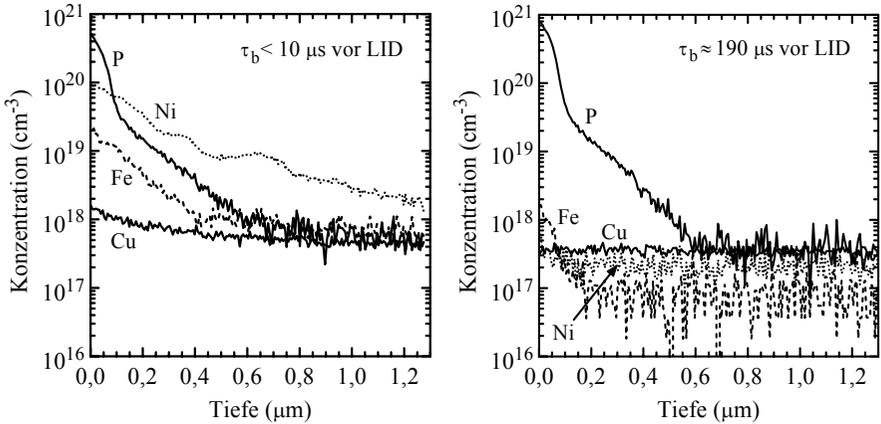


Bild 8.8: Tiefenaufgelöste SIMS-Messungen der Cu-, Fe-, Ni- und P-Konzentrationen in P-diffundiertem mc Si. Links: schlechtes Korn. Rechts: gutes Korn.

tiert, spezifischer Widerstand $1,5 \Omega\text{cm}$, Abmessungen $25 \times 25 \times 0,275 \text{ mm}^3$) wurde als Funktion der Temperatur beim Al-Gettern gemessen. Dazu wurde das Ausgangsmaterial zunächst mit $\text{HNO}_3/\text{CH}_3\text{COOH}/\text{HF}$ (CP4) geätzt, um den Sägeschaden zu entfernen. Danach wurden die Wafer RCA-gereinigt [8.18] und auf einer Seite mit einer 120 nm dicken RPECVD SiN-Schicht mit einem Brechungsindex von 1,9 beschichtet. Die SiN-Schicht diente während des Getterns zum Schutz gegen die Eindiffusion von evtl. im Quarzrohrfen vorhandenen Fremdatomen. Auf die andere Seite der Wafer wurde eine 5 μm dicke Al-Schicht mit einer Reinheit von 99,999 Massenprozent im Hochvakuum thermisch aufgedampft. Die Gettertemperaturen lagen zwischen 550°C und 800°C, die Getterdauer betrug 40 min und die Aufheiz- und Abkühlrampen waren kürzer als eine Minute. Während des Getterns flossen 2 l/min Stickstoff durch das Quarzrohr. Das entstandene eutektische Al-Si Gefüge (siehe Anhang 11, Seite 202) wurde mit 80°C heißer KOH-Lauge und die SiN-Schicht mit Flußsäure entfernt. Es folgte eine erneute RCA-Reinigung und die elektronische Passivierung der Waferoberflächen mit RPECVD SiN (Dicke 70 nm, Brechungsindex 2,6) bei einer Temperatur von 400°C. Die Volumenlebensdauern der Wafer wurden vor und nach LID (siehe Seite 159) ortsaufgelöst mittels MWPCD gemessen (5 × 5 Punkte, Schrittweite 5 mm, Durchmesser des Laserpulses 5 mm, Biaslicht 0,5 Sonnen, siehe detaillierte Beschreibung auf Seite 143). Im folgenden sind die flächengemittelten Volumenlebensdauern der Wafer angegeben.

Ergebnisse und Diskussion

Bild 8.9 zeigt die gemessenen Volumenlebensdauern der Al-gegetterten mc Si-Wafer als Funktion der Gettertemperatur. Aus der Abbildung geht hervor, daß die vor LID gemessene Volumenlebensdauer im Vergleich zum nicht gegetterten Wafer bei der niedrigsten untersuchten Temperatur von 550°C am stärksten angestiegen ist, und zwar um fast 90 %. Weil sich unterhalb 577°C keine Al-Si-Schmelze bildet (siehe Al-Si-Phasendiagramm 11.1 auf Seite 202), in der sich die Fremdatome durch Konvektion schnell verteilen, müssen diese sowohl im Si als auch im Al einen ausreichend großen Diffusionskoeffizienten besitzen. Bzgl. der Diffusion im Si kann man Tabelle 12.2 auf Seite 218 entnehmen, daß Cu und Ni diese Bedingung erfüllen. Im Al haben ihre Diffusionskoeffizienten bei 550°C die Werte $D_{\text{Cu,Al}} = 1,4 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ und $D_{\text{Ni,Al}} = 1,9 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ [8.23], woraus bei einer Getterdauer von 40 min Diffusionslängen von 18,3 μm und 0,68 μm folgen. Vergleicht man diese mit der Dicke der P-diffundierten Schicht nach dem P-Gettern (siehe SIMS-Messungen Bilder 8.8), so scheinen beide Werte für effizientes Gettern groß genug zu sein. Weil aber die SIMS-Messungen ergaben, daß das untersuchte mc Si relativ viel Ni und wenig oder gar kein Cu enthält und ferner aus der Literatur bekannt ist, daß Ni die Rekombinationsrate an Korngrenzen und Versetzungen stark erhöht [8.24, 8.25], wird gefolgert, daß Ni und nicht Cu wahrscheinlich die Volumenlebensdauer des Ausgangsmaterials begrenzt.

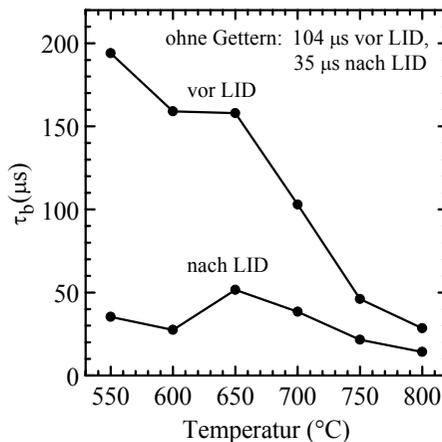


Bild 8.9: Gemessene Volumenlebensdauern von Al-gegetterten Baysix® mc Si Wafern vor und nach LID als Funktion der Gettertemperatur.

Aus Bild 8.9 geht außerdem hervor, daß die vor LID gemessenen Volumenlebensdauern mit steigender Gettertemperatur stark abfallen. Der Grund ist der exponentielle Abfall des Segregationskoeffizienten (siehe Gl. (13.52) auf Seite 236). Bei 650°C durchläuft die Kurve ein Plateau, was darauf hindeutet, daß eine weitere Fremdatomspezies außer Ni im untersuchten mc Si enthalten ist, die bei dieser Temperatur optimal gettet wird. Gemäß Tabelle 12.2 auf Seite 218 kommt dafür Fe in Frage, was mit den SIMS-Messungen konsistent ist. Für Temperaturen über 650°C fällt die Volumenlebensdauer stark ab und liegt über 700°C sogar unter dem Wert vor dem Gettern. In Anhang 12 auf Seite 212 wird gezeigt, daß sich dieser Kurvenverlauf ebenfalls mit dem Segregationsverhalten von Fe erklären läßt. Und zwar ist Fe schon vor dem Gettern in einer Konzentration von $1,8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ im Al enthalten. Nimmt man einen mit Literaturwerten konsistenten Segregationskoeffizienten von 1×10^6 bei 700°C an, diffundiert das Fe oberhalb dieser Temperatur in das Si und reduziert die Volumenlebensdauer.

In Bild 8.10 ist die aus den gemessenen Volumenlebensdauern berechnete Gettereffizienz für lichtinduzierte Rekombinationszentren η_{LID} als Funktion der Gettertemperatur dargestellt. Der Abbildung kann man entnehmen, daß η_{LID} bei 650°C und 700°C größer und sonst kleiner als Eins ist. Für Temperaturen über 650°C stimmt der Kurvenverlauf mit dem der nach Al-Gettern vor LID gemessenen Volumenlebensdauern überein. Da diese aus den oben genannten Gründen wahr-

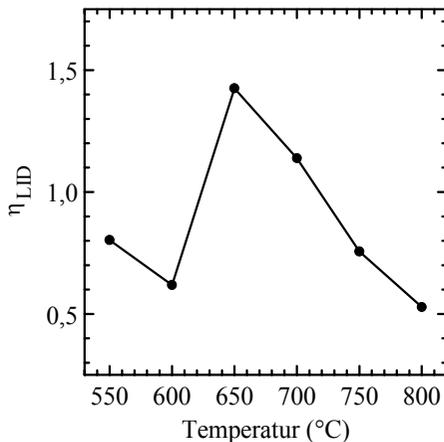
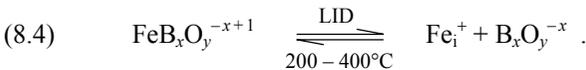


Bild 8.10: Aus den in Bild 8.9 dargestellten Volumenlebensdauern berechnete Gettereffizienz für lichtinduzierte Rekombinationszentren als Funktion der Temperatur beim Al-Gettern.

scheinlich durch Fe begrenzt werden, wird gefolgert, daß Fe an den lichtinduzierten Rekombinationszentren beteiligt ist. Das führt zunächst zu der Vermutung, daß FeB-Paare die LID verursachen. Weil FeB-Paare aber sowohl nach der Beschichtung der Wafer mit RPECVD SiN bei 400°C als auch nach Beleuchtung dissoziiert sind [8.12], tragen FeB-Paare nicht zu der in der vorliegenden Arbeit gemessenen LID bei. Außerdem wurde die Bildung von FeB-Paaren durch Messung der Volumenlebensdauer einer nicht gegetterten Probe nach LID und ein zweites Mal nach anschließender Lagerung für 14 Tage bei Raumtemperatur im Dunkeln überprüft. In dieser Zeit hätten sich die nach LID dissoziierten FeB-Paare spontan wieder bilden und die Volumenlebensdauer ansteigen müssen [8.12]. Tatsächlich ist τ_b im Rahmen der Meßgenauigkeit aber leicht abgesunken.

Die untersuchten lichtinduzierten Rekombinationszentren verhalten sich exakt wie die in CZ Solar-Si bislang als BO_5 -Komplexe interpretierten Defekte. Weil obige Ergebnisse auf die Beteiligung von Fe hindeuten, wird das bisherige Defektmodell zunächst probeweise auf FeB_xO_y -Komplexe erweitert. In diesem neuen Modell wird die Degradation unter Beleuchtung und die Wiederherstellung der Volumenlebensdauer durch Temperung mit der Abspaltung und Anlagerung von interstitiellem Eisen an $B_xO_y^{-x}$ -Komplexe erklärt:



Das abgespaltene Fe_i ist ein sehr gefährliches Rekombinationszentrum und verursacht die LID. Der Mechanismus der Abspaltung kann analog zur Spaltung von FeB-Paaren begründet werden [8.26]: In p -dotiertem Si bei Raumtemperatur im Dunkeln liegt das Fermi-Niveau unter dem Energieniveau von Fe_i ($= E_v + 0,4$ eV). Deswegen ist der größte Teil der interstitiellen Fe-Atome positiv geladen. Dieser Teil befindet sich im thermischen Gleichgewicht mit den FeB_xO_y -Komplexen, so daß relativ viel Fe in Form von FeB_xO_y -Komplexen gebunden ist. Unter Beleuchtung wandert das Fermi-Niveau in Richtung intrinsisches Niveau, wodurch ein großer Teil der interstitiellen Fe-Atome entladen wird. Die entladenen Fe-Atome stehen aber nicht mehr im Gleichgewicht mit den FeB_xO_y -Komplexen, weil auf sie nicht die Coulomb-Anziehung der $B_xO_y^{-x}$ -Komplexe wirkt. Folglich nimmt die Konzentration der FeB_xO_y -Komplexe ab und die des interstitiellen Fe_i zu. In der Literatur wird außerdem noch ein anderes Modell für die Dissoziation von Komplexen unter Beleuchtung diskutiert [8.27]. Und zwar wird dabei angenommen, daß die bei der Rekombination der Ladungsträger an die Komplexe abgegebene Energie die Dissoziation verursacht.

Die zur Dissoziation umgekehrte Reaktion, die Anlagerung von Fe_i^+ an die bei Temperaturen zwischen 200°C und 400°C unbeweglichen $\text{B}_x\text{O}_y^{-x}$ -Komplexe, erinnert an die interne Getterwirkung von SiO_2 -Präzipitaten für Übergangsmetalle. Deswegen wird die Bildung von $\text{FeB}_x\text{O}_y^{-x+1}$ aus Fe_i^+ und $\text{B}_x\text{O}_y^{-x}$ als internes Gettern aufgefaßt. Damit läßt sich sehr leicht der bislang noch nicht gedeutete Umstand erklären, daß die in Bild 8.10 dargestellte Al-Gettereffizienz für lichtinduzierte Rekombinationszentren bei 550°C und 600°C kleiner als Eins ist. Anscheinend überwiegt bei diesen Temperaturen das interne Gettern der homogen im Wafervolumen verteilten $\text{B}_x\text{O}_y^{-x}$ -Komplexe über das externe Gettern der Al-Schicht. Unterstützt wird diese Hypothese durch die Tatsache, daß Fe_i in Si bei diesen Temperaturen sehr beweglich ist. Die Diffusionslängen betragen bei 550°C und 600°C und einer Getterdauer von 40 min 148 μm und 194 μm (berechnet aus dem in [8.28] angegebenen Diffusionskoeffizienten).

Wenn tatsächlich FeB_xO_y statt wie bisher in der Literatur angenommen BO_5 die Ursache für LID ist, müssen sich gemessene dotierkonzentrations- und injektionsabhängige Volumenlebensdauern mit dem Störniveau und den Einfangquerschnitten von Fe_i berechnen lassen. In [8.8] wurden Messungen von auf Rekombination über lichtinduzierte Störstellen zurückgehende Volumenlebensdauern $\tau_{\text{LID,b}}$ von Bor-dotiertem sauerstoffreichen CZ Si veröffentlicht und mit der Shockley-Read-Hall-Theorie an verschiedene Störniveaus und Einfangquerschnitte angepaßt. Bild 8.11 zeigt diese Messungen zusammen mit in der vorliegenden Arbeit berechneten Shockley-Read-Hall-Lebensdauern (vgl. Gl. (2.24) auf Seite 22). Für die Rechnungen wurden die in Tabelle 2.1 auf Seite 33 aufgeführten Werte für das Störniveau E_t und den Elektroneneinfangquerschnitt σ_n von Fe_i verwendet. Außerdem wurde eine variable Störstellenkonzentration C_{LID} und ein variabler Löchereinfangquerschnitt σ_p angenommen. Der Degenerationsfaktor wurde entsprechend der üblichen Näherung Eins gesetzt. Ein variables σ_p erscheint ungewöhnlich, jedoch ließ sich nur unter dieser Voraussetzung eine gute Übereinstimmung aller gemessenen und berechneten Kurven erzielen. Das galt auch, wenn ein anderes Störniveau oder ein anderer Elektroneneinfangquerschnitt angenommen wurden. Folglich resultierte das variable σ_p nicht aus der Annahme, daß es sich bei dem Rekombinationszentrum um Fe_i handelt.

Die Bilder 8.12 zeigen die an die gemessenen Volumenlebensdauern angepaßten Werte von C_{LID} und σ_p als Funktion der aus den gemessenen spezifischen Widerständen berechneten Dotierkonzentration C_{dop} . Bild 8.12 links kann man entnehmen, daß C_{LID} in bekannter Weise linear von C_{dop} abhängt, woraus in der Lite-

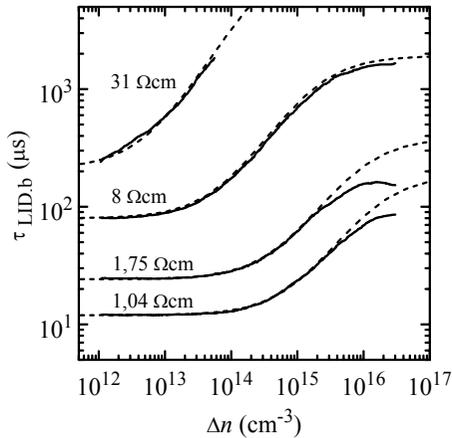
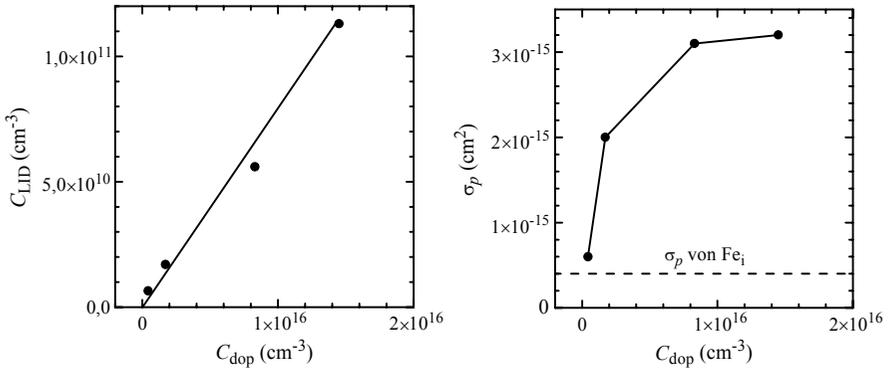


Bild 8.11: Gemessene injektionsabhängige Volumenlebensdauern (durchgezogene Linien) aufgrund von Rekombination über lichtinduzierte Störstellen in Bor-dotiertem sauerstoffreichem CZ Si für verschiedene spezifische Widerstände (aus [8.8]). Die gestrichelten Linien zeigen die in der vorliegenden Arbeit berechneten Shockley-Read-Hall-Lebensdauern von Fe_i , wobei die Störstellenkonzentration und der Löcher-einfangquerschnitt an die gemessenen Kurven angepaßt wurden, siehe Bilder 8.12.

ratur unter Berücksichtigung des Massenwirkungsgesetzes abgeleitet wurde, daß ein einzelnes Bor-Atom am lichtinduzierten Defekt beteiligt ist [8.9]. Aus Bild 8.12 rechts geht hervor, daß σ_p in hochohmigem CZ Si nur geringfügig über dem Wert von Fe_i liegt und mit zunehmender Dotierkonzentration ansteigt. Zur Erklärung dieses Verlaufs wird folgendes Modell vorgeschlagen: Das unter Beleuchtung von den FeB_xO_y -Komplexen abgespaltene Fe_i kann sich aufgrund niedriger Diffusivität bei Raumtemperatur (binnen 15 h Beleuchtungsdauer beträgt die Diffusionslänge $0,17 \mu m$) nicht sehr weit von den $B_xO_y^{-x}$ -Komplexen entfernen. Deswegen befindet sich das Fe_i nach wie vor unter dem Einfluß der negativen Ladung der $B_xO_y^{-x}$ -Komplexe. Dadurch wird der Löchereinfang verstärkt und der Elektroneneinfang reduziert, was sowohl mit erhöhtem σ_p als auch mit reduziertem σ_n simuliert werden kann. Ein reduziertes σ_n wurde der Übersichtlichkeit halber bei obigen Berechnungen der Shockley-Read-Hall-Lebensdauer nicht angenommen. Durch weitere Rechnungen konnte aber gezeigt werden, daß die in Bild 8.11 dargestellten gemessenen $\tau_{LID,b}(\Delta n)$ -Kurven genauso gut an ein Störniveau mit kleinerem σ_n angepaßt werden können, wenn das Verhältnis von σ_p zu σ_n nahezu unverändert bleibt und ein größeres C_{LID} angenommen wird. Somit ergibt sich folgendes realistischeres Modell:



Bilder 8.12: An die in Bild 8.11 dargestellten gemessenen $\tau_{LID,b}$ angepaßte Konzentrationen (links) und Löchereinfangquerschnitte (rechts) von lichtinduzierten Rekombinationszentren in CZ Solar-Si als Funktion der Dotierkonzentration. Es wurden das Störniveau und der Elektroneneinfangquerschnitt von Fe_i angenommen.

- σ_p steigt schwächer mit C_{dop} an als in Bild 8.12 rechts dargestellt.
- σ_n fällt mit zunehmendem C_{dop} ab.
- C_{LID} nimmt – anders als in Bild 8.12 links dargestellt – überproportional mit C_{dop} zu.

Aus c) und dem Massenwirkungsgesetz folgt sofort, daß mehr als ein Bor-Atom pro Defekt eingebaut wird. Nimmt man plausiblerweise an, daß mit zunehmender Bor-Konzentration die Zahl der pro Defekt eingebauten Bor-Atome ansteigt und daß die Bor-Atome der Defekte genauso wie die substitutionell im Si-Kristallgitter eingebauten Bor-Atome negativ geladen sind (dieses wurde bereits bei der Schreibweise „ $\text{B}_x\text{O}_y^{-x}$ -Komplexe“ berücksichtigt), dann steigt die negative Ladung in der Umgebung des Fe_i mit zunehmender Bor-Konzentration C_{dop} an. Das erklärt wiederum den Anstieg von σ_p und den Abfall von σ_n mit zunehmendem C_{dop} , also a) und b). Folglich ist das vorgeschlagene Modell völlig selbstkonsistent.

Analog der Argumentation beim P-Gettern beweisen die bislang vorgestellten Messungen der Volumenlebensdauern vor und nach Temperung mit einer Al-Schicht alleine noch nicht die getternde Wirkung des Al. Vielmehr wäre es auch denkbar, daß eine Temperung der Wafer ohne Al den gleichen Effekt besitzt. Diese Frage wird durch einen Vergleich der Bilder 8.6, 8.7, 8.9 und 8.10 geklärt. Und zwar sind die vor LID gemessenen Volumenlebensdauern der mit RPECVD SiN getemperten Wafer (Bild 8.6) im Gegensatz zu den mit Al getemperten Wafern

(Bild 8.9) immer kleiner als die des Ausgangsmaterials. Außerdem steigen von 700°C auf 800°C die vor und nach LID gemessenen Volumenlebensdauern der mit SiN getemperten Wafer an, während die der mit Al getemperten Wafer abfallen. Der Verlauf der Gettereffizienz für lichtinduzierte Rekombinationszentren ist sogar im gesamten untersuchten Temperaturbereich völlig entgegengesetzt (Bilder 8.7 und 8.10). Das beweist die ursächliche Beteiligung des Al an der gemessenen Veränderung der Volumenlebensdauer durch Temperung mit einer Al-Schicht. Allerdings muß angemerkt werden, daß eine etwaige Volumenpassivierung von Rekombinationszentren mit Wasserstoff aus der RPECVD SiN-Schicht, die sich während des Al-Getterns als Schutzschicht auf einer Seite der Wafer befand, nicht völlig ausgeschlossen werden kann.

Für Solarzellen ist es wünschenswert, die getternde Al-Schicht als Ohmschen Kontakt auf der Rückseite zu belassen und beim Al-Gettern gleichzeitig ein sogenanntes Al-Back-Surface-Field (Al-BSF) unter dem Kontakt zu erzeugen. So bezeichnet man eine mit Al p^+ -dotierte Si-Schicht, die die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit an der Grenzfläche zwischen Solarzelle und Rückkontakt reduziert. In Anhang 11 wird gezeigt, daß für die Bildung eines wirksamen Al-BSFs für typische Al-Schichtdicken von etwa 5 μm Temperaturen über 900°C nötig sind. Bei solch hohen Temperaturen ist der Segregationskoeffizient aber bereits so klein, daß das Si in der Regel verunreinigt statt getettert wird. Um effizientes Gettern mit der Bildung eines wirksamen Al-BSFs zu verbinden, wird folgendes zweistufige Temperaturprofil vorgeschlagen:

- a) Kurze Temperung der mit Al-beschichteten Wafer bei über 900°C zur Erzeugung eines tiefen p^+ -Dotierprofils.
- b) Längeres Gettern bei wesentlich niedrigerer Temperatur. Die optimale Temperatur und Dauer dieses Prozeßschritts hängt von den im Si vorhandenen Fremd-
atomen ab, siehe Tabelle 12.2 auf Seite 218.

8.4 Temperung mit wasserstoffhaltigen RPECVD SiN-Schichten

Experiment

Benachbarte Bor-dotierte Baysix® CZ Si-Wafer mit den Abmessungen $100 \times 100 \times 0,3 \text{ mm}^3$, einem spezifischen Widerstand von $1,6 \Omega\text{cm}$ und einer interstitiellen Sauerstoffkonzentration von $4,6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (ermittelt mit Infrarottransmissionsmessungen unter Verwendung einer Kalibrierkonstanten von $6,28 \text{ ppma/cm}^{-1}$

[8.29]) wurden bei 850°C für 40 min P-getettert, siehe Abschnitt 8.2 auf Seite 158. Nach dem Wegätzen der getternden Schichten mit HNO₃/CH₃COOH/HF (CP4) wurden sie RCA-gereinigt [8.18] und auf beiden Seiten bei 400°C mit RPECVD SiN beschichtet (Brechungsindex 2,3, Dicke 65 nm). Die SiN-Schichten dienten während der anschließenden Temperung als Wasserstoffquelle und gleichzeitig als Schutzschicht gegen die Eindiffusion von Fremdatomen aus dem Ofen. Außerdem sorgten sie für eine hervorragende elektronische Oberflächenpassivierung, die bei den verwendeten kurzen Temperungen bis 850°C stabil ist [8.17]. Die Temperungen wurden in einem 3-Zonen-Durchlaufofen (Typ LA-310 der Firma Radiant Technology Corporation) durchgeführt, wobei die Temperaturen in den ersten beiden Zonen 500°C betragen und in der dritten Zone zwischen 700°C und 820°C variiert wurde.

Die Volumenlebensdauern der Wafer wurden mittels MWPCD ortsaufgelöst gemessen (10 × 10 Punkte, Schrittweite 1 cm, Durchmesser des Laserpulses 7 mm, Biaslicht 0,5 Sonnen, siehe detaillierte Beschreibung auf Seite 143). Im folgenden werden die flächengemittelten Volumenlebensdauern der 100 cm² großen Wafer angegeben.

Ergebnisse und Diskussion

Bild 8.13 zeigt die nach LID gemessenen Volumenlebensdauern der mit RPECVD SiN getemperten Wafer als Funktion der Temperatur in der dritten Zone des Durchlaufofens. Die Geschwindigkeit des Transportbandes betrug 2,5 cm/s, so daß die Wafer 23 s in den ersten beiden Zonen und 8 s in der dritten Zone getempert wurden. Der Abbildung kann man entnehmen, daß die Volumenlebensdauer im gesamten untersuchten Temperaturbereich im Vergleich zum nicht getemperten Wafer angestiegen ist. Das beste Ergebnis wurde bei 780°C erzielt, wobei die Volumenlebensdauer um 56 % von 27 µs auf 42 µs zunahm.

Siebgedruckte Metallkontakte auf industriellen Solarzellen müssen bei Temperaturen über 800°C gesintert werden, um niedrige Kontakt- und Fingerwiderstände zu erzielen [8.30, 8.31]. Zur Bestimmung eines geeigneten Prozesses, der gleichzeitig die Volumenlebensdauer erhöht, wurde die Temperatur in der dritten Zone auf 820°C gesetzt und die Temperdauer variiert. Aus Bild 8.14 geht hervor, daß die optimale Verweildauer in der dritten Zone 8 s beträgt, wobei die nach LID gemessene Volumenlebensdauer um 79 % von 47 µs auf 84 µs angestiegen ist.

Die Wirksamkeit des optimierten Prozesses wurde an verschiedenen Solar-Si-Wafern überprüft. Bild 8.15 zeigt die nach LID gemessenen Volumenlebensdauern

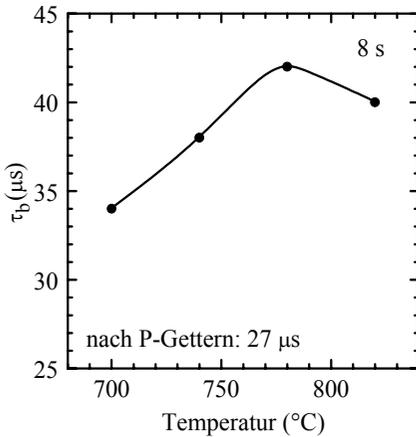


Bild 8.13: Nach LID gemessene Volumenlebensdauern von bei 850 $^{\circ}\text{C}$ P-gegetterten und anschließend mit RPECVD SiN auf der Oberfläche getemperten Baysix $^{\circ}$ CZ Si-Wafern als Funktion der Temperatur in der dritten Zone des Durchlaufens. Die Verweildauer in dieser Zone betrug 8 s.

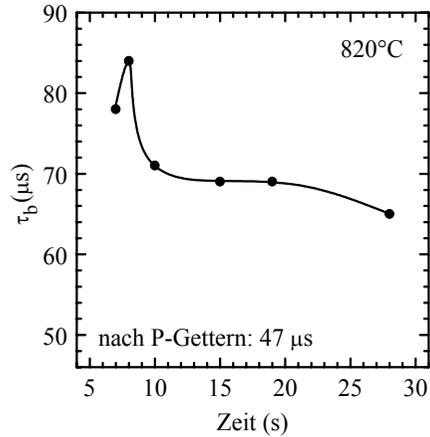


Bild 8.14: Nach LID gemessene Volumenlebensdauern von bei 850 $^{\circ}\text{C}$ P-gegetterten und anschließend mit RPECVD SiN auf der Oberfläche getemperten Baysix $^{\circ}$ CZ Si-Wafern als Funktion der Verweildauer in der dritten Zone des Durchlaufens. Die Temperatur in dieser Zone betrug 820 $^{\circ}\text{C}$.

von P-gegetterten und anschließend bei 820 $^{\circ}\text{C}$ für 8 s mit RPECVD SiN getemperten Wafern vor und nach der Temperung. Die Wafer 1 bis 9 waren Baysix $^{\circ}$ CZ Si und stammten aus demselben Stab wie das oben untersuchte Material, die Wafer 10 und 11 waren CZ Si eines anderen Herstellers (PV Silicon) und Wafer 12 war Baysix $^{\circ}$ mc Si. Alle Wafer waren Bor-dotiert mit spezifischen Widerständen von etwa 1,5 Ωcm und hoher Sauerstoffkonzentration. Aus der Abbildung geht hervor, daß die Volumenlebensdauer ausnahmslos angestiegen ist und teilweise sogar mehr als verdoppelt wurde. Folglich scheint das Verfahren für beliebige Solar-Si-Wafer geeignet zu sein.

Die Bilder 8.16 bis 8.18 zeigen die Auswirkungen des P-Getterns alleine und des P-Getterns mit anschließender Temperung mit RPECVD SiN auf die Konzentration lichtinduzierter und nicht-lichtinduzierter Rekombinationszentren. In Bild 8.16 sind die vor und nach LID gemessenen Volumenlebensdauern von drei benachbarten Baysix $^{\circ}$ CZ Si-Wafern dargestellt. Wafer a) ist das Ausgangsmaterial, Wafer b) wurde bei 850 $^{\circ}\text{C}$ für 40 min P-gegettert und Wafer c) wurde genauso P-gegettert und anschließend bei 820 $^{\circ}\text{C}$ für 8 s mit RPECVD SiN getempert. Aus der Abbildung geht hervor, daß die vor und nach LID gemessenen Volumenlebensdauern

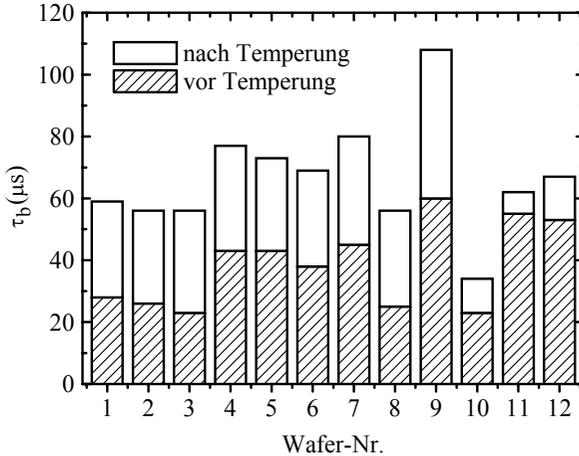


Bild 8.15: Nach LID gemessene Volumenlebensdauern von bei 850°C P-gegeterten Solar-Si-Wafern vor und nach Temperung bei 820°C für 8 s mit RPECVD SiN-Schichten auf der Oberfläche. Wafer 1 – 9: Baysix® CZ Si; Wafer 10 und 11: CZ Si der Firma PV Silicon; Wafer 12: Baysix® mc Si.

ern sowohl durch P-Gettern als auch durch Temperung mit RPECVD SiN stark angestiegen sind. Beide Prozesse zusammen haben die nach LID gemessene Volumenlebensdauer um insgesamt 387 % (!) von 15 μs auf 73 μs erhöht. Aus den Meßwerten wurde das in Bild 8.17 dargestellte Verhältnis η_{LID} der Konzentration lichtinduzierter Rekombinationszentren im Ausgangsmaterial zu der im gegeterten bzw. im gegeterten und anschließend getemperten Wafer ermittelt. Analog dazu zeigt Bild 8.18 das Verhältnis η_F der Konzentration nicht lichtinduzierter Rekombinationszentren, welches gemäß

$$(8.5) \quad \eta_F = \frac{\frac{1}{\tau_b} - \frac{1}{\tau_{res.b}}}{\frac{1}{\tilde{\tau}_b} - \frac{1}{\tau_{res.b}}} \quad (\text{siehe Herleitung von Gl. (12.14) auf Seite 214})$$

aus der vor dem Gettern und vor LID gemessenen Volumenlebensdauer τ_b und der nach dem Gettern bzw. nach dem Gettern und Tempern vor LID gemessenen Volumenlebensdauer $\tilde{\tau}_b$ berechnet wurde. $\tau_{res.b}$ (engl. residual: restliche) steht für die Lebensdauer aufgrund von Rekombination über nicht getterbare Störstellen, Auger- und strahlender Rekombination. Sie kann nicht gemessen werden und wurde als unendlich angenommen. Deswegen sind die in Bild 8.18 dargestellten Werte

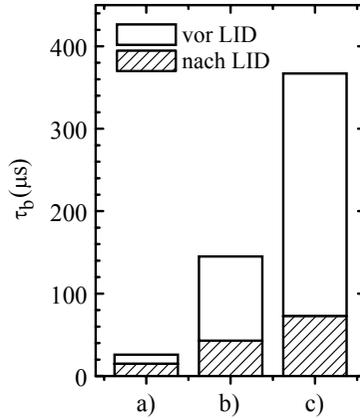


Bild 8.16: Gemessene Volumenlebensdauern von drei benachbarten CZ Si-Wafern vor und nach LID: a) Ausgangsmaterial, b) bei 850°C für 40 min P-gegetert und c) bei 850°C für 40 min P-gegetert und anschließend bei 820°C für 8 s mit RPECVD SiN getempert.

von η_F die Untergrenze für die tatsächliche Änderung der Konzentration nicht-lichtinduzierter Rekombinationszentren. Ferner wurde in Gl. (8.5) implizit die Annahme gemacht, daß nur ein einziger Defekt die Volumenlebensdauer begrenzt. Den Bildern 8.17 und 8.18 kann man entnehmen, daß die Konzentration der lichtinduzierten Rekombinationszentren durch Gettern um einen Faktor von 1,7 und durch Gettern plus Tempern mit RPECVD SiN um einen Faktor von 2,6 reduziert wurde. Die Reduktion der Konzentration nicht-lichtinduzierter Rekombinationszentren war mit Faktoren von 5,6 und 14,1 mehr als drei- bzw. fünfmal so groß.

Vom physikalischen Standpunkt aus betrachtet hat das Tempern mit SiN den Nachteil, daß nicht eindeutig geklärt werden kann, ob die Ursache für die Verbesserung der Volumenlebensdauer eine Wasserstoffpassivierung oder eine dauerhafte Dissoziation von Rekombinationszentren durch Temperung ist. Für die Wasserstoffpassivierung spricht die im vorangegangenen Kapitel (siehe Seite 148) gemessene sehr effiziente Passivierung von Korngrenzen in mc Si und die sehr große Diffusionslänge atomaren Wasserstoffs von 219 μm bei einer Temperdauer von 8 s bei 820°C (berechnet aus dem in [8.32] angegebenen Diffusionskoeffizienten). Zur eindeutigen Klärung dieser Frage sind weitere Untersuchungen nötig, z. B. eine Wasserstoffpassivierung aus der Gasphase, die Temperung unbeschichteter Wafer in hochreinen Öfen oder die Verwendung von nicht wasserstoffhaltigen Schutzschichten während der Temperung.

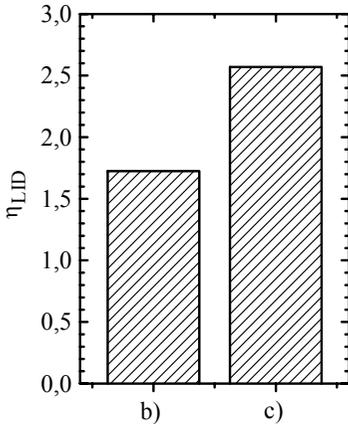


Bild 8.17: Aus den in Bild 8.16 dargestellten Volumenlebensdauern berechnetes Verhältnis der Konzentration lichtinduzierter Rekombinationszentren im Ausgangsmaterial zu der b) nach P-Gettern und c) nach P-Gettern und Tempern mit RPECVD SiN (die Beschriftung der x-Achse ist die gleiche wie in Bild 8.16).

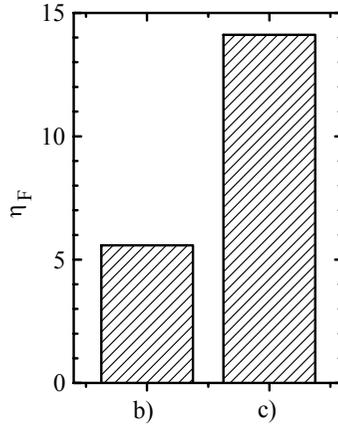


Bild 8.18: Aus den in Bild 8.16 dargestellten Volumenlebensdauern berechneter unterer Grenzwert für das Verhältnis der Konzentration nicht-lichtinduzierter Rekombinationszentren im Ausgangsmaterial zu der b) nach P-Gettern und c) nach P-Gettern und Tempern mit RPECVD SiN (die Beschriftung der x-Achse ist die gleiche wie in Bild 8.16).

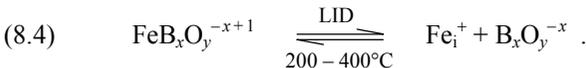
8.5 Zusammenfassung

In einer umfassenden experimentellen Studie wurden die optimalen Prozessparameter für das externe extrinsische Segregationsgettern mit Aluminium und Phosphor und das Tempern mit RPECVD SiN auf der Oberfläche bestimmt. Dadurch konnte die Überschubladungsträgerlebensdauer im Volumen von mc und CZ Solar-Si sehr stark verbessert werden. Und zwar stieg die stabile, nach lichtinduzierter Degradation gemessene Volumenlebensdauer durch Al-Gettern um bis zu 49 %, durch P-Gettern um bis zu 181 % und durch P-Gettern und anschließender Temperung mit RPECVD SiN um bis zu 387 % an!

Aus Messungen der Volumenlebensdauer von Al-gegetteten Wafern in Abhängigkeit von der Temperatur beim Gettern ergaben sich Hinweise, daß in dem untersuchten mc Si die Fremdatomspezies Fe und Ni enthalten sind. Wegen der großen Empfindlichkeit von Volumenlebensdauern für geringste Fremdatomkonzentrationen können mit dieser Methode auch dann noch Rückschlüsse auf Fremdatomspezies gezogen werden, wenn deren Konzentration weit unter der Nachweis-

grenze von konventionellen Verfahren wie SIMS und DLTS liegt. Ein Nachteil der Methode ist allerdings, daß das Ergebnis mehrdeutig sein kann. Fe und Ni wurden außerdem direkt mit SIMS nachgewiesen, nachdem sie durch P-Gettern in einer dünnen oberflächennahen Schicht angereichert worden waren.

In der vorliegenden Arbeit wurden erstmals lichtinduzierte Rekombinationszentren in mc Si nachgewiesen, deren Verhalten unter Beleuchtung und bei Temperung exakt mit dem der lichtinduzierten Rekombinationszentren in Bor-dotiertem sauerstoffreichen CZ Si übereinstimmt. Außerdem wurde erstmals beobachtet, daß die Konzentration dieser Defekte durch P- und Al-Gettern drastisch reduziert wird, was ein starker Beweis für die Beteiligung metallischer Fremdatome ist. Und zwar nahm die lichtinduzierte Degradation (LID) genau dann ab, wenn allem Anschein nach Fe effektiv gegettert wurde. Dieses Ergebnis führte zur Erweiterung des bisherigen Defektmodells von BO_5^- auf FeB_xO_y^- -Komplexe. Die Degradation der Volumenlebensdauer unter Beleuchtung und Wiederherstellung durch Temperung werden in dem vorgeschlagenen neuen Modell mit der Abspaltung und Anlagerung von interstitiellem Eisen an $\text{B}_x\text{O}_y^{-x}$ -Komplexe erklärt:



In diesem Zusammenhang ist es wichtig zu erwähnen, daß die Bildung von FeB-Paaren, die bekanntermaßen ebenfalls LID verursachen, ausgeschlossen werden konnte.

Für das vorgeschlagene Modell spricht außerdem, daß die in der Literatur veröffentlichten injektionsabhängigen Messungen von auf LID zurückzuführenden Volumenlebensdauern von Bor-dotiertem sauerstoffreichen CZ Si in der vorliegenden Arbeit mit der Shockley-Read-Hall-Lebensdauer von Fe_i simuliert werden konnten. Dabei wurde eine gute Übereinstimmung für hochohmiges CZ Si gefunden, während sich mit zunehmender Dotierkonzentration ein größerer Löchereinfangquerschnitt und/oder kleinerer Elektroneneinfangquerschnitt ergab. Dieses Ergebnis war allerdings unabhängig vom angenommenen Störniveau, so daß es nicht aus der Annahme von Fe_i als Rekombinationszentrum resultierte. Im Rahmen des vorgeschlagenen neuen Defektmodells konnten die Ergebnisse mit folgenden Annahmen völlig selbstkonsistent erklärt werden:

- a) Die Zahl der Bor-Atome in den lichtinduzierten Defekten steigt entgegen bisheriger Auffassung mit zunehmender Bor-Konzentration an.
- b) Die Bor-Atome in den Defekten sind genau wie die substitutionellen Bor-Atome

me im Kristallgitter negativ geladen.

- c) Die Fe_i -Atome entfernen sich aufgrund ihrer niedrigen Diffusivität bei Raumtemperatur nicht sehr weit von den $\text{B}_x\text{O}_y^{-x}$ -Komplexen.

Unter diesen Voraussetzungen steigt die negative Ladung in der Umgebung der Fe_i -Atome mit zunehmender Dotierkonzentration an. Daraus resultiert eine höhere Löcher- und eine niedrigere Elektroneneinfangrate.

In der vorliegenden Arbeit wurde außerdem erstmals gezeigt, daß die Konzentration der oben beschriebenen lichtinduzierten Rekombinationszentren durch eine kurze Temperung bei 820°C für 8 s mit wasserstoffhaltigen RPECVD SiN-Schichten auf der Oberfläche zusätzlich zum Gettern noch weiter reduziert werden kann. Es konnte allerdings nicht eindeutig geklärt werden, ob es sich dabei um eine Wasserstoffpassivierung oder um eine dauerhafte Dissoziation der Rekombinationszentren durch Temperung handelte. Für eine Wasserstoffpassivierung spricht die große Diffusionslänge von atomarem Wasserstoff und die gleichzeitig beobachtete effiziente Passivierung von Korngrenzen.

Alle in der vorliegenden Arbeit untersuchten Prozesse zur Verbesserung der Volumenlebensdauer sind sehr gut in bestehende industrielle Solarzellherstellungsverfahren integrierbar. Und zwar dienen die beim P-Gettern gebildeten n^+ -diffundierten Schichten gleichzeitig als Emitter der Solarzellen, die beim Al-Gettern entstehenden Al-Si-Eutektika dienen als Ohmsche Rückkontakte und die getemperten RPECVD SiN-Schichten sind hervorragend oberflächenpassivierende Antireflexschichten. Außerdem ist es beim Al-Gettern möglich, die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit an der Grenzfläche zwischen Solarzelle und Rückkontakt durch die Bildung eines wirksamen Al-Back-Surface-Fields zu reduzieren. Dazu sind bei typischen Al-Schichtdicken von etwa $5\ \mu\text{m}$ allerdings Temperaturen von über 900°C nötig, wodurch es infolge eines reduzierten Segregationskoeffizienten nicht zum Gettern, sondern im Gegenteil zur Verunreinigung des Solarzellvolumens mit Fremdatomen aus dem Al kommt. Um dies rückgängig zu machen und die schon zuvor im Si enthaltenen Fremdatome zu gettern, ist eine anschließende Temperung bei wesentlich niedrigerer Temperatur nötig.

8.6 Referenzen zu Kapitel 8

- 8.1 J. S. Kang and D. K. Schroder, *Gettering in silicon*, J. Appl. Phys. **65** (1989) 2974.
 8.2 W. Schröter, M. Seibt and D. Gilles in *Materials Science and Technology*, vol. 4:

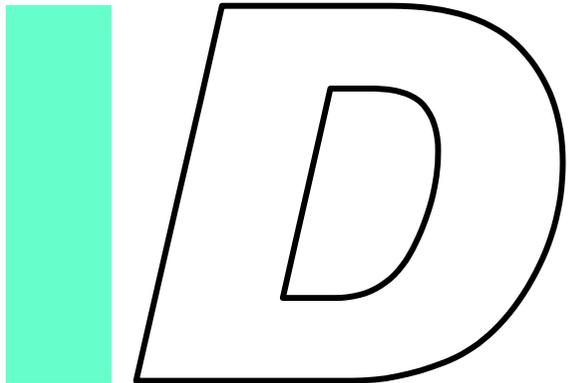
- Electronic Structure and Properties of Semiconductors*, editors: R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer, editor vol. 4: W. Schröter (VCH-Verlag, Weinheim 1991).
- 8.3 F. Gaiseanu and W. Schröter, *Contribution of diffusion interstitial injection to gettering of metallic impurities in silicon*, J. Electrochem. Soc. **143** (1996) 361.
- 8.4 A. A. Istratov, S. A. McHugo, H. Hieslmair and E. R. Weber, *Improvement of material parameters of silicon by gettering*, Proceedings of the 8th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cell Materials and Processes (Copper Mountain, Colorado 1998) 153.
- 8.5 H. Nagel, J. Schmidt, A. G. Aberle and R. Hezel, *Exceptionally high bulk minority-carrier lifetimes in block-cast multicrystalline silicon*, Proceedings of the 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference (Stephens, Bedford 1997) p. 762.
- 8.6 H. Nagel, A. Metz and R. Hezel, *Gettering of light-induced recombination centers in boron-doped block-cast multicrystalline silicon*, Proceedings of the 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference (2001) p. 1404.
- 8.7 S. W. Glunz, S. Rein and J. Knobloch, *Stable Czochralski silicon solar cells using gallium-doped base material*, Proceedings of the 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference (James & James, London 2000) p. 1070.
- 8.8 J. Schmidt and A. Cuevas, *Electronic properties of light-induced recombination centers in boron-doped Czochralski silicon*, J. Appl. Phys. **86** (1999) 3175.
- 8.9 S. W. Glunz, S. Rein, W. Warta, J. Knobloch and W. Wettling, *On the degradation of CZ-silicon solar cells*, Proceedings of the 2nd World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion (Stephens, Bedford 1998) 1343.
- 8.10 T. Saitoh, H. Hashigami, X. Wang, T. Abe, T. Igarashi, S. Glunz, S. Rein, W. Wettling, B. M. Damiani, A. Rohatgi, I. Yamasaki, T. Nunoi, H. Sawai, H. Ohtuka, T. Warabisako, J. Zhao, M. Green, J. Schmidt, A. Cuevas, A. Metz and R. Hezel, *Suppression of light-induced degradation of minority-carrier lifetimes in low-resistivity CZ silicon solar cells*, Proceedings of the 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference (James & James, London 2000) p. 1206.
- 8.11 S. K. Pang and A. Rohatgi, *A comparison of minority-carrier lifetime in as-grown and oxidized float-zone, magnetic Czochralski, and Czochralski silicon*, J. Electrochem. Soc. **137** (1990) 1977.
- 8.12 J. H. Reiss, R. R. King and K. W. Mitchell, *Characterization of diffusion length degradation in Czochralski silicon solar cells*, Appl. Phys. Lett. **68** (1996) 3302.
- 8.13 I. Tarasov, S. Ostapenko and S. Koveshnikov, *Light induced defect reactions in boron-doped silicon: Cu versus Fe*, Proceedings of the 8th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cell Materials and Processes (Copper Mountain, Colorado 1998) p. 207.

- 8.14 H. Nagel, A. Merkle, A. Metz and R. Hezel, *Permanent reduction of excess-carrier-induced recombination centers in solar grade Czochralski silicon by a short yet effective anneal*, Proceedings of the 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference (James & James, London 2000) p. 1197.
- 8.15 S. J. Pearton, J. W. Corbett and M. Stavola, *Hydrogen in Crystalline Semiconductors* (Springer-Verlag, New York 1992) p. 5.
- 8.16 Z. Chen, A. Rohatgi, R.O. Bell and J.P. Kalejs, *Defect passivation in multicrystalline-Si materials by plasma enhanced chemical vapor deposition of SiO₂/SiN coatings*, Appl. Phys. Lett. **65** (1994) 2078.
- 8.17 B. Lenkeit, S. Steckemetz, F. Artuso and R. Hezel, *Excellent thermal stability of remote plasma-enhanced chemical vapour deposited silicon nitride films for the rear of screen-printed bifacial silicon solar cells*, Solar Energy Materials and Solar Cells **65** (2001) 317.
- 8.18 W. Kern and P.A. Puotinen, *Cleaning solutions based on hydrogen peroxide for use in silicon semiconductor technology*, RCA Review (1970) 187.
- 8.19 T. Lauinger, J. Moschner, A. G. Aberle and R. Hezel, *Optimization and characterization of remote plasma-enhanced chemical vapor deposition silicon nitride for the passivation of p-type crystalline silicon surfaces*, J. Vac Sci. Technol. A **16** (1998) 530.
- 8.20 J. Schmidt and A.G. Aberle, *Accurate method for the determination of bulk minority-carrier lifetimes of mono- and multicrystalline silicon wafers*, J. Appl. Phys. **81** (1997) 6186.
- 8.21 J. Knobloch, S.W. Glunz, D. Biro, W. Warta, E. Schäffer, and W. Wettling, *Solar cells with efficiencies above 21% processed from Czochralski-grown silicon*, Proceedings of the 25th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (IEEE, New York 1996) 405.
- 8.22 V. Kveder, W. Schröter, A. Sattler and M. Seibt, *Simulation of Al and phosphorus diffusion gettering in Si*, Materials Science and Engineering B **71** (2000) 175.
- 8.23 D. Altenpohl, *Aluminium und Aluminiumlegierungen* (Springer Verlag, Berlin 1965) S. 536.
- 8.24 D. Walz, J. P. Joly, R. Falster and G. Kamarinos, *Characterization of nickel contamination in float zone and Czochralski silicon wafers by using electrolytic metal tracer or microwave photoconductivity decay measurement*, Jpn. J. Appl. Phys. **34** (1995) 4091.
- 8.25 J. L. Maurice, *Nickel disilicide precipitates at an asymmetric σ grain boundary in silicon*, physica status solidi (a) **138** (1993) 483.

- 8.26 H. Conzelmann, K. Graff and E. R. Weber, *Chromium and chromium-boron pairs in silicon*, Appl. Phys. A **30** (1983) 169.
- 8.27 P. T. Landsberg, *Recombination in Semiconductors* (Cambridge University Press, Cambridge 1991).
- 8.28 *Properties of Silicon* (Inspec, London 1988) p. 421.
- 8.29 A. Baghdadi, R. I. Scace and E. J. Walters, *Interlaboratory determination of the calibration factor for the measurement of the interstitial oxygen content of silicon by infrared absorption*, NIST Spec. Publ. **400-82** (1989).
- 8.30 A. Rohatgi, S. Narasimha, P. Doshi, A. Ebong and J. Moschner, *Rapid thermal processing and screen-printing for low-cost silicon solar cells*, NCPV Photovoltaics Program Review (1999) 354.
- 8.31 B. Lenkeit, *Elektronische und strukturelle Eigenschaften von Plasma-Siliziumnitrid zur Oberflächenpassivierung von siebgedruckten bifazialen Silizium-Solarzellen*, (Dissertation, Hannover 2002) S. 26.
- 8.32 N. M. Johnson and C. G. Van de Walle, *Isolated monoatomic hydrogen in silicon*, in *Hydrogen in Semiconductors II*, edited by N. H. Nickel (Academic Press, San Diego 1999) p. 13.



**Zusammen-
fassung**



9

Zusammenfassung

Blockgegossenes multikristallines (mc) Si deckt zur Zeit etwa die Hälfte des weltweiten Siliziumbedarfs für die terrestrische Energie-Photovoltaik ab. Es ist um ca. 1/3 preiswerter als das ebenfalls weit verbreitete einkristalline Czochralski (CZ) Si, besitzt aber zwei charakteristische Nachteile:

- a) Es besteht aus zahlreichen zufällig orientierten Kristalliten, so daß es durch anisotrope Ätzlösungen nicht gleichmäßig texturiert wird. Deswegen ist die Lichtreflexion wesentlich größer als die von anisotrop texturiertem (100)-orientierten einkristallinen Si.
- b) Es enthält eine hohe Konzentration von Kristallgitterfehlern. Daraus resultiert eine erhöhte Rekombinationsrate photogenerierter Elektron-Loch-Paare im Halbleitervolumen.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit bestand darin, die Verluste in mc Si-Solarzellen detailliert zu untersuchen und Möglichkeiten zur Verbesserung der entsprechenden optischen und elektrischen Eigenschaften aufzuzeigen. Im folgenden werden die wichtigsten wissenschaftlichen und technologischen Ergebnisse zusammengefaßt. Ausführlichere Zusammenfassungen findet man am Ende der jeweiligen Kapitel.

Optische Eigenschaften

Texturen

Am weitesten verbreitet ist die Texturierung von Si-Solarzellen mit zufälligen Pyramiden, weil sie durch anisotrope Ätzlösungen wie KOH-Lauge sehr einfach hergestellt werden können. Dennoch gab es bislang keine systematische Untersuchung der für mc Si-Solarzellen wichtigen über alle Kristallrichtungen gemittelten

Reflexion von zufälligen Pyramiden. Deswegen wurde in der vorliegenden Arbeit eine Ray-Tracing-Software erstellt, mit der dieser Wert in einer zweidimensionalen Näherung numerisch berechnet werden konnte. Es ergab sich eine im Wellenlängenbereich zwischen 400 und 1000 nm gemittelte Reflexion von 24 %. Dieser Wert liegt genau in der Mitte zwischen dem von planarem Si (35 %) und dem von mit zufälligen Pyramiden texturiertem (100)-orientierten einkristallinen Si (13 %).

Im Gegensatz zu zufälligen Pyramiden sind die als poröses (por) Si bezeichneten, mit sauren Ätzlösungen hergestellten Texturen weitgehend kristallorientierungsunabhängig. Die Mikrostruktur und Reflexion von fast allen derzeit bekannten por Si-Texturen wurden in der vorliegenden Arbeit experimentell verglichen. Eine sehr niedrige, im Wellenlängenbereich zwischen 400 und 1000 nm gemittelte Reflexion von 8,8 % besitzt elektrochemisch hergestelltes por Si. Bei dieser Textur sind jedoch die relativ hohen Kosten wegen der erforderlichen elektrischen Kontaktierung der Wafer von Nachteil. Das wird bei stromlos hergestelltem por Si vermieden, allerdings ist deren Reflexion viel größer, sogar größer ist als die von zufälligen Pyramiden. In der Literatur wird oft vorgeschlagen, den Wirkungsgrad durch Ausnutzung der Photolumineszenz von por Si zu steigern. Abschätzungen in der vorliegenden Arbeit ergaben jedoch, daß die mögliche Wirkungsgradsteigerung höchstens 0,6 % absolut beträgt. In der Praxis ist sie wegen der sehr niedrigen Photolumineszenzausbeute derzeit vernachlässigbar klein.

Völlig unabhängig von der Kristallorientierung sind gesägte V-Gräben. Die endliche Größe der Diamantkörner in den Sägeblättern verursacht jedoch einen unvermeidbaren Radius im Tal der Gräben, was zu einer relativ komplizierten Abhängigkeit der Reflexion vom Radius/Tiefe-Verhältnis und vom Öffnungswinkel der Gräben führt. Mit der in der vorliegenden Arbeit erstellten Ray-Tracing-Software wurde erstmals die Reflexion von gesägten V-Gräben systematisch als Funktion dieser Parameter berechnet. Es konnte gezeigt werden, daß es bei festem Radius/Tiefe-Verhältnis einen günstigsten Öffnungswinkel gibt. Dieses Ergebnis ist in der Praxis sehr wichtig für die Herstellung optimal profilierter Sägeblätter. Technologisch läßt sich derzeit eine im Wellenlängenbereich zwischen 400 und 1000 nm gemittelte Reflexion von unter 7 % erzielen, so daß gesägte V-Gräben hervorragend für hocheffiziente multi- und monokristalline Si-Solarzellen geeignet sind.

Optimale Antireflexschichten für planare Si-Solarzellen

Wegen der bei der Texturierung von mc Si auftretenden Schwierigkeiten sind optimale Antireflexschichten (AR-Schichten) für planare mc Si-Solarzellen beson-

ders wichtig. Am ISFH wurden kürzlich mittels plasmaunterstützter chemischer Gasphasenabscheidung im Remote-Verfahren (RPECVD) hergestellte SiN-Schichten entwickelt, die die Oberfläche von kristallinem Si ausgezeichnet passivieren. Sie besitzen im sichtbaren Wellenlängenbereich Brechungsindizes über ca. 1,9, so daß sie in Kombination mit einem Material mit niedrigerem Brechungsindex wie z. B. porösem SiO₂ hervorragend für mehrlagige Antireflexbeschichtungen geeignet sind. In der vorliegenden Arbeit wurde erstmals das Potential von porösen SiO₂/RPECVD SiN-Mehrfachantireflexschichten zur Reduktion der optischen Verluste von Si-Solarzellen untersucht. Weil der Extinktionskoeffizient der RPECVD SiN-Schichten mit steigendem Brechungsindex stark zunimmt, war eine sorgfältige Optimierung der AR-Schichten nötig. Zu diesem Zweck wurde in der vorliegenden Arbeit eine Software erstellt, mit der die Transmission, Reflexion und Absorption von Schichtsystemen mit beliebiger Abfolge von kohärenten und inkohärenten Schichten berechnet werden konnte. Damit wurde zunächst die spektrale Abhängigkeit der Brechungsindizes und Extinktionskoeffizienten von RPECVD SiN, porösem SiO₂ und zahlreichen anderen für die Si-Photovoltaik wichtigen Materialien (MgF₂, TiO₂, ZnS, B270 Kronglas, Kalk-Natron-Glas, Ethylen-Vinyl-Acetat und einem in kommerziellen PV-Modulen verwendeten Gießharz) durch Anpassung an Transmissions- und Reflexionsmessungen bestimmt. Das ermöglichte einen umfassenden Vergleich der optischen Eigenschaften der vorgeschlagenen porösen SiO₂/RPECVD SiN-AR-Schichten mit derzeit gebräuchlichen Standard-AR-Schichten auf eingekapselten und nicht eingekapselten planaren Solarzellen.

Neuartiges Verfahren zur Herstellung von porösen SiO₂-AR-Schichten

Poröse SiO₂-Schichten sind sehr gut geeignet als Antireflexschichten auf Glasabdeckungen von Photovoltaik-Modulen und als zweite Antireflexschicht auf nicht eingekapselten Si-Solarzellen. Derzeit bekannte Beschichtungsverfahren konnten sich aber infolge von spezifischen Nachteilen, wie z. B. die nicht einfach zu kontrollierenden Brechungsindizes und Schichtdicken, bislang nicht auf großtechnischer Ebene durchsetzen. Aus diesem Grund wurde in der vorliegenden Arbeit ein innovatives, kostengünstiges und sehr flexibles Verfahren zur Herstellung von porösen SiO₂-Schichten entwickelt. Es basiert auf dem RPECVD-Prozeß, wobei die Anlagen- und Prozeßparameter so verändert wurden, daß die Schichten aufgrund kleiner Molekülbeweglichkeit und der dadurch auftretenden Selbstabschattungseffekte porös – statt wie bei obigen RPECVD SiN-Schichten massiv – aufwachsen. Auf diese Weise kann der effektive Brechungsindex zwischen 1,46 (für massives SiO₂) und einem sehr niedrigen Wert von 1,11 stufenlos variiert werden. Zur Demonstration der hervorragenden optischen Eigenschaften wurde eine Glasab-

deckung eines Photovoltaik-Moduls auf beiden Seiten doppellagig mit porösem RPECVD SiO₂ AR-beschichtet. Damit konnte eine hocheffiziente Si-Solarzelle nahezu ohne optische Verluste eingekapselt werden.

Bei der Untersuchung der Mikrostruktur der porösen RPECVD SiO₂-Schichten mit Rasterelektronenmikroskopie wurden in Abhängigkeit vom effektiven Brechungsindex charakteristische Mikrostrukturen gefunden, und zwar baumartige Strukturen für kleine Brechungsindizes und nebeneinanderliegende aufrecht und auf dem Kopf stehende Pyramiden für größere Brechungsindizes. Zur physikalischen Erklärung dieser Mikrostrukturen wurde in der vorliegenden Arbeit ein Schichtwachstumsmodell aufgestellt, das mit moleküldynamischen Computersimulationen eindeutig bestätigt werden konnte.

Elektrische Eigenschaften

Verallgemeinerte Datenauswertung zur Bestimmung der Ladungsträgerlebensdauer

Voraussetzung für die Verringerung der Rekombinationsverluste in mc Si-Solarzellen ist die präzise Messung der Überschlußladungsträgerlebensdauer. Kürzlich wurde eine sehr leistungsfähige Methode zur quasistatischen und quasitransienten Messung der Ladungsträgerlebensdauer eingeführt, die auf der gleichzeitigen Bestimmung der zeitabhängigen Absolutwerte der Photogenerationsrate und der Überschlußladungsträgerkonzentration in der Halbleiterprobe beruht. Daraus wurden bislang mit einer rein statischen oder rein transienten Näherung die effektiven Ladungsträgerlebensdauern τ_{eff} berechnet, wobei systematische Fehler auftraten, die vom tatsächlichen τ_{eff} und der Zeitkonstante τ_{Blitz} der verwendeten Blitzlampe abhingen. Deswegen waren quasistatische und quasitransiente Messungen auf die Bereiche $\tau_{\text{Blitz}} > 10 \tau_{\text{eff}}$ und $\tau_{\text{Blitz}} < 0,4 \tau_{\text{eff}}$ beschränkt. In der vorliegenden Arbeit wurde eine verallgemeinerte Auswertung vorgeschlagen, die jegliche Näherungen vermeidet und so zu einer substantiellen Erweiterung des Anwendungsbereichs quasistatischer und quasitransienter Messungen führt. Diese neue Auswertung ist mittlerweile zum internationalen Standard geworden.

Obwohl die vorgeschlagene verallgemeinerte Auswertung alle systematische Fehler bei der Berechnung von τ_{eff} aus den Meßdaten eliminiert, kann τ_{eff} vom zeitlichen Verlauf der Blitzlichtintensität abhängen. Der Grund ist, daß bei hohen Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeiten S die Überschlußladungsträgerkonzentrationsprofile im Wafer im statischen und transienten Fall unterschiedlich

sind. Bislang gab es keinen umfassenden Vergleich von statisch und transient gemessenen effektiven Lebensdauern ($\tau_{\text{eff.stat}}$ und $\tau_{\text{eff.trans}}$). Deswegen wurde in der vorliegenden Arbeit in einer theoretischen Studie der Einfluß von S , der Volumenlebensdauer τ_b , der Waferdicke und der Wellenlänge des Blitzlichtes auf $\tau_{\text{eff.stat}}$ und $\tau_{\text{eff.trans}}$ von kristallinen Si-Wafern berechnet. Dazu wurden bekannte, für den transienten Fall geltende analytische Gleichungen auf den statischen Fall erweitert. Es ergab sich, daß S in vielen praktischen Fällen so klein ist, daß τ_{eff} nahezu unabhängig vom zeitlichen Verlauf der Blitzlichtintensität ist, sofern die verallgemeinerte Datenauswertung verwendet wird. Liegt S oberhalb der berechneten Grenzen, dann wird die Differenz zwischen $\tau_{\text{eff.stat}}$ und $\tau_{\text{eff.trans}}$ im Fall von räumlich inhomogener Photogeneration sehr groß. Wenn außerdem τ_b klein ist, können S und τ_b einer Probe durch Messung von $\tau_{\text{eff.stat}}$ und $\tau_{\text{eff.trans}}$ gleichzeitig bestimmt werden.

Auswirkungen räumlich inhomogener Lebensdauerverteilungen

Die Materialqualität von mc Si ist von Natur aus räumlich sehr inhomogen. Um den Einfluß inhomogener Volumenlebensdauerverteilungen auf die Kennwerte von mc Si-Solarzellen quantitativ zu ermitteln, wurde folgendes Verfahren vorgestellt: a) Elektronische Passivierung der Waferoberflächen mit den am ISFH entwickelten RPECVD SiN-Schichten, b) orts aufgelöste Messung der Volumenlebensdauern und c) Berechnung der Kennwerte großflächiger Solarzellen aus einer Parallelschaltung von lokalen Solarzellen, deren Volumenlebensdauern gleich den gemessenen Lebensdauern sind. Das Verfahren ist einfach und flexibel und eignet sich deswegen ideal für schnelle Routineuntersuchungen in der Qualitätssicherung und Produktion.

Um die Auswirkungen schlechter Bereiche systematisch zu ermitteln, wurden die Kennwerte hypothetischer Solarzellen berechnet, die nur aus zwei Körnern mit sehr niedriger und sehr hoher Volumenlebensdauer bestanden. Es ergab sich, daß schon sehr kleine schlechte Bereiche den Füllfaktor, die Leerlaufspannung und somit den Wirkungsgrad äußerst stark reduzieren. An praktischen Beispielen wurde gezeigt, daß durch Gettern und Passivieren der Wirkungsgrad und die Materialausbeute von blockgegossenem mc Si mit schlechten Randbereichen wesentlich erhöht werden kann.

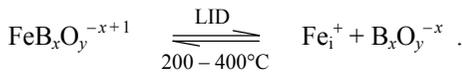
Gettern, Passivieren und Dissoziieren von Rekombinationszentren

In einer umfassenden experimentellen Studie wurden die optimalen Prozeßparameter für das externe extrinsische Segregationsgettern mit Aluminium und Phosphor und das Tempern mit RPECVD SiN auf der Oberfläche bestimmt. Dadurch konnte die Überschußladungsträgerlebensdauer im Volumen von mc und CZ Si

wesentlich verbessert werden. Und zwar stieg die stabile, nach lichtinduzierter Degradation gemessene Volumenlebensdauer durch Al-Gettern um bis zu 49 %, durch P-Gettern um bis zu 181 % und durch P-Gettern mit anschließender Temperung mit RPECVD SiN um bis zu 387 % an!

Aus Messungen der Volumenlebensdauer von Al-gegetternen Wafern in Abhängigkeit von der Temperatur beim Gettern ergaben sich Hinweise, daß Fe und Ni die Ladungsträgerrekombination im untersuchten mc Si dominieren. Diese Fremdatome konnten auch direkt mit SIMS nachgewiesen werden, nachdem sie durch P-Gettern in einer sehr dünnen oberflächennahen Schicht angereichert worden waren. Die Kenntnis der dominierenden Fremdatome kann zur Verbesserung des Si-Herstellungsprozesses beitragen.

Ein besonderer Schwerpunkt lag auch auf der Untersuchung lichtinduzierter Rekombinationszentren, die in großer Konzentration in Bor-dotiertem sauerstoffreichen CZ Si vorhanden sind und im Rahmen der vorliegenden Arbeit erstmals auch in mc Si nachgewiesen wurden. Außerdem wurde erstmals beobachtet, daß die Konzentration dieser Defekte durch P- und Al-Gettern drastisch reduziert wird, was als starker Beweis für die Beteiligung metallischer Fremdatome gilt. Alle Indizien deuten auf Fe, so daß das bisherige Defektmodell in der vorliegenden Arbeit von BO_5 - auf FeB_xO_y -Komplexe erweitert wurde. Und zwar wurden die lichtinduzierte Degradation (LID) der Volumenlebensdauer und die Wiederherstellung durch Temperung in dem neuen Modell mit der Abspaltung und Anlagerung von interstitiellem Eisen an $\text{B}_x\text{O}_y^{-x}$ -Komplexe erklärt:



FeB-Paare, die bekanntermaßen ebenfalls LID verursachen, konnten hingegen ausgeschlossen werden. Das vorgeschlagene Modell wird durch die Tatsache unterstützt, daß die in der Literatur veröffentlichten injektionsabhängigen Messungen von auf LID zurückzuführenden Volumenlebensdauern von Bor-dotiertem sauerstoffreichen CZ Si in der vorliegenden Arbeit mit der Shockley-Read-Hall-Lebensdauer von Fe_i simuliert werden konnten. Dabei wurde eine gute Übereinstimmung für hochohmiges CZ Si gefunden, während mit zunehmender Dotierkonzentration ein größerer Löchereinfangquerschnitt und/oder kleinerer Elektroneneinfangquerschnitt angenommen werden mußte. Dieses Ergebnis war unabhängig vom Störniveau, so daß es nicht aus der Annahme von Fe_i als Rekombinationszentrum resultierte. Im Rahmen des vorgeschlagenen neuen Defektmodells konnte dieses Ergebnis völlig selbstkonsistent erklärt werden, wenn man annimmt, daß – entgegen der

bisherigen Auffassung – die Zahl der Bor-Atome in den lichtinduzierten Defekten mit zunehmender Bor-Konzentration ansteigt.

In der vorliegenden Arbeit wurde außerdem erstmals gezeigt, daß die Konzentration der oben beschriebenen lichtinduzierten Rekombinationszentren durch eine kurze Temperung bei 820°C für 8 s mit wasserstoffhaltigen RPECVD SiN-Schichten auf der Oberfläche zusätzlich zum Gettern noch weiter reduziert wird. Es konnte allerdings nicht eindeutig geklärt werden, ob es sich dabei um eine Wasserstoffpassivierung oder um eine dauerhafte Dissoziation der Rekombinationszentren durch Temperung handelt. Für eine Wasserstoffpassivierung sprach u. a. die gleichzeitig beobachtete effiziente Passivierung von Korngrenzen. Zur eindeutigen Klärung dieser Frage sind weitere Untersuchungen nötig, z. B. die Wasserstoffpassivierung aus der Gasphase.

Gettereffizienz und Theorie des Segregationskoeffizienten

Ein Maß für die Wirksamkeit eines Getterprozesses ist die Gettereffizienz, die definiert ist als das Verhältnis der Fremdatomkonzentration im Si vor dem Gettern zur jeweiligen Konzentration nach dem Gettern. Sie ist proportional zum Segregationskoeffizienten, der die eigentliche Triebfeder des Segregationsgetterprozesses darstellt. Um ein vollständiges mikroskopisches Bild des Segregationsgetterns zu bekommen, wurde der Segregationskoeffizient mit Hilfe der statistischen Physik aus Materialeigenschaften abgeleitet. Die erhaltene Relation ermöglicht es prinzipiell, die Gettereffizienz eines Prozesses zu berechnen, jedoch sind für quantitative Aussagen bislang zu wenig Messungen der Materialeigenschaften, insbesondere der Bindungsenergien, veröffentlicht. Qualitativ konnte aber die gemessene Abhängigkeit der Volumenlebensdauer von der Temperatur beim Al-Gettern erklärt werden. Außerdem ergab sich als wichtige Konsequenz für die Solarzellenherstellung, daß für effizientes Al-Gettern und die gleichzeitige Bildung eines wirksamen Al-BSFs ein zweistufiges Temperaturprofil nötig ist.

Fazit

Mit den im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Ergebnissen können die optischen und elektrischen Eigenschaften von mc Si drastisch verbessert werden. Deswegen scheint es möglich zu sein, durch Verbesserung des Blockgießens und der Solarzellenherstellung in relativ naher Zukunft mit diesem sehr kostengünstigen Material Wirkungsgrade zu realisieren, die vergleichbar mit denen von CZ oder sogar FZ Si sind.

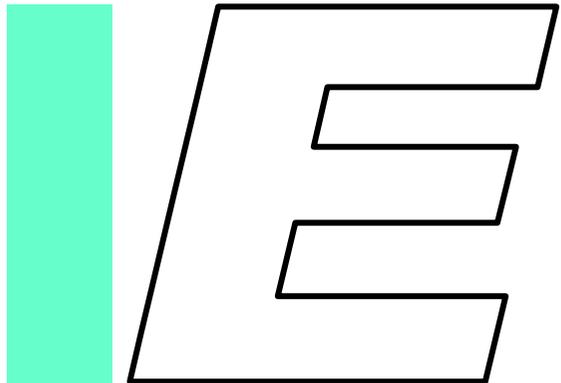
Anhang

*Parametrisierung und
ellipsometrische Vergleichs-
messung optischer Konstanten*

Al-Back-Surface-Field

Gettereffizienz

*Theorie des
Segregationskoeffizienten*



10

Parametrisierung und ellipsometrische Vergleichsmessung optischer Konstanten

10.1 Übersicht.....	195
10.2 Parametrisierung der optischen Konstanten	195
10.3 Spektralellipsometrische Vergleichsmessung.....	198
10.4 Referenzen zu Anhang 10	199

10.1 Übersicht

Im ersten Abschnitt dieses Anhangs werden die in Kapitel 4 gemessenen optischen Konstanten mit analytischen Funktionen parametrisiert, um sie dem Leser für eigene Optimierungen von Antireflexschichten und PV-Modulen verfügbar zu machen. Im zweiten Abschnitt werden einige durch Fit an Reflexions- und Transmissionsmessungen ermittelte optische Konstanten exemplarisch mit spektralellipsometrisch gemessenen verglichen. Die spektrale Ellipsometrie gilt heute als Standardmeßmethode für optische Konstanten und dient hier zur Überprüfung der in Kapitel 4 präsentierten Messungen.

10.2 Parametrisierung der optischen Konstanten

Die wellenlängenabhängigen Brechungsindizes $n(\lambda)$ und Extinktionskoeffi-

zienten $k(\lambda)$ von RPECVD SiN, MgF₂, TiO₂ und ZnS lassen sich im untersuchten Wellenlängenbereich zwischen 300 und 1150 nm gut durch die von Forouhi and Bloomer [10.1] vorgeschlagenen Dispersionsrelationen amorpher Materialien beschreiben:

$$(10.1) \quad n(\lambda) = D + \frac{B_0 X + C_0}{X^2 - BX + C} \quad ,$$

$$(10.2) \quad k(\lambda) = \frac{A(X - E)^2}{X^2 - BX + C}$$

mit

$$(10.3) \quad B_0 = \frac{A}{Q} \left(-\frac{B^2}{2} + EB - E^2 + C \right) \quad ,$$

$$(10.4) \quad C_0 = \frac{A}{Q} \left[(E^2 + C) \frac{B}{2} - 2EC \right] \quad ,$$

$$(10.5) \quad Q = \frac{1}{2} (4C - B^2)^{\frac{1}{2}} \quad ,$$

$$(10.6) \quad X = \frac{1239,85}{\lambda}$$

mit λ in nm. Daraus ergeben sich die in Tabelle 10.1 aufgeführten Parameter A bis E .

Die wellenlängenabhängigen Brechungsindizes des B270 Kronglases, Kalk-Natron-Glases, EVAs und Gießharzes sind nahezu identisch. Sie werden durch folgendes Polynom erster Ordnung wiedergegeben:

$$(10.7) \quad n(\lambda) = 1,56 - 5,75 \times 10^{-5} \lambda$$

mit λ in nm. Die Dispersionsrelationen der Extinktionskoeffizienten des B270 Kronglases, EVAs und Gießharzes lassen sich durch folgende Gaußfunktion beschreiben:

$$(10.8) \quad k(\lambda) = \frac{A}{W\sqrt{\pi/2}} \exp\left(-2 \frac{(\lambda - \lambda_z)^2}{W^2}\right)$$

Tab. 10.1: Parameter der Dispersionsrelationen (10.1) und (10.2) zur Beschreibung der wellenlängenabhängigen Brechungsindizes und Extinktionskoeffizienten von fünf verschiedenen RPECVD SiN-Schichten, MgF₂, TiO₂ und ZnS. Der exakte Wellenlängenbereich, für den die Werte gültig sind, ergibt sich aus den Bildern 4.2 und 4.3.

	A	B	C	D	E
RPECVD SiN Nr. 1	9,955 × 10 ⁻²	11,30	37,92	1,649	1,295
RPECVD SiN Nr. 2	7,995 × 10 ⁻²	9,655	25,12	1,743	1,112
RPECVD SiN Nr. 3	2,082 × 10 ⁻¹	8,001	18,76	1,766	1,334
RPECVD SiN Nr. 4	4,039 × 10 ⁻¹	7,460	17,20	1,618	1,206
RPECVD SiN Nr. 5	4,595 × 10 ⁻¹	6,894	14,54	1,728	1,168
MgF ₂	1,461 × 10 ⁻⁹	8,317	17,31	1,273	-1203
TiO ₂	7,059 × 10 ⁻²	8,883	19,90	1,944	2,239
ZnS	8,395 × 10 ⁻²	8,661	19,32	2,119	2,162

Tab. 10.2: Parameter der Gl. (10.8) zur Beschreibung der wellenlängenabhängigen Extinktionskoeffizienten von B270 Kronglas, EVA und dem untersuchten Gießharz. Der exakte Wellenlängenbereich, für den die Werte gültig sind, ergibt sich aus den Bildern 4.2 und 4.3.

	λ _Z	W	A
B270 Glas	249,1	56,70	6,07 × 10 ⁻³
EVA	277,1	77,11	1,195 × 10 ⁻¹
Gießharz	296,8	43,41	1,378

mit λ in nm. Die Werte der Parameter λ_Z, W und A sind in Tabelle 10.2 aufgeführt. k(λ) des Kalk-Natron-Glases läßt sich durch die Summe von zwei Gaußfunktionen beschreiben

$$(10.9) \quad k(\lambda) = \frac{1,36 \times 10^{-3}}{53,37\sqrt{\pi}/2} \exp\left(-2 \frac{(\lambda - 285,5)^2}{2848}\right) + \frac{2,03 \times 10^{-3}}{507,1\sqrt{\pi}/2} \exp\left(-2 \frac{(\lambda - 1106)^2}{2,572 \times 10^5}\right)$$

mit λ in nm. Es soll noch erwähnt werden, daß die Dispersionsrelationen (10.1) und (10.2) nicht zur Parametrisierung der optischen Konstanten der untersuchten Gläser und Einkapselmaterialien geeignet sind. Der Grund ist, daß deren optische Konstanten sehr stark von geringen Verunreinigungs-konzentrationen wie z. B.

Fe_2O_3 im Fall des Kalk-Natron-Glases abhängen und nicht so sehr von der fundamentalen Band-Band-Absorption amorpher Halbleiter und Dielektrika.

10.3 Spektralellipsometrische Vergleichsmessung

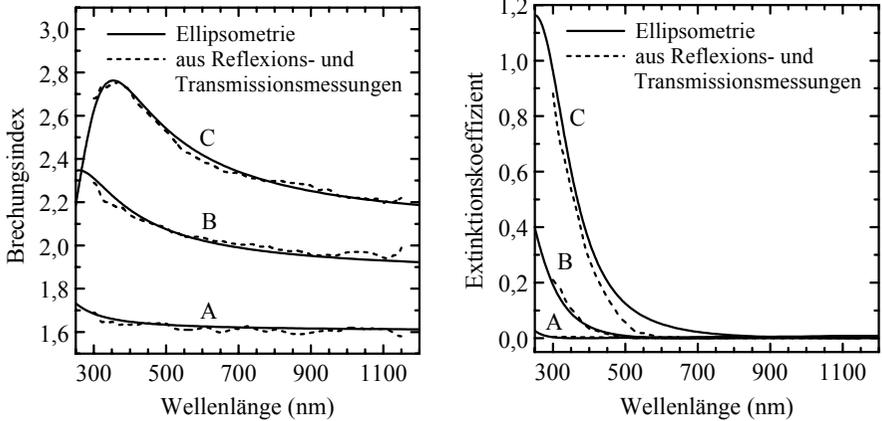
Experiment

Die optischen Konstanten von zwei RPECVD $\text{a-SiN}_x\text{:H}$ -Schichten und einer RPECVD $\text{a-SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$ -Schicht wurden als Funktion der Wellenlänge durch Fits an Reflexions- und Transmissionsmessungen ermittelt, siehe Beschreibung des Verfahrens in Kapitel 4. Zum Vergleich wurden die Werte ebenfalls mit einem Spektralellipsometer der Firma Woollam Inc. bestimmt.¹ Dabei wurden die gemessenen Ausfallazimute und Phasenwinkel mit der ellipsometereigenen Software WVASE32™ an die Dispersionsrelationen von Forouhi und Bloomer [Gln. (10.1) und (10.2)] angefitet.

Ergebnisse und Diskussion

Die Bilder 10.1 links und rechts zeigen die mit Reflexions- und Transmissionsmessungen und mit spektraler Ellipsometrie bestimmten wellenlängenabhängigen Brechungsindizes und Extinktionskoeffizienten der verschiedenen RPECVD (Oxy-)SiN-Schichten. Die mit den unterschiedlichen Methoden gemessenen $n(\lambda)$ - und $k(\lambda)$ -Werte aller drei Schichten stimmen gut überein. Für die am stärksten absorbierende Schicht C findet man im Bereich kleiner Extinktionskoeffizienten eine geringe Abweichung. Der Grund ist, daß das bei den spektralellipsometrischen Messungen verwendete Modell von Forouhi und Bloomer den Verlauf von $k(\lambda)$ sehr stark festlegt. Demgegenüber erlaubt der bei der Auswertung der Reflexions- und Transmissionsmessungen durchgeführte punktweise Fit (d. h. für jede Wellenlänge einzeln ohne die Verwendung eines Dispersionsmodells) die Bestimmung beliebiger $n(\lambda)$ - und $k(\lambda)$ -Verläufe. Prinzipiell ist ein punktweiser Fit auch bei ellipsometrischen Messungen möglich. Allerdings zeigte sich, daß die Konvergenz bei den hier untersuchten Schichten zu schlecht war, um vertrauenswürdige Ergebnisse zu liefern. Deswegen ist die Methode des Fits an Reflexions- und Transmissionsmessungen zur Bestimmung beliebiger oder vorher unbekannter $n(\lambda)$ - und $k(\lambda)$ -Verläufe semitransparenter Materialien besser geeignet.

¹ Diese Messungen wurden in der Abteilung für Halbleiterphysik des Instituts für Physik und Geowissenschaften der Universität Leipzig mit freundlicher Unterstützung von Dr. habil. B. Rheinländer und Dr. M. Schubert durchgeführt.



Bilder 10.1: Durch Fits an Reflexions- und Transmissionsmessungen bestimmte Brechungsindizes (links) und Extinktionskoeffizienten (rechts) von drei verschiedenen RPECVD Schichten verglichen mit ellipsometrisch gemessenen Werten. Die Schicht A besteht aus $a\text{-SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$, die Schichten B und C aus $a\text{-SiN}_x\text{:H}$.

10.4 Referenzen zu Anhang 10

- 10.1 A. R. Forouhi and I. Bloomer, *Optical dispersion relations for amorphous semiconductors and amorphous dielectrics*, Physical Review B **34** (1986) 7018.

11

Al-Back-Surface-Field

11.1 Übersicht.....	201
11.2 Al-Si-Legierungsbildung	202
11.3 Simulation von Si-Solarzellen mit Al-BSF	205
11.4 Zusammenfassung	208
11.5 Referenzen zu Kapitel 11	208

11.1 Übersicht

Beim Tempern eines Si-Wafers mit einer Al-Schicht (z. B. während des Al-Getterns) bildet sich bei einer Temperatur über 577°C eine Al-Si-Schmelze, aus der beim anschließenden Abkühlvorgang eine epitaktische Al-dotierte Si-Schicht rekristallisiert. Weil Al in Si ein flaches Akzeptorniveau besitzt, entsteht ein sogenanntes Back-Surface-Field (BSF, engl.: [elektrisches] Feld auf der Rückseite), welches unter bestimmten Bedingungen die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit (ORG) reduziert und somit den Wirkungsgrad von Si-Solarzellen erhöht. Bisher wurden zahlreiche experimentelle Untersuchungen von unter mehr oder weniger speziellen Bedingungen hergestellten Al-BSFs veröffentlicht [11.1, 11.2, 11.3, 11.4, 11.5, 11.6]. Ferner wurde in [11.1, 11.2, 11.3] die ORG von Al-BSFs unter der Annahme einer räumlich homogenen Dotierung berechnet. Tatsächlich aber sind die p^+ -Dotierprofile wegen der temperaturabhängigen Löslich-

keit und der Diffusion von Al in Si räumlich stark inhomogen. Deswegen wurden in der vorliegenden Arbeit realistische p^+ -Dotierprofile mit Hilfe des Al-Si-Phasendiagramms berechnet und damit die Kennwerte von Si-Solarzellen simuliert.

11.2 Al-Si-Legierungsbildung

Die Al-Si-Legierungsbildung ergibt sich aus dem Gleichgewichts-Zustandsdiagramm der Al-Si-Legierungen, kurz Al-Si-Phasendiagramm (Bilder 11.1 und 11.2). Sie ist schematisch in den Bildern 11.3 a) bis d) dargestellt. Bild 11.1 kann man entnehmen, daß bei 577°C ein Al-Si-Eutektikum mit den Stoffmengengehalten 12,2 Atomprozent (At%) Si und 87,8 At% Al entsteht. Über 577°C bildet sich eine Al-Si-Schmelze mit temperaturabhängiger Konzentration der Komponenten. In der Regel ist die Al-Schicht sehr viel dünner als der Si-Wafer, so daß sich das Al vollständig in der Schmelze löst (Bild 11.3 b). Vom Si löst sich hingegen nur so viel, wie von der Schmelze-(Si)-Liquiduslinie (Bild 11.1) bei der jeweiligen Temperatur vorgegeben ist. Während der anschließenden Abkühlphase bewegt sich der Schmelz-Zustandspunkt auf der Schmelze-(Si)-Liquiduslinie nach unten. Dabei verarmt die Schmelze an Si, das epitaktisch auf dem Si-Wafer rekristallisiert. Die epitaktische Schicht ist bis zur Löslichkeitsgrenze mit Al gesättigt. Weil die Löslichkeit temperaturabhängig ist (Bild 11.2), entsteht ein charakteristisches Al-Konzentrationsprofil, das nur von der Dicke der Al-Schicht vor dem Tempern und der Maximaltemperatur des Prozesses abhängt. Sobald die Temperatur während der

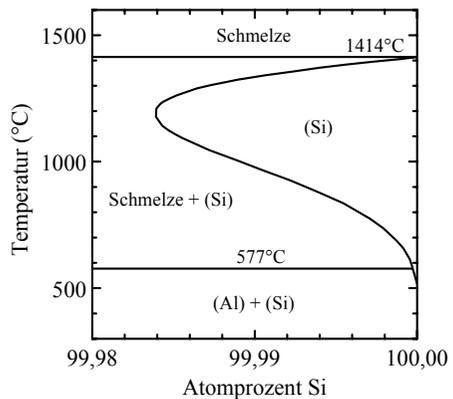
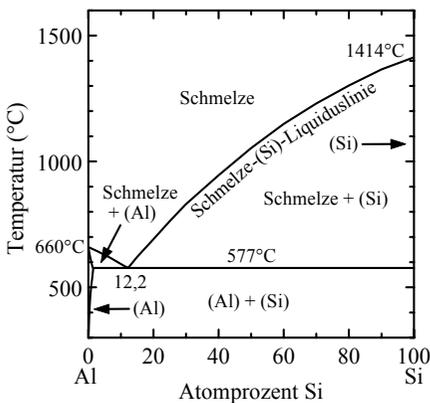
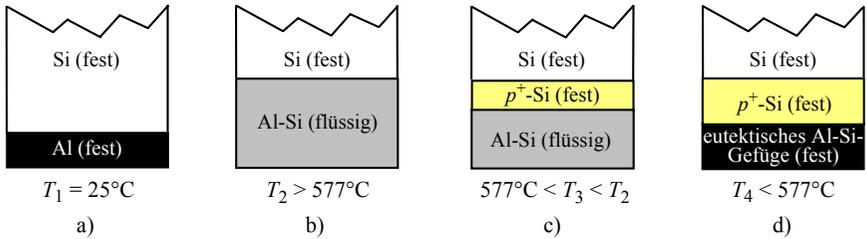


Bild 11.1: Al-Si-Phasendiagramm [11.7].

Bild 11.2: Ausschnitt aus dem Al-Si-Phasendiagramm, der die Löslichkeit von Al in Si zeigt.



Bilder 11.3: Schematische Darstellung der Entstehung eines Al-BSFs: a) Al-beschichteter Si-Wafer, b) Bildung einer Al-Si-Schmelze bei Temperaturen über 577°C , c) epitaktisches Wachstum einer mit Al-Atomen p^+ -dotierten Si-Schicht während der Abkühlphase, d) Erstarrung der Restschmelze bei 577°C zum eutektischen Al-Si-Gefüge.

Abkühlphase unter 577°C sinkt, zerfällt die Restschmelze ohne weiteres epitaktisches Wachstum in ein eutektisches Al-Si-Gefüge (Bild 11.3 d). Bild 11.4 zeigt die Transmissionselektronenmikroskopaufnahme eines solchen Gefüges, das durch Temperung einer hochreinen (99,999 Massenprozent) Al-Schicht auf einem FZ Si-Wafer bei 850°C entstanden ist. Aus der Abbildung kann man entnehmen, daß es aus einer feinkörnigen Mischung aus Al- und Si-Kristallen besteht.

Quantitativ ergibt sich das Al-Konzentrationsprofil aus der Schmelze-(Si)-Liquiduslinie (Bild 11.1) und der Löslichkeit von Al in Si (Bild 11.2). Die Schmelze-(Si)-Liquiduslinie gibt das Verhältnis der Konzentrationen $C_{\text{Si,AlSi}}$ und $C_{\text{Al,AlSi}}$ von Si- und Al-Atomen (Atome/ cm^3) in der Al-Si-Schmelze an:

$$(11.1) \quad L(T) = \frac{C_{\text{Si,AlSi}}}{C_{\text{Al,AlSi}}} .$$

Daraus folgt die Dicke $d_{\text{Si,schmelz}}$ des vom Si-Wafer aufgeschmolzenen Bereichs

$$(11.2) \quad d_{\text{Si,schmelz}}(T) = \frac{L(T) C_{\text{Al,Al}} d_{\text{Al}}}{[1 - L(T)] C_{\text{Si,Si}}} .$$

d_{Al} ist die Dicke der Al-Schicht, $C_{\text{Si,Si}}$ die Zahl der Si-Atome pro Volumen im Si-Wafer und $C_{\text{Al,Al}}$ die Zahl der Al-Atome pro Volumen in der Al-Schicht vor dem Tempern.

Für realistische Konzentrationsprofile muß außerdem die Diffusion von Al berücksichtigt werden. Betrachtet man Temperaturverläufe mit konstantem Plateau T_{max} und schnellen Aufheiz- und Abkühlrampen und nimmt man außerdem an, daß

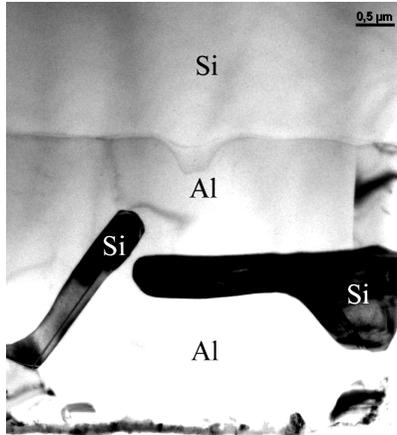


Bild 11.4: Transmissionselektronenmikroskopaufnahme eines eutektischen Al-Si-Gefüges auf einem einkristallinen Si-Wafer. In der Abbildung sind die mit energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX) bestimmten Hauptbestandteile der Phasen eingetragen. Die Schichtanordnung ist identisch mit der in der schematischen Darstellung 11.3 d). Die Messungen wurden in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. Mücklich am Forschungszentrum Rossendorf durchgeführt.

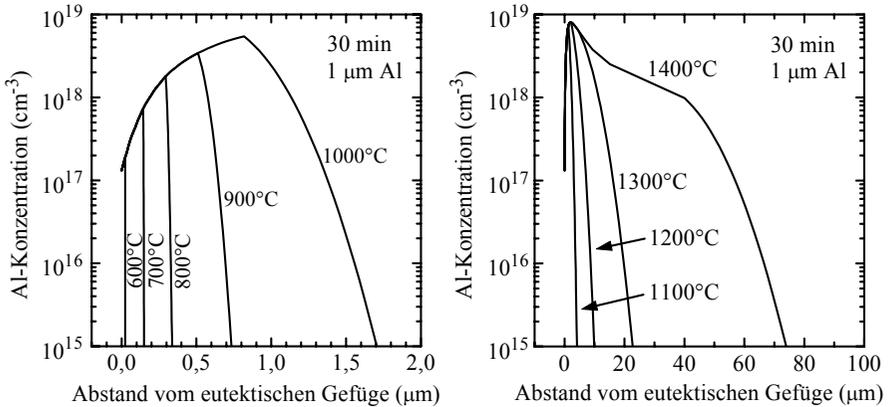
die Al-Si-Schmelze eine unendliche Diffusionsquelle für Al-Atome darstellt, so ergibt sich als Diffusionsprofil eine komplementäre Errorfunktion [11.8]:

$$(11.3) \quad C_{\text{Al,Si}}(\tilde{x}, t) = C_{0,\text{Al,Si}} \operatorname{erfc}\left(\frac{\tilde{x}}{2\sqrt{D_{\text{Al,Si}}t}}\right) .$$

\tilde{x} ist die senkrecht zu Waferoberfläche stehende und in Richtung Si-Wafer zeigende Ortskoordinate mit dem Ursprung bei $d_{\text{Si,schmelz}}(T_{\text{max}})$, $C_{0,\text{Al,Si}}$ ist die Löslichkeit und $D_{\text{Al,Si}}$ der Diffusionskoeffizient von Al in Si bei T_{max} . Der Diffusionskoeffizient hat den Wert [11.9]

$$(11.4) \quad D_{\text{Al,Si}} = 8 \exp\left(\frac{-3,47 \text{ eV}}{k_{\text{B}} T_{\text{max}}}\right) \text{ cm}^2/\text{s} .$$

Die Bilder 11.5 zeigen berechnete Al-Konzentrationsprofile nach 30-minütiger Temperung eines Si-Wafers mit einer $1 \mu\text{m}$ dicken Al-Schicht für verschiedene T_{max} . Aus den Abbildungen kann man entnehmen, daß die Profiltiefe und bis 1200°C auch die maximale Konzentration mit der Temperatur stark zunehmen. Für $T_{\text{max}} < 900^\circ\text{C}$ findet man einen nahezu senkrechten Abfall der Profile in Richtung



Bilder 11.5: Berechnete Al-Konzentrationsprofile in Si nach 30minütiger Temperung in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Dicke der Al-Schicht betrug $1\ \mu\text{m}$.

Si-Wafer. Der Grund ist die in diesem Temperaturbereich sehr kleine Diffusionskonstante des Al in Si. Um tiefere Konzentrationsprofile zu erhalten, sind deswegen größere Al-Schichtdicken nötig. Im folgenden Abschnitt wird gezeigt, daß tiefere Konzentrationsprofile in der Regel eine niedrigere ORG besitzen.

11.3 Simulation von Si-Solarzellen mit Al-BSF

Simulation

Die Kennwerte von Si-Solarzellen mit Al-BSF wurden unter Standardbedingungen (AM1,5G-Beleuchtung, 25°C) mit dem eindimensionalen Bauelementesimulationsprogramm PC-1D [11.10] berechnet. Die Al-BSFs wurden unter der Annahme, daß alle Al-Atome elektrisch aktiv sind, wie im vorangegangenen Abschnitt beschrieben aus dem Al-Si-Phasendiagramm und der Diffusionskonstanten von Al bestimmt. Als elektrischer Rückkontakt wurde das sehr gut leitfähige eutektische Al-Si-Gefüge mit einem ORG-Parameter $S_{0,\text{hinten}}$ von reinem Metall angenommen ($1 \times 10^7\ \text{cm/s}$, d. h. thermisches Limit). Um den maximal möglichen Einfluß der verschiedenen Dotierprofile auf die Kennwerte zu zeigen, wurden sonst ideale Simulationsparameter verwendet (siehe Tabelle 11.1): verschwindende Oberflächenrekombination an der Vorderseite, hohe Diffusionslänge in der Basis, optimierter Emitter, verschwindende Lichtreflexion an der Vorderseite.

Tab. 11.1: Bei der numerischen Simulation von Si-Solarzellen mit Al-BSF verwendete Parameter.

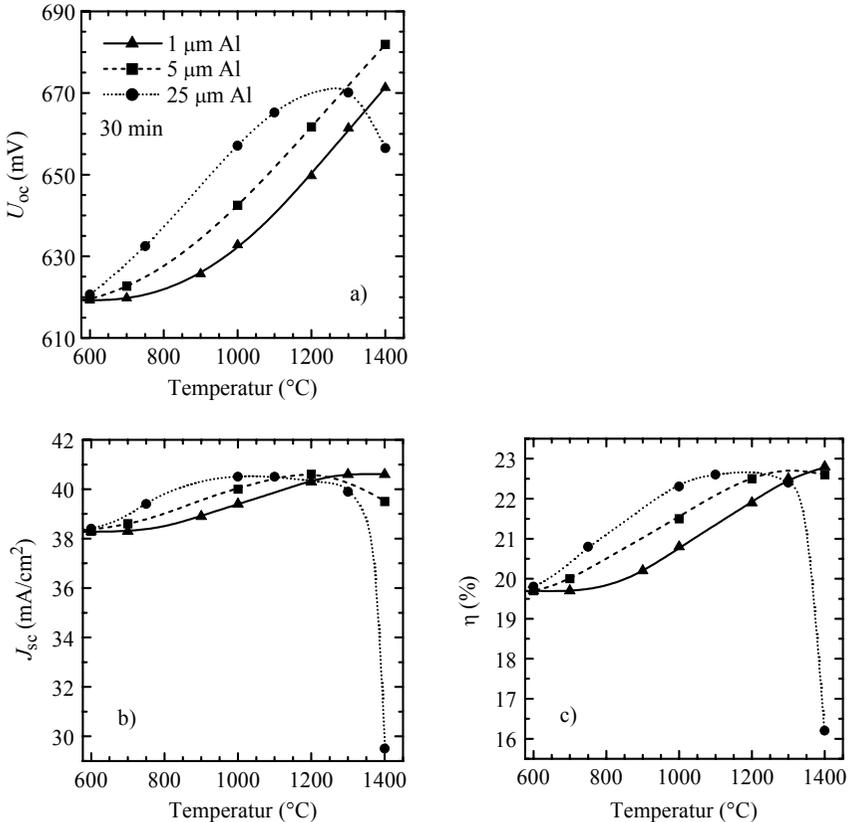
Parameter	Wert
Dicke der Solarzelle	350 μm
Temperatur	25°C
Diffusionslänge in der Basis	1000 μm
spezifischer Widerstand der Basis	1,5 Ωcm , p -dotiert
maximale Emittierdotierung	$7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, n -dotiert
Tiefe des Emitters	0,4 μm , erfc
⇒ Schichtwiderstand des Emitters	100 Ω/\square
$S_{0,\text{vorne}}$	0 cm/s
$S_{0,\text{hinten}}$	$1 \times 10^7 \text{ cm/s}$
Lichtreflexion an der Vorderseite	0

Ergebnisse und Diskussion

Die Bilder 11.6 a) bis c) zeigen die berechneten Kennwerte von Si-Solarzellen mit Al-BSF als Funktion der Temperatur während der Al-Si-Legierungsbildung für verschiedene Al-Schichtdicken. Es wurde eine Temperdauer von 30 min angenommen. Aus den Abbildungen kann man entnehmen, daß die Leerlaufspannung (U_{oc}), die Kurzschlußstromdichte (J_{sc}) und der Wirkungsgrad (η) mit der Temperatur und der Al-Schichtdicke ansteigen. Eine Ausnahme bildet die mit 25 μm sehr dicke Al-Schicht. Bei dieser Schichtdicke und sehr hohen Temperaturen über 1000°C bzw. 1200°C sinken U_{oc} , J_{sc} und η .

Einen großen Einfluß haben die Al-BSFs auf die Leerlaufspannung. Sie ist um bis zu 10 % von 619 mV auf 682 mV angestiegen, siehe Bild 11.6 a). Folglich sind hohe Leerlaufspannungen auch ohne dielektrische Rückseitenpassivierung möglich. Die Kurzschlußstromdichte hat um maximal 6 %, der Wirkungsgrad um mehr als 15 % relativ zugenommen, siehe Bilder 11.6 b) und c). Aus Bild 11.6 c) geht auch hervor, daß für hohe Wirkungsgradsteigerungen Prozeßtemperaturen von über 900°C nötig sind. In Kapitel 8 auf Seite 167 wurde beobachtet, daß bei solch hohen Temperaturen Fremdatome aus dem Al in das Si diffundieren, wo sie die Volumenlebensdauer drastisch reduzieren, selbst wenn das derzeit reinste kommerziell erhältliche Al verwendet wird. Um das zu vermeiden, wird auf Seite 172 eine zusätzliche Temperung bei wesentlich niedrigerer Temperatur vorgeschlagen.

Der physikalische Grund für den Anstieg der Kennwerte mit der Temperatur



Bilder 11.6: Berechnete Kennwerte von Si-Solarzellen mit Al-BSF als Funktion der Temperatur bei der Al-Si-Legierungsbildung für verschiedene Al-Schichtdicken. a) Leerlaufspannung (U_{oc}), b) Kurzschlußstromdichte (J_{sc}), c) Wirkungsgrad (η).

und der Al-Schichtdicke ist, daß tiefere Al-BSFs die in der Basis der Solarzelle photogenerierten Überschüßelektronen effektiver von der Grenzfläche zwischen Si und eutektischem Al-Si-Gefüge fernhalten. Weil die ORG an dieser Grenzfläche sehr groß ist, werden die Rekombinationsverluste dadurch verringert. Wenn das Al-BSF zu tief und/oder zu hoch dotiert ist (Al-Schichtdicke 25 μm , Temperatur > 1000°C), dann nehmen die Rekombinationsverluste im Al-BSF aufgrund von Auger-Rekombination sehr stark zu. Deswegen verschlechtern sich die Kennwerte. Beim sehr steilen Abfall bei 1400°C kommt noch hinzu, daß Al-Atome bis an die Vorderseite der Solarzelle diffundiert sind und dort den Emitter teilweise kompensieren.

11.4 Zusammenfassung

Ein durch Legierung gebildetes Al-BSF kann den Wirkungsgrad von Si-Solarzellen wesentlich erhöhen, wenn die Legierungstemperatur im Fall von typischen Al-Schichtdicken ($\approx 5 \mu\text{m}$) über 900°C liegt. In der Praxis muß bei solch hohen Temperaturen aber berücksichtigt werden, daß Fremdatome aus dem Al in das Si diffundieren und somit die Volumenlebensdauer reduzieren können. Das läßt sich durch eine anschließende Temperung bei niedrigerer Temperatur vermeiden (siehe auch Kapitel 8 auf Seite 172).

11.5 Referenzen zu Kapitel 11

- 11.1 P. Löfgren, *Surface and volume recombination in silicon solar cells* (Proefschrift Universiteit Utrecht, Utrecht 1995) p. 53.
- 11.2 P. Hahne, *Passivierung von Silicium Solarzellen* (Diplomarbeit, Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme, Freiburg im Breisgau 1994) S. 4.
- 11.3 J. Del Alamo, J. Eguren and A. Luque, *Operating limits of Al-alloyed high-low junctions for BSF solar cells*, *Solid State Electronics* **24** (1981) 415.
- 11.4 Z. T. Kuznicki, S. Sidibé and J. Morel, *Aluminium-BSF profile realized by diffusion, implantation and thermal annealing*, *Proceedings of the 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference* (Stephens, Bedford 1997) p. 164.
- 11.5 G. C. Cheek, R. P. Mertens, R. van Overstraeten and L. Frisson, *Thick-film metallization for solar cell applications*, *IEEE Trans. Electron Devices* **31** (1984) 602.
- 11.6 A. Rohatgi, S. Narasimha, A. U. Ebong and P. Doshi, *Understanding and implementation of rapid thermal technologies for high-efficiency silicon solar cells*, *IEEE Trans. Electron Devices* **46** (1999) 1970.
- 11.7 J. L. Murray and A. J. McAllister, *The Al-Si (aluminium-silicon) system*, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* **5** (1984) 74.
- 11.8 H. S. Carslaw and J. C. Jaeger, *Conduction of Heat in Solids*, 2nd edition (Oxford University Press, Oxford 1959).
- 11.9 C. S. Fuller and J. A. Ditzenberger, *J. Appl. Phys.* **27** (1956) 544.
- 11.10 P. A. Basore, *PC-1D version 3: Improved speed and convergence*, *Proceedings of the 22nd IEEE Photovoltaic Specialists Conference* (IEEE, New York 1991) p. 299.

12

Gettereffizienz

12.1 Übersicht.....	209
12.2 Gettereffizienz im stationären Gleichgewicht	210
12.3 Zeit- und temperaturabhängiges Fremdatomkonzentrationsprofil	215
12.4 Zusammenfassung	219
12.5 Referenzen zu Anhang 12	219

12.1 Übersicht

Die Gettereffizienz ist definiert als das Verhältnis der Fremdatomkonzentration im Si vor dem Gettern zu der nach dem Gettern. Somit ist sie ein Maß für die Wirksamkeit eines Getterprozesses. Sie wird im folgenden unter der Annahme von stationärem Gleichgewicht für den Fall des Segregationsgetterns einerseits aus den Volumenlebensdauern vor und nach dem Gettern und andererseits aus dem mit thermodynamischen Überlegungen in Anhang 13 hergeleiteten Segregationskoeffizienten (Definition siehe weiter unten in diesem Kapitel) berechnet. Damit wird die in Kapitel 8 gemessene Abhängigkeit der Volumenlebensdauer von der Temperatur beim Al-Gettern auf die Temperaturabhängigkeit des Segregationskoeffizienten zurückgeführt.

Im nicht-stationären Gleichgewicht gibt es für jede Fremdatomspezies bei einer bestimmten Getterdauer eine optimale Gettertemperatur, weil einerseits die Diffusivität mit der Temperatur ansteigt und andererseits der Segregationskoeffizient

abnimmt. Eine exakte Vorhersage der optimalen Gettertemperatur ist für die meisten Fremdatomspezies jedoch nicht möglich, weil es bislang nur sehr wenige quantitative Messungen des Segregationskoeffizienten gibt. Deswegen wird die optimale Gettertemperatur im zweiten Abschnitt dieses Anhangs anhand von sich im Si bildenden Fremdatomkonzentrationsprofilen abgeschätzt. Die erhaltenen Näherungswerte für die optimalen Gettertemperaturen werden in Kapitel 8 zur Identifizierung der lebensdauerbegrenzenden Fremdatomspezies herangezogen.

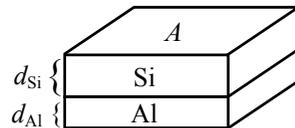
12.2 Gettereffizienz im stationären Gleichgewicht

Im stationären Gleichgewicht ist die Konzentration der Fremdatome im Si- und Al-Teilsystem¹ jeweils räumlich konstant. In diesem Fall ist die Gettereffizienz η_F für eine Fremdatomspezies definiert [12.1] als

$$(12.1) \quad \eta_F = \frac{C_{F,Si}}{\tilde{C}_{F,Si}} .$$

$C_{F,Si}$ ist die Konzentration der Fremdatomspezies im Si vor dem Gettern und $\tilde{C}_{F,Si}$ ist die nach dem Gettern. Nimmt man an, daß während des Getterns keine Atome abdampfen, dann ist die Zahl $N_{F,ges}$ der Fremdatome im Gesamtsystem vor und nach dem Gettern identisch:

$$(12.2) \quad \begin{aligned} N_{F,ges} &= [C_{F,Si} d_{Si} + C_{F,Al} d_{Al}] A \\ &= [\tilde{C}_{F,Si} \tilde{d}_{Si} + \tilde{C}_{F,Al} \tilde{d}_{Al}] A . \end{aligned}$$



A ist die Fläche, d_{Si} und d_{Al} sind die Dicken des Si-Wafers und der Al-Schicht (siehe obige Schemazeichnung) und $C_{F,Al}$ ist die Konzentration der Fremdatomspezies im Al vor dem Gettern. Die Symbole mit Schlange stehen für die Werte nach dem Gettern. Auflösen nach $\tilde{C}_{F,Si}$ und Einsetzen in Gl. (12.1) liefert

$$(12.3) \quad \eta_F = \left[\frac{d_{Si}}{\tilde{d}_{Si}} + \frac{C_{F,Al} d_{Al}}{C_{F,Si} \tilde{d}_{Si}} - \frac{\tilde{C}_{F,Al} \tilde{d}_{Al}}{C_{F,Si} \tilde{d}_{Si}} \right]^{-1} .$$

Unter der Annahme, daß die Probe nach dem Gettern sehr schnell abgekühlt wird, sind die Fremdatomkonzentrationen während des Getterns und nach dem Gettern gleich. Dann gilt für den als Verhältnis der Fremdatomkonzentrationen im Al und

¹ Ohne Beschränkung der Allgemeinheit wird angenommen, daß die Teilsysteme aus Si und Al bestehen. Selbstverständlich gilt die Theorie auch für andere Teilsysteme.

Si während des Getterns definierten Segregationskoeffizienten:

$$(12.4) \quad m(T) = \frac{\tilde{C}_{F,Al}}{\tilde{C}_{F,Si}} .$$

Einsetzen in Gl. (12.3) und erneute Verwendung von Gl. (12.1) ergibt

$$(12.5) \quad \eta_F = \left[\frac{d_{Si}}{\tilde{d}_{Si}} + \frac{C_{F,Al} d_{Al}}{C_{F,Si} \tilde{d}_{Si}} - \frac{m \tilde{d}_{Al}}{\eta_F \tilde{d}_{Si}} \right]^{-1} .$$

Auflösen nach η_F liefert

$$(12.6) \quad \eta_F = \frac{1 + m \frac{\tilde{d}_{Al}}{\tilde{d}_{Si}}}{\frac{d_{Si}}{\tilde{d}_{Si}} + \frac{C_{F,Al} d_{Al}}{C_{F,Si} \tilde{d}_{Si}}} .$$

Im Idealfall enthält das Al vor dem Gettern keine Fremdatome, d. h. $C_{F,Al}$ ist Null. Dann vereinfacht sich diese Gleichung zu

$$(12.7) \quad \eta_F = \left(1 + m \frac{\tilde{d}_{Al}}{\tilde{d}_{Si}} \right) \frac{\tilde{d}_{Si}}{d_{Si}} \approx m \frac{d_{Al}}{d_{Si}} .$$

Die Näherung gilt für große Segregationskoeffizienten und kleine Änderungen von d_{Al} während des Getterns. Aus dem Al-Si-Phasendiagramm Bild 11.1 auf Seite 202 geht hervor, daß sich d_{Al} bei Temperaturen bis 900°C um bis zu 35 % ändert. Im Vergleich zur Meßungenauigkeit von m ist dieser Fehler jedoch vernachlässigbar. Als wichtiges Ergebnis von Gl. (12.7) bleibt festzuhalten, daß die Gettereffizienz näherungsweise proportional zum Segregationskoeffizienten und zur Al-Schichtdicke und umgekehrt proportional zur Dicke des Si-Wafers ist.

Mit Gl. (12.7) kann geklärt werden, ob zwei aufeinanderfolgende Getterprozesse mit jeweils der einfachen Menge Al oder ein einziger Getterprozeß mit der doppelten Menge Al effizienter sind [12.2]. Im letzten Fall folgt sofort die doppelte Gettereffizienz im Vergleich zum Getterprozeß mit der einfachen Menge Al. Für zwei aufeinanderfolgende Prozesse gilt

$$(12.8) \quad \eta_{F,2\text{fach}} = \eta_{F,1\text{fach}}^2 , \quad \text{oder allgemein} \quad \eta_{F,n\text{fach}} = \eta_{F,1\text{fach}}^n .$$

Weil $\eta_{F,1\text{fach}}$ typischerweise eine Größenordnung von etwa 10^4 besitzt, sind zwei aufeinanderfolgende Getterprozesse um mehrere Größenordnungen effizienter als

ein einfacher Getterprozeß mit der doppelten Menge Al. Allerdings sind zwei aufeinanderfolgende Getterprozesse experimentell sehr viel aufwendiger, weil das Al nach dem ersten Prozeß vollständig entfernt werden muß und vor dem 2. Prozeß eine gründliche Reinigung des Wafers nötig ist.

In den meisten Fällen kann die Konzentration $C_{F,Al}$ der Fremdatome im Al vor dem Gettern nicht vernachlässigt werden. Für die experimentellen Untersuchungen in Kapitel 8 wurde das reinste (99,999 Massenprozent) kommerziell erhältliche Al verwendet. Es enthält laut Analysebericht des Lieferanten Goodfellow u. a. die in Tabelle 12.1 aufgeführten Fremdatomkonzentrationen. Dadurch wird gemäß Gl. (12.6) die Gettereffizienz reduziert, schlimmstenfalls sogar unter Eins. Dann diffundieren Fremdatome während des Getterns aus dem Al in das Si und reduzieren die Volumenlebensdauer. Wenn $C_{F,Al}$ und $m(T)$ bekannt sind, läßt sich mit Gl. (12.6) diejenige Fremdatomkonzentration $C_{F,Si,min}$ im Si berechnen, für die die Gettereffizienz genau Eins ist:

$$(12.9) \quad C_{F,Si,min} = \frac{C_{F,Al}}{1 + m \frac{\tilde{d}_{Al}}{d_{Al}} - \frac{d_{Si}}{d_{Al}}} \approx \frac{C_{F,Al}}{m} .$$

Die Näherung gilt für große Segregationskoeffizienten und kleine Änderungen von d_{Al} während des Getterns. Wenn die Fremdatomkonzentration im Si vor dem Gettern größer als $C_{F,Si,min}$ ist, kann sie durch das Gettern nicht unter den Grenzwert $C_{F,Si,min}$ reduziert werden. Wenn sie gleich $C_{F,Si,min}$ ist, bleibt sie konstant und wenn sie kleiner ist, kann sie bis auf $C_{F,Si,min}$ ansteigen. Setzt man einen typischen Segregationskoeffizienten von 1×10^6 voraus, so erhält man für das in der vorliegenden Arbeit verwendete Al die in Tabelle 12.1 aufgeführten Werte von $C_{F,Si,min}$. Betrachtet man z. B. Eisen und nimmt an, daß sich alle Eisenatome auf interstitiellen

Tab. 12.1: Gemessene Fremdatomkonzentrationen im verwendeten Al ($C_{F,Al}$) laut Spezifikation des Lieferanten Goodfellow. Daraus wurden unter der Annahme von stationärem Gleichgewicht und einem Segregationskoeffizienten von 1×10^6 die unteren Grenzwerte der Fremdatomkonzentrationen im Si nach dem Al-Gettern ($C_{F,Si,min}$) berechnet.

Element	$C_{F,Al}$ (Atome/cm ³)	$C_{F,Si,min}$ (Atome/cm ³)
Cu	$1,8 \times 10^{16}$	$1,8 \times 10^{10}$
Fe	$1,8 \times 10^{16}$	$1,8 \times 10^{10}$
Mg	$7,2 \times 10^{16}$	$7,2 \times 10^{10}$

Gitterplätzen befinden, so folgt aus dem in Tabelle 2.1 auf Seite 33 aufgeführten Wert $C_{t,max}$ für Fe_i , daß die Volumenlebensdauer nach dem Al-Gettern nicht größer als $100 \mu s$ sein kann. In Kapitel 8, Bild 8.9 auf Seite 166 wurde vor und nach dem Al-Gettern bei einer Temperatur von $700^\circ C$ eine Volumenlebensdauer von genau $100 \mu s$ gemessen. Über $700^\circ C$ ist sie kleiner, unter $700^\circ C$ größer als dieser Wert. Wenn man berücksichtigt, daß der Segregationskoeffizient mit zunehmender Temperatur abnimmt (siehe Anhang 13), und man außerdem bei $700^\circ C$ einen Segregationskoeffizienten von 1×10^6 annimmt, kann dieses Verhalten vollständig mit dem Segregationsverhalten von Fe_i erklärt werden. Konsistenterweise wurde in der Literatur beim Al-Gettern von Fe ein Segregationskoeffizient von $1,2 \times 10^5$ bei $845^\circ C$ gemessen [12.3].

Im Prinzip können die Gettereffizienz und der Segregationskoeffizient durch Messungen der Volumenlebensdauer bestimmt werden. Tatsächlich ist eine derartige quantitative Untersuchung für mc Solar-Si nicht ohne weiteres möglich. Die Gründe dafür werden im folgenden erläutert: Für die vor dem Gettern gemessene Volumenlebensdauer τ_b gilt (siehe Gl. (2.47) auf Seite 31)

$$(12.10) \quad \frac{1}{\tau_b} = \frac{1}{\tau_{F,b}} + \frac{1}{\tau_{res,b}} \quad .$$

$\tau_{F,b}$ ist die Lebensdauer aufgrund von Rekombination über getterbare Störstellen und $\tau_{res,b}$ (engl. residual: restliche) ist die Lebensdauer aufgrund von Rekombination über nicht getterbare Störstellen, Auger- und strahlender Rekombination. In Niedriginjektion ist $\tau_{F,b}$ umgekehrt proportional zur Fremdatomkonzentration (siehe Gln. (2.28) und (2.29) auf Seite 23)

$$(12.11) \quad \tau_{F,b} = \frac{\varepsilon}{C_{F,Si}} \quad .$$

Die Konstante ε hängt von den Einfangquerschnitten und im Fall von flachen Störstellen auch vom Störniveau und von der Dotierkonzentration ab. Einsetzen in Gl. (12.10) und Auflösen nach $C_{F,Si}$ liefert

$$(12.12) \quad C_{F,Si} = \varepsilon \left(\frac{1}{\tau_b} - \frac{1}{\tau_{rest,b}} \right) \quad .$$

Analog folgt für die Fremdatomkonzentration nach dem Gettern

$$(12.13) \quad \tilde{C}_{F,Si} = \varepsilon \left(\frac{1}{\tilde{\tau}_b} - \frac{1}{\tau_{res,b}} \right),$$

wobei $\tilde{\tau}_b$ die nach dem Gettern gemessene Volumenlebensdauer ist. Einsetzen der Gl. (12.12) und (12.13) in Gl. (12.1) ergibt

$$(12.14) \quad \eta_F = \frac{\frac{1}{\tau_b} - \frac{1}{\tau_{res,b}}}{\frac{1}{\tilde{\tau}_b} - \frac{1}{\tau_{res,b}}}.$$

Offensichtlich kann die Gettereffizienz also durch Messung von τ_b , $\tilde{\tau}_b$ und $\tau_{res,b}$ bestimmt werden. Unter Verwendung von Gl. (12.6) läßt sich daraus auch der Segregationskoeffizient berechnen:

$$(12.15) \quad m = \left(\frac{\frac{1}{\tau_b} - \frac{1}{\tau_{res,b}}}{\frac{1}{\tilde{\tau}_b} - \frac{1}{\tau_{res,b}}} \right) \left(\frac{d_{Si}}{\tilde{d}_{Al}} + \frac{C_{F,Al}}{C_{F,Si}} \frac{d_{Al}}{\tilde{d}_{Al}} \right) - \frac{\tilde{d}_{Si}}{\tilde{d}_{Al}}.$$

In der Praxis wäre es zur Bestimmung der Gettereffizienz z. B. denkbar, die Volumenlebensdauer von hochreinem FZ Si vor und nach der absichtlichen Verunreinigung mit einer bekannten Fremdatomspezies und nach dem zu charakterisierenden Getterprozeß zu messen. Um daraus gemäß Gl. (12.15) zusätzlich auch den Segregationskoeffizienten bestimmen zu können, muß die Fremdatomkonzentration im Si vor dem Gettern wesentlich größer sein als im Al, so daß der zweite Summand in der zweiten Klammer auf der rechten Seite von Gl. (12.15) vernachlässigt werden kann. Andernfalls müssen die Fremdatomkonzentrationen im Al und Si vor dem Gettern genau bekannt sein, was meist auf experimentelle Schwierigkeiten stößt.

Bei dem in der vorliegenden Arbeit untersuchten mc Solar-Si besteht das gravierende Problem, daß die Lebensdauer aufgrund von Rekombination über nicht getterbare Störstellen $\tau_{res,b}$ nicht gemessen werden kann und daß mehr als eine getterbare Fremdatomspezies enthalten ist. Deswegen können die Gettereffizienz und der Segregationskoeffizient einer bestimmten Fremdatomspezies nicht durch Volumenlebensdauerermessungen bestimmt werden.

12.3 Zeit- und temperaturabhängiges Fremdatomkonzentrationsprofil

Bei typischen Al-Gettertemperaturen von über 577°C bildet sich eine Al-Si-Schmelze, in der sich die Fremdatome aufgrund von Konvektion sehr schnell homogen verteilen. Demgegenüber findet man im Si-Wafer oft ein sehr ausgeprägtes Fremdatomkonzentrationsprofil. In diesem Fall reduzieren die Gebiete mit hoher Fremdatomkonzentration nach wie vor die Volumenlebensdauer. Deswegen ist es wichtig, die Fremdatomkonzentration gleichmäßig im ganzen Si-Wafer zu verringern. Im Prinzip kann das für die meisten Fremdatomspezies durch genügend hohe Gettertemperaturen und lange Getterzeiten erzielt werden. Weil der Segregationskoeffizient aber gemäß Gl. (13.52) auf Seite 236 mit steigender Temperatur stark abnimmt, gibt es bei fester Getterzeit für jede Fremdatomspezies eine optimale Gettertemperatur. In Kapitel 8 wurde letztere für Baysix® mc Si experimentell ermittelt. Um aus den Meßergebnissen konkrete Rückschlüsse auf die Fremdatomspezies ziehen zu können, werden im folgenden diejenigen Temperaturen berechnet, bei denen die Konzentrationsprofile $C_{F,Si}(\vec{x}, t)$ von häufig in Si vorkommenden Fremdatomen fast den stationären Grenzwert erreicht haben. Ausgangspunkt dafür ist das allgemeingültige erste Ficksche Gesetz [12.4]

$$(12.16) \quad \vec{J}_{F,Si}(\vec{x}, t) = -D_{F,Si} \text{grad}[C_{F,Si}(\vec{x}, t)] \quad .$$

$\vec{J}_{F,Si}(\vec{x}, t)$ ist die Teilchenstromdichte (Atome pro Fläche und Zeit) und $D_{F,Si}$ die Diffusionskonstante der Fremdatome im Si. Wenn keine Quellen oder Senken (wie z. B. Präzipitate) vorhanden sind, dann nimmt die Fremdatomkonzentration in einem infinitesimalen Volumen ab, sobald mehr Fremdatome heraus- als hineindiffundieren:

$$(12.17) \quad \frac{dC_{F,Si}(\vec{x}, t)}{dt} = -\text{div}\vec{J}_{F,Si}(\vec{x}, t) \quad .$$

Unter der Voraussetzung, daß $D_{F,Si}$ nicht vom Ort abhängt (d. h. $D_{F,Si}$ darf auch nicht von $C_{F,Si}(\vec{x}, t)$ abhängen), folgt aus den Gleichungen (12.16) und (12.17) das zweite Ficksche Gesetz [12.4]

$$(12.18) \quad \frac{dC_{F,Si}(\vec{x}, t)}{dt} = D_{F,Si} \Delta C_{F,Si}(\vec{x}, t) \quad .$$

Typischerweise ist die Dicke des Si-Wafers klein gegen dessen laterale Ausdehnung. Deswegen kann in guter Näherung der eindimensionale Fall betrachtet werden:

$$(12.19) \quad \frac{dC_{F,Si}(x,t)}{dt} = D_{F,Si} \frac{\partial^2 C_{F,Si}(x,t)}{\partial x^2} .$$

Hier ist x die Ortskoordinate senkrecht zur Waferoberfläche. Es wird ferner angenommen, daß der Ursprung von x auf der nicht mit Al beschichteten Seite des Wafers liegt und daß die positive x -Richtung zum Al zeigt. Außerdem sollen folgende Voraussetzungen gelten:

- a) Zur Zeit $t = 0$ ist die Fremdatomkonzentration im Si räumlich konstant und hat den Wert $C_{0,F,Si}$.
- b) Zur Zeit $t = 0$ ist die Fremdatomkonzentration im Al gleich Null.
- c) An der Waferoberfläche bei $x = 0$ dampfen keine Teilchen ab oder diffundieren hinein, d. h. $J_{F,Si}(0, t) = 0$. Aus Gl. (12.16) folgt dann $\partial C_{F,Si}(0, t) / \partial x = 0$.
- d) Die Änderungen von d_{Si} und d_{Al} durch das Gettern sind vernachlässigbar.
- e) In einer beliebig kleinen Umgebung δ der Al-Si-Grenzschicht befinden sich die Al- und Si-Teilsysteme im thermischen Gleichgewicht. In diesem Fall gilt gemäß Gl. (12.4) $C_{F,Al}(x = d_{Si} + \delta, t) = m C_{F,Si}(x = d_{Si} - \delta, t)$ für $t > 0$.
- f) Der Segregationskoeffizient m ist so groß, daß $m d_{Al} / d_{Si} \gg 1$ gilt.

Unter diesen Voraussetzungen hat Gl. (12.19) näherungsweise die Lösung [12.5, 12.6]

$$(12.20) \quad \frac{C_{F,Si}(x,t)}{C_{0,F,Si}} \approx \frac{1}{1+a} + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{2a^2 q_n}{1+a+a^2 q_n^2} \cos\left(q_n \frac{x}{d_{Si}}\right) \exp\left(-q_n^2 \frac{D_{F,Si} t}{d_{Si}^2}\right)$$

mit

$$(12.21) \quad q_n = \left(n - \frac{1}{2}\right)\pi$$

und

$$(12.22) \quad a = m \frac{d_{Al}}{d_{Si}} \approx \eta_F .$$

Zur Illustration sind in Bild 12.1 die berechneten Fremdatomkonzentrationsprofile

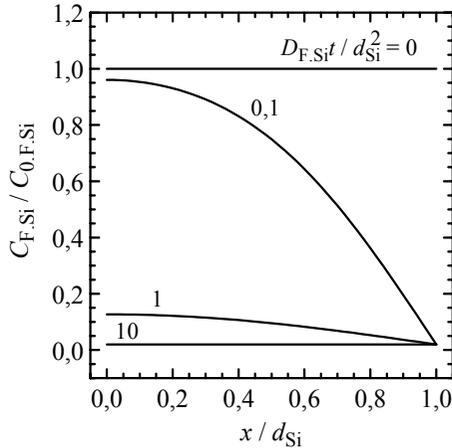


Bild 12.1: Berechnete Fremdatomkonzentrationsprofile in Si für $m d_{Al} / d_{Si} = 50$.

für $m d_{Al} / d_{Si} = 50$ und vier verschiedene $D_{F,Si} t / d_{Si}^2$ dargestellt.

Aus den Gln. (12.20) und (12.22) folgt, daß sich $C_{F,Si}(\bar{x}, t)$ mit fortschreitender Getterdauer dem von Gl. (12.7) vorhergesagten stationären Wert $C_{0,F,Si} / (1 + m d_{Al} / d_{Si})$ nähert (man beachte, daß die Änderungen von d_{Si} und d_{Al} vernachlässigt wurden). Für

$$(12.23) \quad D_{F,Si} t / d_{Si}^2 = 1 \quad ,$$

d. h., wenn die Diffusionslänge $\sqrt{D_{F,Si} t}$ gleich der Waferdicke d_{Si} ist, ändert sich das Fremdatomkonzentrationsprofil im Wafer um nur 11 %:

$$(12.24) \quad \frac{C_{F,Si}(x=0)}{C_{0,F,Si}} - \frac{C_{F,Si}(x=d_{Si})}{C_{0,F,Si}} = 11\% \quad .$$

Nimmt man an, daß diese geringfügige Inhomogenität keinen wesentlichen Einfluß mehr auf die Volumenlebensdauer hat, ergibt sich aus Gl. (12.23) und der Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten [12.7]

$$(12.25) \quad D_{F,Si} = D_{0,F,Si} \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right)$$

eine charakteristische Temperatur T_c

$$(12.26) \quad T_c = \frac{-E_a}{k_B \ln \left(\frac{d_{Si}^2}{D_{0,F,Si} t} \right)},$$

bei der die Volumenlebensdauer nach der Getterdauer t fast ihren stationären Grenzwert erreicht hat. $D_{0,F,Si}$ ist der bis zur unendlichen Temperatur extrapolierte Diffusionskoeffizient und E_a ist die Aktivierungsenergie. Die aus Literaturwerten für $D_{0,F,Si}$ und E_a [12.9, 12.10] berechneten charakteristischen Temperaturen typischer Fremdatome in Si sind in Tabelle 12.2 aufgeführt. Analog zur experimentellen Untersuchung in Kapitel 8 wurde eine Getterdauer von 40 min und eine Waferdicke von 300 μm angenommen. Wenn man einen großen Segregationskoeffizienten voraussetzen kann, dann gibt die Tabelle einen Anhaltspunkt dafür, welche Fremdatome bei welchen Temperaturen mit großer Effizienz gettet werden. Aus den Messungen in Kapitel 8 konnte so auf Eisen und Nickel geschlossen werden, was anschließend mit SIMS-Messungen bestätigt wurde. Tabelle 12.2 kann man außerdem entnehmen, daß Fremdatome mit sehr kleinen Diffusionskoeffizienten wie z. B. Ti praktisch nicht durch Gettern aus dem Si-Wafer entfernt werden können.

Tab. 12.2: Berechnete Temperaturen, bei denen das Konzentrationsprofil der jeweiligen Fremdatomspezies im Si-Wafer nach dem Al-Gettern nur um 11 % variiert (in diesem Fall ist die Diffusionslänge der Fremdatome gleich der Waferdicke d_{Si}). Es wurden $d_{Si} = 300 \mu\text{m}$, $t = 40$ min und $m d_{Al} / d_{Si} \gg 1$ angenommen.

Element	T_c (°C)
Cu	256
Ni _i	362
Au _i	427
Li	597
Fe _i	695
Mn	699
Cr	866
Ti	4104*

* Extrapolierter Wert für festes Si. Man beachte, daß dieser Wert größer ist als der Schmelzpunkt von Si (1414°C [12.8]).

12.4 Zusammenfassung

Unter den Voraussetzungen, daß a) der Segregationskoeffizient groß ist, b) sich die Al-Schichtdicke während des Getterns nur geringfügig ändert und c) die Fremdatomkonzentration im Al vor dem Gettern vernachlässigt werden kann, ist die Gettereffizienz proportional zum Segregationskoeffizienten und zur Al-Schichtdicke und umgekehrt proportional zur Dicke des Si-Wafers. Tatsächlich ist die Fremdatomkonzentration im Al vor dem Gettern aber nicht vernachlässigbar. In diesem Fall kann die Fremdatomkonzentration im Si durch Gettern nicht unter einen bestimmten Grenzwert reduziert werden. Wenn sie vor dem Gettern bereits unter diesem Grenzwert liegt, steigt sie an. Zusammen mit der im nächsten Kapitel hergeleiteten Temperaturabhängigkeit des Segregationskoeffizienten erklärt das die in Kapitel 8 gemessene Abhängigkeit der Volumenlebensdauer von der Temperatur beim Al-Gettern. Die lebensdauerdominierende Fremdatomspezies ist dort vermutlich Eisen.

Zur Bestimmung der Gettereffizienz und des Segregationskoeffizienten sind Messungen der Volumenlebensdauer von absichtlich verunreinigtem FZ Si gut geeignet. Für das in der vorliegenden Arbeit charakterisierte mc Si ist eine derartige quantitative Untersuchung jedoch nicht möglich, weil die auf die Rekombination über nicht getterbare Störstellen, Auger- und strahlende Rekombination zurückzuführende Lebensdauer nicht gemessen werden kann und weil das mc Si mehr als nur eine getterbare Fremdatomspezies enthält.

Der Segregationskoeffizient und somit die Gettereffizienz nehmen mit steigender Temperatur stark ab. Aus diesem Grund ist man bemüht, bei möglichst niedriger Temperatur zu gettern. Andererseits sinkt in diesem Fall der Diffusionskoeffizient der Fremdatome. Deswegen gibt es für eine bestimmte Getterzeit eine optimale Gettertemperatur. Eine exakte Vorhersage optimaler Gettertemperaturen für verschiedene Fremdatomspezies ist nicht möglich, weil es bislang nur sehr wenige quantitative Messungen des Segregationskoeffizienten gibt. Einen Anhaltspunkt liefern aber Temperaturwerte, bei denen das Fremdatomkonzentrationsprofil fast den stationären Grenzwert erreicht hat. Sie wurden für häufig in Si vorkommende Fremdatomspezies berechnet. In Kapitel 8 werden sie zur Identifizierung der lebensdauerbegrenzenden Fremdatomspezies herangezogen.

12.5 Referenzen zu Anhang 12

12.1 T. Y. Tan, R. Grafiteanu and U. M. Gösele, in *Semiconductor Silicon 1994*, edited

- by H. R. Huff, W. Bergholz and K. Sumino (The Electrochemical Society, Pennington 1994) p. 920.
- 12.2 S. M. Joshi, U. M. Gösele and T. Y. Tan, *Improvement of minority carrier diffusion length in Si by Al gettering*, J. Appl. Phys. **77** (1995) 3858.
- 12.3 M. F. Apel, *Untersuchung der Auflösungskinetik von CoSi_2 -Ausscheidungen in Silizium mittels in-situ-Messung der Kobaltausdiffusion beim Aluminium-Gettern* (Dissertation, Universität Göttingen 1996) S. 32.
- 12.4 C. Gerthsen und H. Vogel, *Physik*, 17. Auflage (Springer-Verlag, Berlin 1993) S. 220.
- 12.5 A. Luque, C. Del Canizo, R. Lagos and A. Moehlecke, *Dynamic modelling of the diffusion-segregation gettering. Application to the gettering by Al in Si*, physica status solidi (a) **157** (1996) 37.
- 12.6 J. Crank, *The Mathematics of Diffusion* (Clarendon Press, Oxford 1975) p. 56.
- 12.7 S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, 2nd edition (Wiley, New York 1981) p. 69.
- 12.8 J. L. Murray and A. J. McAllister, *The Al-Si (aluminium-silicon) system*, Bulletin of Alloy Phase Diagrams **5** (1984) 74.
- 12.9 *Properties of Silicon* (Inspec, London 1988) p. 418.
- 12.10 Landolt-Börnstein, *Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik*, Neue Serie, Gruppe III, Band 22, Teil b (Springer Verlag, Heidelberg 1989) S. 230.

13

Theorie des Segregationskoeffizienten

13.1 Übersicht.....	221
13.2 Voraussetzungen und Gesetzmäßigkeiten.....	222
13.3 Das chemische Potential der Fremdatome im Si.....	224
13.4 Das chemische Potential der Fremdatome im Al.....	229
13.5 Der Al-Si-Segregationskoeffizient	234
13.6 Zusammenfassung	236
13.7 Referenzen zu Anhang 13	236

13.1 Übersicht

Die experimentellen Untersuchungen in Kapitel 8 haben ergeben, daß die Fremdatomkonzentration in mc Si durch externes Segregationsgettern mit einer Al-Schicht sehr stark reduziert werden kann. Ein Maß für die Reduktion ist die im vorangegangenen Anhang 12 hergeleitete Gettereffizienz η_F . Sie ist definiert als der Quotient aus der Fremdatomkonzentration (Zahl der Atome pro Volumen) im Si vor dem Gettern $\tilde{C}_{F,Si}$ und der nach dem Gettern $\tilde{C}_{F,Si}$ (siehe Gl. (12.1) auf Seite 210):

$$(13.1) \quad \eta_F = \frac{\tilde{C}_{F,Si}}{\tilde{C}_{F,Si}} .$$

Daraus folgt unter der Annahme eines großen Segregationskoeffizienten m , schneller Temperaturrampen, kleiner Fremdatomkonzentration im Al¹ vor dem Gettern und kleiner Änderung der Al-Schichtdicke d_{Al} während des Getterns (siehe Gl. (12.7) auf Seite 211)

$$(13.2) \quad \eta_F \approx m \frac{d_{Al}}{d_{Si}} .$$

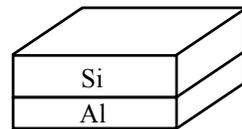
d_{Si} ist die Dicke des Si-Wafers. Aus dieser Gleichung geht hervor, daß eine große Gettereffizienz auf einen großen Segregationskoeffizienten zurückzuführen ist. Im stationären Gleichgewicht ist dieser definiert als der Quotient aus der Fremdatomkonzentration im Al ($C_{F,Al}$) und der im Si ($C_{F,Si}$) während des Getterns (siehe Gl. (12.4) auf Seite 211):

$$(13.3) \quad m = \frac{C_{F,Al}}{C_{F,Si}} .$$

Um ein vollständiges mikroskopisches Bild des Segregationsgetterns zu erhalten, wird der Segregationskoeffizient im folgenden mit Hilfe der statistischen Physik aus Materialeigenschaften wie Bindungsenergien und thermischen Ausdehnungskoeffizienten berechnet. Als ein wichtiges Ergebnis erhält man seine Temperaturabhängigkeit, mit der in Kapitel 8 die Abhängigkeit der nach dem Al-Gettern gemessenen Volumenlebensdauern von der Gettertemperatur erklärt wird.

13.2 Voraussetzungen und Gesetzmäßigkeiten

Es wird das Segregationgettern von Fremdatomen in einem Si-Wafer mittels einer Al-Schicht bei einer Temperatur größer als die eutektische Temperatur von 577°C betrachtet. Das Gesamtsystem besteht somit aus zwei Teilsystemen, dem Si-Wafer (im folgenden kurz Si) und der Al-Si-Schmelze (im folgenden kurz Al).



Die Teilsysteme sind in thermischem und diffusiven Kontakt, d. h. sie können Wärme und Teilchen austauschen. Ziel ist es, den Segregationskoeffizienten m zu berechnen. Dabei sollen folgende Voraussetzungen gelten:

a) Vom Gesamtsystem dampfen während des Getterns keine Teilchen ab. Dann

¹ Analog zu Anhang 12 wird ohne Beschränkung der Allgemeinheit das Gettern eines Si-Wafers mit einer Al-Schicht betrachtet. Die Ergebnisse sind aber auch auf andere Stoffsysteme übertragbar.

ist insbesondere die Gesamtzahl der Fremdatome konstant:

$$(13.4) \quad N_{F,Si} + N_{F,Al} = \text{konstant} .$$

$N_{F,Si}$ ist die Zahl der Fremdatome im Si, $N_{F,Al}$ ist die Zahl der Fremdatome im Al.

- b) Die Konzentrationen $C_{F,Si}$ und $C_{F,Al}$ der Fremdatome im Si und Al sind jeweils räumlich konstant, d. h. das Gesamtsystem befindet sich im stationären Gleichgewicht (Diskussion des Segregationsgetters im nicht-stationären Gleichgewicht siehe Anhang 12 auf Seite 215). Das ist äquivalent mit der Annahme hinreichend langer Getterzeiten und hoher Gettertemperaturen. Aufgrund der Konvektion in der Al-Si-Schmelze ist $C_{F,Al}$ bei Temperaturen größer als die eutektische Temperatur praktisch immer räumlich konstant.
- c) Die Diffusion von Al in Si ist vernachlässigbar. Aus den Bildern 11.5 auf Seite 205 geht hervor, daß dies z. B. für Getterzeiten bis 30 min und Temperaturen bis 900°C gut erfüllt ist.
- d) Die Fremdatome sind nicht ionisiert.

Außerdem gelten folgende Gesetzmäßigkeiten: Bei konstanter Temperatur T und konstantem Druck p sind die freien Enthalpien G_{Si} und G_{Al} der Si- und Al-Teilsysteme gegeben durch [13.1 Seite 233]

$$(13.5) \quad G_{Si} = U_{Si} + pV_{Si} - TS_{Si} \quad \text{und}$$

$$(13.6) \quad G_{Al} = U_{Al} + pV_{Al} - TS_{Al} .$$

U_{Si} und U_{Al} sind die inneren Energien, S_{Si} und S_{Al} die Entropien und V_{Si} und V_{Al} die Volumina von Si und Al. Die freie Enthalpie des Gesamtsystems ist

$$(13.7) \quad G_{\text{ges}} = G_{Si} + G_{Al} .$$

G_{ges} hat im stationären thermischen und diffusiven Gleichgewicht bezüglich der Fremdatomaufteilung auf das Si und Al einen Minimalwert:

$$(13.8) \quad dG_{\text{ges}} = \left(\frac{\partial G_{Si}}{\partial N_{F,Si}} \right)_{T,p} dN_{F,Si} + \left(\frac{\partial G_{Al}}{\partial N_{F,Al}} \right)_{T,p} dN_{F,Al} = 0 .$$

Gemäß Gl. (13.4) gilt

$$(13.9) \quad dN_{F,Si} = -dN_{F,Al} .$$

Einsetzen in Gl. (13.8) ergibt

$$(13.10) \quad \left(\frac{\partial G_{\text{Si}}}{\partial N_{\text{F,Si}}} \right)_{T,p} = \left(\frac{\partial G_{\text{Al}}}{\partial N_{\text{F,Al}}} \right)_{T,p},$$

d. h., im stationären thermischen und diffusiven Gleichgewicht sind die Änderungen der freien Enthalpien pro zu- oder abgeführtem Fremdatom im Si und Al gleich. Mit den Definitionen der chemischen Potentiale $\mu_{\text{F,Si}}$ und $\mu_{\text{F,Al}}$ [13.2 Seite 265]

$$(13.11) \quad \mu_{\text{F,Si}} = \left(\frac{\partial G_{\text{Si}}}{\partial N_{\text{F,Si}}} \right)_{T,p} \quad \text{und} \quad \mu_{\text{F,Al}} = \left(\frac{\partial G_{\text{Al}}}{\partial N_{\text{F,Al}}} \right)_{T,p}$$

besagt Gl. (13.10) nichts anderes als die Gleichheit der chemischen Potentiale der Fremdatome im Si und Al:

$$(13.12) \quad \mu_{\text{F,Si}} = \mu_{\text{F,Al}}.$$

Einsetzen der Gln. (13.5) und (13.6) in Gl. (13.11) liefert

$$(13.13) \quad \mu_{\text{F,Si}}(T, p, N_{\text{F,Si}}) = \left(\frac{\partial U_{\text{Si}}}{\partial N_{\text{F,Si}}} \right)_{T,p} + p \left(\frac{\partial V_{\text{Si}}}{\partial N_{\text{F,Si}}} \right)_{T,p} - T \left(\frac{\partial S_{\text{Si}}}{\partial N_{\text{F,Si}}} \right)_{T,p}$$

und

$$(13.14) \quad \mu_{\text{F,Al}}(T, p, N_{\text{F,Al}}) = \left(\frac{\partial U_{\text{Al}}}{\partial N_{\text{F,Al}}} \right)_{T,p} + p \left(\frac{\partial V_{\text{Al}}}{\partial N_{\text{F,Al}}} \right)_{T,p} - T \left(\frac{\partial S_{\text{Al}}}{\partial N_{\text{F,Al}}} \right)_{T,p}.$$

In den folgenden beiden Abschnitten 13.3 und 13.4 werden $\mu_{\text{F,Si}}$ und $\mu_{\text{F,Al}}$ als Funktion der Konzentrationen $C_{\text{F,Si}}$ und $C_{\text{F,Al}}$ berechnet. In Abschnitt 13.5 ergibt sich daraus unter Verwendung von Gl. (13.12) der Segregationskoeffizient.

13.3 Das chemische Potential der Fremdatome im Si

Die Terme $\partial U_{\text{Si}}/\partial N_{\text{F,Si}}$, $\partial V_{\text{Si}}/\partial N_{\text{F,Si}}$ und $\partial S_{\text{Si}}/\partial N_{\text{F,Si}}$ des chemischen Potentials $\mu_{\text{F,Si}}$ werden im folgenden einzeln ermittelt:

- a) **Berechnung von $\partial U_{\text{Si}}/\partial N_{\text{F,Si}}$:** $\partial U_{\text{Si}}/\partial N_{\text{F,Si}}$ ist die Änderung der inneren Energie, wenn ein einzelnes Fremdatom aus dem Unendlichen kommend in den Si-Kristall eingebaut wird. Entsprechend ist U_{Si} die innere Energie aller Atome im Si-Kristall. Sie ist identisch mit der chemischen Bindungsenergie. Im allgemeinen hängt U_{Si} von der Temperatur, den Fremdatomspezies und ihrer Verteilung im Si-Kristall ab. Die Temperaturabhängigkeit kann man von den letzten bei-

den Einflüssen separieren. Dazu wird angenommen, daß die Atome in parabolischen elektrostatischen Potentialtöpfen um ihre Ruhelage schwingen (Vernachlässigung anharmonischer Effekte). Dann ist der mittlere Abstand der Atome und somit auch die Bindungsenergie zu den Atomnachbarn unabhängig von der Temperatur. Die Bindungsenergie $U_{0,\text{Si}} = U_{\text{Si}}(T_0)$ bei einer beliebigen Temperatur T_0 , die größer als die Debyetemperatur sein soll, wird im folgenden Abschnitt hergeleitet. Der Zuwachs $U_{\Delta T,\text{Si}} = U_{\text{Si}}(T_0 + \Delta T) - U_{\text{Si}}(T_0)$ der Bindungsenergie aufgrund der Schwingungen der Atomrümpfe ergibt sich dann aus dem Gleichverteilungssatz der Energie, siehe übernächsten Abschnitt. Die gesamte innere Energie bei einer Temperatur $T > T_0$ läßt sich also schreiben als

$$(13.15) \quad U_{\text{Si}}(T) = U_{\text{Si}}(T_0 + \Delta T) = U_{0,\text{Si}} + U_{\Delta T,\text{Si}} \quad .$$

Daraus folgt

$$(13.16) \quad \frac{\partial U_{\text{Si}}(T)}{\partial N_{\text{F,Si}}} = \frac{\partial U_{0,\text{Si}}}{\partial N_{\text{F,Si}}} + \frac{\partial U_{\Delta T,\text{Si}}}{\partial N_{\text{F,Si}}} \quad .$$

Berechnung von $\partial U_{0,\text{Si}}/\partial N_{\text{F,Si}}$: Unter der Annahme, daß nur die allernächsten Atomnachbarn einen merklichen Einfluß ausüben, ist die Bindungsenergie $U_{0,\text{Si}}$ eines Mischkristalls mit n_{Si} nächsten Nachbarn (n_{Si} : Koordinationszahl) bei der Temperatur T_0 gegeben durch [13.3 Seite 80]

$$(13.17) \quad U_{0,\text{Si}} = \frac{n_{\text{Si}}}{2} N_{\text{Si,Si}} (P_{\text{Si-Si,Si}} \varepsilon_{\text{Si-Si,Si}} + P_{\text{Si-F,Si}} \varepsilon_{\text{Si-F,Si}}) \\ + \frac{n_{\text{Si}}}{2} N_{\text{F,Si}} (P_{\text{F-F,Si}} \varepsilon_{\text{F-F,Si}} + P_{\text{F-Si,Si}} \varepsilon_{\text{F-Si,Si}}) \quad .$$

$N_{\text{Si,Si}}$ ist die Zahl der Si-Atome im Si-Wafer, $P_{\text{Si-F,Si}}$ ist die Wahrscheinlichkeit, neben einem Si-Atom ein Fremdatom zu finden und $\varepsilon_{\text{Si-F,Si}}$ ist die Bindungsenergie zwischen Si-Atom und Fremdatom bei T_0 . Die Bedeutungen der Bezeichnungen $P_{\text{Si-Si,Si}}$, $P_{\text{F-F,Si}}$, $P_{\text{F-Si,Si}}$, $\varepsilon_{\text{Si-Si,Si}}$, $\varepsilon_{\text{F-F,Si}}$ und $\varepsilon_{\text{F-Si,Si}}$ ergeben sich analog. Im Fall von Anziehung soll $\varepsilon_{\text{A-B,Si}} < 0$ sein, so daß $U_{0,\text{Si}}$ negativ ist, wenn beim Zusammenfügen der Atome zum Kristall Energie frei wird. Der Faktor 1/2 in Gl. (13.17) rührt daher, daß jede Bindung nur einmal gezählt werden darf. Ferner gilt

$$(13.18) \quad \varepsilon_{\text{Si-F,Si}} = \varepsilon_{\text{F-Si,Si}} \quad ,$$

$$(13.19) \quad P_{\text{F-F,Si}} + P_{\text{F-Si,Si}} = 1 \quad ,$$

$$P_{\text{Si-Si.Si}} + P_{\text{Si-F.Si}} = 1 \quad ,$$

$$P_{\text{F-Si.Si}} N_{\text{F.Si}} = P_{\text{Si-F.Si}} N_{\text{Si.Si}} \quad .$$

Die 4 Wahrscheinlichkeiten $P_{\text{A-B.Si}}$ sind durch die 3 Gln. (13.19) nicht eindeutig bestimmt. Experimentell könnten sie mit der diffusen Mischkristall-Röntgenstreuung gemessen werden [13.3 Seite 17]. In der Praxis ist das für den Einzelfall aber zu aufwendig. Nimmt man an, daß die Fremdatome im Si-Kristall zufällig verteilt sind, so gilt

$$(13.20) \quad P_{\text{F-F.Si}} = P_{\text{Si-F.Si}} = \frac{N_{\text{F.Si}}}{N_{\text{Si.Si}} + N_{\text{F.Si}}} \quad ,$$

$$P_{\text{Si-Si.Si}} = P_{\text{F-Si.Si}} = \frac{N_{\text{Si.Si}}}{N_{\text{Si.Si}} + N_{\text{F.Si}}} \quad .$$

Offensichtlich erfüllen die Gln. (13.20) die Bedingungen (13.19). Einsetzen der Gln. (13.18) und (13.20) in (13.17) liefert

$$(13.21) \quad U_{0,\text{Si}} = \frac{n_{\text{Si}}}{2[N_{\text{Si.Si}} + N_{\text{F.Si}}]} \left[N_{\text{Si.Si}}^2 \epsilon_{\text{Si-Si.Si}} + N_{\text{F.Si}}^2 \epsilon_{\text{F-F.Si}} + 2 N_{\text{Si.Si}} N_{\text{F.Si}} \epsilon_{\text{Si-F.Si}} \right] \quad .$$

Daraus folgt

$$(13.22) \quad \frac{\partial U_{0,\text{Si}}}{\partial N_{\text{F.Si}}} = \frac{n_{\text{Si}}}{2[N_{\text{Si.Si}} + N_{\text{F.Si}}]^2} \left[N_{\text{Si.Si}}^2 (2\epsilon_{\text{Si-F.Si}} - \epsilon_{\text{Si-Si.Si}}) + N_{\text{F.Si}}^2 (2\epsilon_{\text{F-F.Si}} - \epsilon_{\text{F-F.Si}}) + 2 N_{\text{Si.Si}} N_{\text{F.Si}} (\epsilon_{\text{F-F.Si}} + \epsilon_{\text{Si-F.Si}} - \epsilon_{\text{Si-F.Si}}) \right] \quad .$$

Diese Gleichung läßt sich wie folgt deuten: In der ersten runden Klammer von Gl. (13.22) steht die Energieänderung bei der Spaltung einer Si-Si-Bindung durch ein Fremdatom bei gleichzeitiger Bildung von zwei Si-Fremdatom-Bindungen. Sie wird mit dem Anteil der Si-Atome an der Gesamtzahl der Atome und der Wahrscheinlichkeit $P_{\text{Si-Si.Si}}$, daß ein Si-Atom von einem anderen Si-Atom umgeben ist, gewichtet. Analog für die anderen runden Klammern in Gl. (13.22), die zum besseren Verständnis nicht gekürzt wurden. Die Summe der gewichteten runden Klammern wird mit der Anzahl der nächsten Nachbarn und 1/2 multipliziert, um jede Bindung genau einmal zu zählen. Das ergibt die

Energieänderung pro Fremdatom ($= \partial U_{0,\text{Si}} / \partial N_{\text{F,Si}}$) aufgrund der Bindungen zu den nächsten Nachbarn. Befindet sich nur eine geringe Zahl von Fremdatomen im Si ($N_{\text{F,Si}} \ll N_{\text{Si,Si}}$), vereinfacht sich Gl. (13.22) zu

$$(13.23) \quad \frac{\partial U_{0,\text{Si}}}{\partial N_{\text{F,Si}}} \approx \frac{n_{\text{Si}}}{2} (2\varepsilon_{\text{Si-F,Si}} - \varepsilon_{\text{Si-Si,Si}}) .$$

Berechnung von $\partial U_{\Delta T,\text{Si}} / \partial N_{\text{F,Si}}$: Die Zunahme $U_{\Delta T,\text{Si}}$ der inneren Energie mit der Temperatur ergibt sich aus dem Gleichverteilungssatz der Energie. Dieser besagt, daß wenn die Hamiltonfunktion eines Systems bezüglich einer kanonischen Impulskomponente homogen vom 2. Grad ist, der thermische Mittelwert U der kinetischen Energie, die zu dieser Impulskomponente gehört, bei genügend hohen Temperaturen (größer als die Debyetemperatur) $U = \text{Teilchenzahl} \times k_{\text{B}} T / 2$ beträgt [13.2 Seite 88]. k_{B} ist die Boltzmann-Konstante. Analog gilt für die potentielle Energie: Ist die Hamiltonfunktion eines Systems bezüglich einer Ortskomponente homogen vom 2. Grad, beträgt der thermische Mittelwert U der potentiellen Energie, die zu dieser Ortskomponente gehört, bei genügend hohen Temperaturen $U = \text{Teilchenzahl} \times k_{\text{B}} T / 2$. Ein harmonisch oszillierendes Atom im Kristallgitter hat 3 Impuls- und 3 Ortskomponenten, die diese Bedingungen erfüllen. Folglich ist der Mittelwert der kinetischen plus potentiellen Energie pro Atom

$$(13.24) \quad \frac{\partial U_{\Delta T,\text{Si}}}{\partial N_{\text{F,Si}}} \approx 6 \frac{k_{\text{B}} T}{2} .$$

Aus den Gl. (13.16), (13.23) und (13.24) ergibt sich die gesamte Änderung der inneren Energie beim Einbringen eines Fremdatoms vom Unendlichen in den Si-Wafer:

$$(13.25) \quad \frac{\partial U_{\text{Si}}}{\partial N_{\text{F,Si}}} \approx \frac{n_{\text{Si}}}{2} (2\varepsilon_{\text{Si-F,Si}} - \varepsilon_{\text{Si-Si,Si}}) + 6 \frac{k_{\text{B}} T}{2} .$$

- b) **Berechnung von $\partial V_{\text{Si}} / \partial N_{\text{F,Si}}$:** $\partial V_{\text{Si}} / \partial N_{\text{F,Si}}$ ist die Änderung des Si-Kristallvolumens, wenn ein Fremdatom zugefügt wird. $\partial V_{\text{Si}} / \partial N_{\text{F,Si}}$ hängt von der Größe des Fremdatoms, von der Einlagerung in den Kristall (interstitiell oder substitutionell) und der Art der nächsten Nachbarn ab. Wird zum Beispiel ein hier als Fremdatom angesehenes zusätzliches Si-Atom in den Si-Kristall auf einem regulären Gitterplatz eingebaut, so ist die Volumenänderung gleich dem Volumen des Si-Atoms, d. h. $\partial V_{\text{Si}} / \partial N_{\text{F,Si}} = 2 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$ bei 20°C [13.4 Seite 1185]. Für die Temperaturabhängigkeit von $\partial V_{\text{Si}} / \partial N_{\text{F,Si}}$ soll eine lineare Näherung ge-

macht werden [13.1 Seite 195]:

$$(13.26) \quad \frac{\partial V_{\text{Si}}(T)}{\partial N_{\text{F,Si}}} \approx V_{0,\text{F,Si}} [1 + \gamma_{\text{Si}} (T - T_0)] \quad .$$

$V_{0,\text{F,Si}}$ ist das Volumen des Fremdatoms bei T_0 und γ_{Si} ist eine Konstante. Nimmt man wie in obigem Beispiel ein zusätzliches Si-Atom als Fremdatom an, dann ist γ_{Si} der lineare Raumausdehnungskoeffizient von Si. Er ist für Temperaturen über 300°C nur geringfügig temperaturabhängig [13.5, 13.6 Seite 125], so daß Gl. (13.26) eine gute Näherung darstellt.

- c) **Berechnung von $\partial S_{\text{Si}} / \partial N_{\text{F,Si}}$:** $\partial S_{\text{Si}} / \partial N_{\text{F,Si}}$ ist die Änderung der Mischungsentropie, wenn ein Fremdatom in das Si eingebracht wird. Die Mischungsentropie S_{Si} ist proportional dem natürlichen Logarithmus aus der Zahl $(N_{\text{Si,Si}} + N_{\text{F,Si}})!$ der möglichen Anordnungen von $N_{\text{Si,Si}} + N_{\text{F,Si}}$ Atomen im Si-Kristall [13.2 Seite 88]. Der Proportionalitätsfaktor ist die Boltzmann-Konstante. Die Anordnungen, die durch Vertauschen von gleichartigen Si- oder Fremdatomen zustande kommen, dürfen nicht mehrfach gezählt werden. Deswegen ist

$$(13.27) \quad S_{\text{Si}} = k_B \ln \left(\frac{(N_{\text{Si,Si}} + N_{\text{F,Si}})!}{N_{\text{Si,Si}}! N_{\text{F,Si}}!} \right) \quad .$$

Mit der Stirling-Näherung [13.7]

$$(13.28) \quad \ln(n!) \approx n \ln(n) - n \quad ,$$

die für große positive Zahlen n gilt, folgt

$$(13.29) \quad S_{\text{Si}} \approx k_B (N_{\text{Si,Si}} + N_{\text{F,Si}}) \ln(N_{\text{Si,Si}} + N_{\text{F,Si}}) \\ - k_B N_{\text{Si,Si}} \ln(N_{\text{Si,Si}}) - k_B N_{\text{F,Si}} \ln(N_{\text{F,Si}}) \quad .$$

Daraus ergibt sich

$$(13.30) \quad \frac{\partial S_{\text{Si}}}{\partial N_{\text{F,Si}}} \approx -k_B \ln \left(\frac{N_{\text{F,Si}}}{N_{\text{Si,Si}} + N_{\text{F,Si}}} \right) \approx -k_B \ln \left(\frac{C_{\text{F,Si}}}{C_{\text{Si,Si}}} \right) \quad .$$

Die letzte Näherung in Gl. (13.30) gilt für kleine Fremdatomkonzentrationen.

Aus den Gln. (13.13), (13.25), (13.26) und (13.30) folgt das chemische Potential der Fremdatome im Si-Wafer:

$$(13.31) \quad \mu_{\text{F,Si}} \approx \frac{n_{\text{Si}}}{2} (2\varepsilon_{\text{Si-F,Si}} - \varepsilon_{\text{Si-Si,Si}}) + 6 \frac{k_{\text{B}}T}{2} \\ + p V_{0,\text{F,Si}} [1 + \gamma_{\text{Si}} (T - T_0)] + k_{\text{B}} T \ln \left(\frac{C_{\text{F,Si}}}{C_{\text{Si,Si}}} \right) .$$

13.4 Das chemische Potential der Fremdatome im Al

Das chemische Potential der Fremdatome im ternären Al-Si-Fremdatom-System ergibt sich analog zu dem im binären Si-Fremdatom-System. Die Summanden von $\mu_{\text{F,Al}}$ in Gl. (13.14) sind im einzelnen:

- a) **Berechnung von $\partial U_{\text{Al}}/\partial N_{\text{F,Al}}$:** $\partial U_{\text{Al}}/\partial N_{\text{F,Al}}$ ist die Änderung der inneren Energie, wenn ein Fremdatom aus dem Unendlichen kommend in das Al-Teilsystem eingebaut wird. Analog zu Gl. (13.16) wird der Einfluß der Atomnachbarn ($U_{0,\text{Al}}$) und der Temperatur ($U_{\Delta T,\text{Al}}$) separiert:

$$(13.32) \quad \frac{\partial U_{\text{Al}}(T)}{\partial N_{\text{F,Al}}} = \frac{\partial U_{0,\text{Al}}}{\partial N_{\text{F,Al}}} + \frac{\partial U_{\Delta T,\text{Al}}}{\partial N_{\text{F,Al}}} .$$

Bei den folgenden Berechnungen wird sich allerdings zeigen, daß auch $\partial U_{0,\text{Al}}/\partial N_{\text{F,Al}}$ temperaturabhängig ist, weil sich die Si-Konzentration in der Al-Si-Schmelze mit der Temperatur ändert.

Berechnung von $\partial U_{0,\text{Al}}/\partial N_{\text{F,Al}}$: Die Al-Si-Schmelze besitzt im Gegensatz zum Si-Festkörper kein starres Kristallgitter. Deswegen wird im allgemeinen die Zahl n_{Al} der nächsten Atomnachbarn von der Zusammensetzung der Flüssigkeit abhängen. Hier soll n_{Al} jedoch näherungsweise als konstant angenommen werden. Dann ist die chemische Bindungsenergie $U_{0,\text{Al}}$ bei der Temperatur T_0 analog zum Si-Teilsystem (siehe Gl. (13.17)) gegeben durch

$$(13.33) \quad U_{0,\text{Al}} = \frac{n_{\text{Al}}}{2} N_{\text{F,Al}} (P_{\text{F-F,Al}} \varepsilon_{\text{F-F,Al}} + P_{\text{F-Si,Al}} \varepsilon_{\text{F-Si,Al}} + P_{\text{F-Al,Al}} \varepsilon_{\text{F-Al,Al}}) \\ + \frac{n_{\text{Al}}}{2} N_{\text{Si,Al}} (P_{\text{Si-F,Al}} \varepsilon_{\text{Si-F,Al}} + P_{\text{Si-Si,Al}} \varepsilon_{\text{Si-Si,Al}} + P_{\text{Si-Al,Al}} \varepsilon_{\text{Si-Al,Al}}) \\ + \frac{n_{\text{Al}}}{2} N_{\text{Al,Al}} (P_{\text{Al-F,Al}} \varepsilon_{\text{Al-F,Al}} + P_{\text{Al-Si,Al}} \varepsilon_{\text{Al-Si,Al}} + P_{\text{Al-Al,Al}} \varepsilon_{\text{Al-Al,Al}}) .$$

Hier bedeuten:

$N_{\text{Si,Al}}$: Zahl der Si-Atome im Al.

$N_{Al,Al}$: Zahl der Al-Atome im Al.

$P_{F-Si,Al}$: Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich im Al neben einem Fremdatom ein Si-Atom befindet.

Analog für $P_{Si-F,Al}$, $P_{F-Al,Al}$, $P_{Al-F,Al}$, $P_{Si-Al,Al}$, $P_{Al-Si,Al}$, $P_{Si-Si,Al}$, $P_{F-F,Al}$ und $P_{Al-Al,Al}$.

$\epsilon_{F-Si,Al}$: Bindungsenergie zwischen Fremdatom und Si-Atom im Al bei der Temperatur T_0 .

Analog für $\epsilon_{Si-F,Al}$, $\epsilon_{F-Al,Al}$, $\epsilon_{Al-F,Al}$, $\epsilon_{Si-Al,Al}$, $\epsilon_{Al-Si,Al}$, $\epsilon_{Si-Si,Al}$, $\epsilon_{F-F,Al}$ und $\epsilon_{Al-Al,Al}$.

Außerdem gilt

$$(13.34) \quad \epsilon_{Si-Al,Al} = \epsilon_{Al-Si,Al} \quad ,$$

$$\epsilon_{F-Al,Al} = \epsilon_{Al-F,Al} \quad ,$$

$$\epsilon_{F-Si,Al} = \epsilon_{Si-F,Al}$$

und

$$(13.35) \quad P_{Al-F,Al} + P_{Al-Si,Al} + P_{Al-Al,Al} = 1 \quad ,$$

$$P_{Si-F,Al} + P_{Si-Si,Al} + P_{Si-Al,Al} = 1 \quad ,$$

$$P_{F-F,Al} + P_{F-Si,Al} + P_{F-Al,Al} = 1 \quad ,$$

$$P_{Al-Si,Al} N_{Al,Al} = P_{Si-Al,Al} N_{Si,Al} \quad ,$$

$$P_{F-Al,Al} N_{F,Al} = P_{Al-F,Al} N_{Al,Al} \quad ,$$

$$P_{F-Si,Al} N_{F,Al} = P_{Si-F,Al} N_{Si,Al} \quad .$$

Die 6 Gln. (13.35) legen die 9 Wahrscheinlichkeiten $P_{A-B,Al}$ nicht eindeutig fest. Nimmt man an, daß die Verteilung der Atome zufällig ist, so sind die Wahrscheinlichkeiten durch folgende Gleichungen gegeben, die die Bedingungen (13.35) erfüllen:

$$(13.36) \quad P_{F-Al,Al} = P_{Si-Al,Al} = P_{Al-Al,Al} = \frac{N_{Al,Al}}{N_{Al,Al} + N_{Si,Al} + N_{F,Al}} \quad ,$$

$$P_{F-Si,Al} = P_{Si-Si,Al} = P_{Al-Si,Al} = \frac{N_{Si,Al}}{N_{Al,Al} + N_{Si,Al} + N_{F,Al}} \quad ,$$

$$P_{F-F,Al} = P_{Si-F,Al} = P_{Al-F,Al} = \frac{N_{F,Al}}{N_{Al,Al} + N_{Si,Al} + N_{F,Al}} .$$

Einsetzen in Gl. (13.33) liefert

$$(13.37) \quad U_{0,Al} = \frac{n_{Al}}{2(N_{Al,Al} + N_{Si,Al} + N_{F,Al})} \left[N_{Al,Al}^2 \varepsilon_{Al-Al,Al} + N_{Si,Al}^2 \varepsilon_{Si-Si,Al} + N_{F,Al}^2 \varepsilon_{F-F,Al} + 2 N_{Al,Al} N_{F,Al} \varepsilon_{Al-F,Al} + 2 N_{Si,Al} N_{F,Al} \varepsilon_{Si-F,Al} + 2 N_{Al,Al} N_{Si,Al} \varepsilon_{Al-Si,Al} \right] .$$

Daraus folgt

$$(13.38) \quad \frac{\partial U_{0,Al}}{\partial N_{F,Al}} = \frac{n_{Al}}{2[N_{Al,Al} + N_{Si,Al} + N_{F,Al}]^2} \left[N_{Al,Al}^2 (2\varepsilon_{Al-F,Al} - \varepsilon_{Al-Al,Al}) + N_{Si,Al}^2 (2\varepsilon_{Si-F,Al} - \varepsilon_{Si-Si,Al}) + N_{F,Al}^2 (2\varepsilon_{F-F,Al} - \varepsilon_{F-F,Al}) + 2 N_{Al,Al} N_{Si,Al} (\varepsilon_{Al-F,Al} + \varepsilon_{Si-F,Al} - \varepsilon_{Al-Si,Al}) + 2 N_{Si,Al} N_{F,Al} (\varepsilon_{Si-F,Al} + \varepsilon_{F-F,Al} - \varepsilon_{Si-F,Al}) + 2 N_{Al,Al} N_{F,Al} (\varepsilon_{Al-F,Al} + \varepsilon_{F-F,Al} - \varepsilon_{Al-F,Al}) \right] .$$

Definiert man die Atomkonzentrationen

$$(13.39) \quad x_{Al} = \frac{N_{Al,Al}}{N_{Al,Al} + N_{Si,Al} + N_{F,Al}} \quad \text{und}$$

$$x_{Si} = \frac{N_{Si,Al}}{N_{Al,Al} + N_{Si,Al} + N_{F,Al}}$$

und setzt eine kleine Fremdatomkonzentration ($N_{F,Al} \ll N_{Al,Al} + N_{Si,Al}$) voraus, dann läßt sich Gl. (13.38) schreiben als

$$(13.40) \quad \frac{\partial U_{0,Al}}{\partial N_{F,Al}} \approx \frac{n_{Al}}{2} \left[x_{Al,Al}^2 (2\varepsilon_{Al-F,Al} - \varepsilon_{Al-Al,Al}) + x_{Si,Al}^2 (2\varepsilon_{Si-F,Al} - \varepsilon_{Si-Si,Al}) \right]$$

$$+ 2x_{\text{Al,Al}} x_{\text{Si,Al}} (\varepsilon_{\text{Al-F,Al}} + \varepsilon_{\text{Si-F,Al}} - \varepsilon_{\text{Al-Si,Al}}) \Big] .$$

Diese Gleichung läßt sich wie folgt deuten: In der letzten runden Klammer von Gl. (13.40) steht die Energieänderung, die bei der Spaltung einer Al-Si-Bindung durch ein Fremdatom bei gleichzeitiger Bildung einer Al-Fremdatom- und einer Si-Fremdatom-Bindung auftritt. Diese Energieänderung wird mit dem Anteil der Al-Atome an der Gesamtzahl der Atome und der Wahrscheinlichkeit $P_{\text{Al-Si,Al}}$, daß ein Al-Atom von einem Si-Atom umgeben ist, gewichtet. Analoges gilt für die anderen runden Klammern in Gl. (13.40). Alle gewichteten runden Klammern werden aufsummiert und mit der Zahl der nächsten Nachbarn und 1/2 multipliziert, um jede Bindung genau einmal zu zählen. Das ergibt die auf die Bindungen zu den nächsten Nachbarn zurückgehende Energieänderung beim Zufügen eines Fremdatoms zum Al. Weil $N_{\text{Si,Al}}$ temperaturabhängig ist ($N_{\text{Si,Al}}$ nimmt mit steigender Temperatur entsprechend dem Al-Si-Phasendiagramm Bild 11.1 zu), ist auch $\partial U_{0,\text{Al}}/\partial N_{\text{F,Al}}$ temperaturabhängig.

Berechnung von $\partial U_{\Delta T,\text{Al}}/\partial N_{\text{F,Al}}$: Mit steigender Temperatur nehmen Translations-, Rotations- und Schwingungsenergie der Fremdatome oder Fremdatomverbindungen in der Al-Si-Schmelze zu. Nach dem Gleichverteilungssatz (siehe Seite 227) gilt für genügend hohe Temperaturen

$$(13.41) \quad \frac{\partial U_{\Delta T,\text{Al}}}{\partial N_{\text{F,Al}}} \approx f_{\text{Al}} \frac{k_{\text{B}}T}{2} .$$

f_{Al} ist die Zahl der Freiheitsgrade eines Fremdatoms in der Schmelze. Hier soll vernachlässigt werden, daß f_{Al} selbst temperaturabhängig sein kann, weil sich mit steigender Temperatur die Zusammensetzung der Al-Si-Schmelze ändert.

- b) **Berechnung von $\partial V_{\text{Al}}/\partial N_{\text{F,Al}}$:** $\partial V_{\text{Al}}/\partial N_{\text{F,Al}}$ ist die Änderung des Al-Volumens, wenn ein Fremdatom zugefügt wird. $\partial V_{\text{Al}}/\partial N_{\text{F,Al}}$ hängt von der Größe des Fremdatoms und der Art der nächsten Nachbarn ab. Analog zur Temperaturabhängigkeit von $\partial V_{\text{Si}}/\partial N_{\text{F,Si}}$ (siehe Gl. (13.26)) wird eine lineare Näherung gemacht:

$$(13.42) \quad \frac{\partial V_{\text{Al}}}{\partial N_{\text{F,Al}}} \approx V_{0,\text{F,Al}} [1 + \gamma_{\text{Al}} (T - T_0)]$$

$V_{0,\text{F,Al}}$ ist das Volumen eines Fremdatoms im Al bei T_0 und γ_{Al} ist eine Konstante.

- c) **Berechnung von $\partial S_{\text{Al}}/\partial N_{\text{F,Al}}$:** $\partial S_{\text{Al}}/\partial N_{\text{F,Al}}$ ist die Änderung der Mischungsen-

tropie, wenn dem Al ein Fremdatom zugefügt wird. Die Mischungsentropie S_{Al} ist proportional zum natürlichen Logarithmus aus der Zahl $(N_{\text{Al,Al}} + N_{\text{Si,Al}} + N_{\text{F,Al}})!$ der möglichen Anordnungen von $N_{\text{Al,Al}} + N_{\text{Si,Al}} + N_{\text{F,Al}}$ Atomen im Al [13.2 Seite 88]. Die Anordnungen, die durch einfaches Vertauschen gleichartiger Al-, Si- oder Fremdatome zustande kommen, dürfen nicht mehrfach gezählt werden:

$$(13.43) \quad S_{\text{Al}} = k_B \ln \left(\frac{(N_{\text{Al,Al}} + N_{\text{Si,Al}} + N_{\text{F,Al}})!}{N_{\text{Al,Al}}! N_{\text{Si,Al}}! N_{\text{F,Al}}!} \right) .$$

Mit der Stirling-Näherung (13.28) folgt

$$(13.44) \quad S_{\text{Al}} \approx k_B (N_{\text{Al,Al}} + N_{\text{Si,Al}} + N_{\text{F,Al}}) \ln(N_{\text{Al,Al}} + N_{\text{Si,Al}} + N_{\text{F,Al}}) \\ - k_B N_{\text{Al,Al}} \ln(N_{\text{Al,Al}}) - k_B N_{\text{Si,Al}} \ln(N_{\text{Si,Al}}) - k_B N_{\text{F,Al}} \ln(N_{\text{F,Al}}) .$$

Daraus erhält man

$$(13.45) \quad \frac{\partial S_{\text{Al}}}{\partial N_{\text{F,Al}}} \approx -k_B \ln \left(\frac{N_{\text{F,Al}}}{N_{\text{Al,Al}} + N_{\text{Si,Al}} + N_{\text{F,Al}}} \right) \\ \approx -k_B \ln \left(\frac{C_{\text{F,Al}}}{C_{\text{Al,Al}} + C_{\text{Si,Al}}} \right) .$$

$C_{\text{Al,Al}}$ und $C_{\text{Si,Al}}$ sind die Konzentrationen (Zahl der Atome pro Volumen) der Al- und der Si-Atome im Al. Die letzte Näherung in Gl. (13.45) gilt für kleine Fremdatomkonzentrationen.

Einsetzen der Gln. (13.40), (13.41), (13.42) und (13.45) in (13.14) liefert das chemische Potential der Fremdatome im Al

$$(13.46) \quad \mu_{\text{F,Al}} \approx \frac{n_{\text{Al}}}{2} \left[x_{\text{Al,Al}}^2 (2\varepsilon_{\text{Al-F,Al}} - \varepsilon_{\text{Al-Al,Al}}) \right. \\ \left. + x_{\text{Si,Al}}^2 (2\varepsilon_{\text{Si-F,Al}} - \varepsilon_{\text{Si-Si,Al}}) \right. \\ \left. + 2x_{\text{Al,Al}} x_{\text{Si,Al}} (\varepsilon_{\text{Al-F,Al}} + \varepsilon_{\text{Si-F,Al}} - \varepsilon_{\text{Al-Si,Al}}) \right] \\ + f_{\text{Al}} \frac{k_B T}{2} + p V_{0,\text{F,Al}} [1 + \gamma_{\text{Al}} (T - T_0)] \\ + k_B T \ln \left(\frac{C_{\text{F,Al}}}{C_{\text{Al,Al}} + C_{\text{Si,Al}}} \right) .$$

13.5 Der Al-Si-Segregationskoeffizient

Gemäß Gl. (13.12) sind die chemischen Potentiale im Al und Si während des Getterns gleich. Einsetzen der Gln. (13.31) und (13.46) in Gl. (13.12) ergibt

$$\begin{aligned}
 (13.47) \quad 0 \approx & \frac{n_{\text{Al}}}{2} \left[x_{\text{Al,Al}}^2 (2\varepsilon_{\text{Al-F,Al}} - \varepsilon_{\text{Al-Al,Al}}) + x_{\text{Si,Al}}^2 (2\varepsilon_{\text{Si-F,Al}} - \varepsilon_{\text{Si-Si,Al}}) \right. \\
 & \left. + 2x_{\text{Al,Al}} x_{\text{Si,Al}} (\varepsilon_{\text{Al-F,Al}} + \varepsilon_{\text{Si-F,Al}} - \varepsilon_{\text{Al-Si,Al}}) \right] \\
 & - \frac{n_{\text{Si}}}{2} (2\varepsilon_{\text{Si-F,Si}} - \varepsilon_{\text{Si-Si,Si}}) \\
 & + (f_{\text{Al}} - 6) \frac{k_B T}{2} \\
 & + p(V_{0,\text{F,Al}} \gamma_{\text{Al}} - V_{0,\text{F,Si}} \gamma_{\text{Si}})(T - T_0) + p(V_{0,\text{F,Al}} - V_{0,\text{F,Si}}) \\
 & + k_B T \ln \left(\frac{C_{\text{F,Al}}}{C_{\text{F,Si}}} \frac{C_{\text{Si,Si}}}{C_{\text{Al,Al}} + C_{\text{Si,Al}}} \right) .
 \end{aligned}$$

Durch Auflösen nach dem Segregationskoeffizienten $m = C_{\text{F,Al}}/C_{\text{F,Si}}$ erhält man

$$(13.48) \quad \boxed{\frac{C_{\text{F,Al}}}{C_{\text{F,Si}}} \approx \frac{C_{\text{Al,Al}} + C_{\text{Si,Al}}}{C_{\text{Si,Si}}} \exp(a) \exp\left(\frac{b}{T}\right) \exp\left(\frac{\Delta u_0}{k_B T}\right)}$$

mit

$$(13.49) \quad a = \frac{1}{2} (6 - f_{\text{Al}}) + \frac{p}{k_B} (V_{0,\text{F,Si}} \gamma_{\text{Si}} - V_{0,\text{F,Al}} \gamma_{\text{Al}}) ,$$

$$(13.50) \quad b = \frac{p}{k_B} (V_{0,\text{F,Si}} - V_{0,\text{F,Al}}) - \frac{p T_0}{k_B} (V_{0,\text{F,Si}} \gamma_{\text{Si}} - V_{0,\text{F,Al}} \gamma_{\text{Al}}) ,$$

$$\begin{aligned}
 (13.51) \quad \Delta u_0 &= \frac{\partial U_{0,\text{Si}}}{\partial N_{\text{F,Si}}} - \frac{\partial U_{0,\text{Al}}}{\partial N_{\text{F,Al}}} \\
 &= \frac{n_{\text{Si}}}{2} (2\varepsilon_{\text{Si-F,Si}} - \varepsilon_{\text{Si-Si,Si}}) \\
 &\quad - \frac{n_{\text{Al}}}{2} \left[x_{\text{Al,Al}}^2 (2\varepsilon_{\text{Al-F,Al}} - \varepsilon_{\text{Al-Al,Al}}) + x_{\text{Si,Al}}^2 (2\varepsilon_{\text{Si-F,Al}} - \varepsilon_{\text{Si-Si,Al}}) \right. \\
 &\quad \left. + 2x_{\text{Al,Al}} x_{\text{Si,Al}} (\varepsilon_{\text{Al-F,Al}} + \varepsilon_{\text{Si-F,Al}} - \varepsilon_{\text{Al-Si,Al}}) \right] .
 \end{aligned}$$

Im folgenden werden die Größenordnungen der Beiträge zum Segregationskoeffi-

zienten abgeschätzt:

- a) **Erster Faktor auf der rechten Seite von Gl. (13.48):** Für $C_{Al,Al}$ und $C_{Si,Al}$ liegen keine Werte bei verschiedenen Temperaturen vor. Zur Abschätzung wird reines Al bei 300 K angenommen. Dann ist $C_{Si,Al} = 0$ und $C_{Al,Al} = 6 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$ [13.4 Seite 188]. Für reines Si gilt $C_{Si,Si} = 5 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$ bei 300 K [13.4 Seite 1185]. Folglich ist der Faktor $(C_{Al,Al} + C_{Si,Al})/C_{Si,Si}$ von der Größenordnung 1.
- b) **Erster Summand von Gl. (13.49):** Nimmt man an, daß die Fremdatome in der Al-Schmelze frei beweglich sind, dann ist $f_{Al} = 3$. Weil dies der minimale Wert von f_{Al} ist, gilt für den ersten Summanden von a : $(6 - f_{Al})/2 \leq 1,5$.
- c) **Zweiter Summand von Gl. (13.49):** Der normale Atmosphärendruck beträgt ca. $1 \times 10^5 \text{ Pa}$, so daß $p/k_B = 7 \times 10^{27} \text{ K m}^{-3}$. $V_{0,F,Al}$, $V_{0,F,Si}$, γ_{Al} und γ_{Si} hängen von der Fremdatomspezies und der Art des Einbaus des Fremdatoms in das Al bzw. Si ab. Hier soll die Größenordnung von $V_{0,F,Al}\gamma_{Al}$ und $V_{0,F,Si}\gamma_{Si}$ abgeschätzt werden: Das Al-Teilsystem ist eine Flüssigkeit, die sich im allgemeinen viel stärker thermisch ausdehnt als das feste Si-Teilsystem. γ von sich stark ausdehnenden Flüssigkeiten beträgt ca. $2 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ [13.1 Seite 195], während γ_{Si} einen Wert von ca. $2 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ besitzt [13.1 Seite 719]. Wenn man für $V_{0,F,Al}$ und $V_{0,F,Si}$ die Volumina von Al-Atomen in reinem Al ($V_{0,F,Al} = 1,7 \times 10^{-29} \text{ m}^3$ bei 300 K) und von Si-Atomen in reinem Si ($V_{0,F,Si} = 2,0 \times 10^{-29} \text{ m}^3$ bei 300 K) annimmt, sind beide Werte ungefähr gleich groß. Aus $\gamma_{Si} \ll \gamma_{Al}$ folgt dann, daß $V_{0,F,Si}\gamma_{Si}$ gegenüber $V_{0,F,Al}\gamma_{Al}$ vernachlässigt werden kann. Nimmt man für γ_{Al} einen sehr großen Wert von $2 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ an, so wird $V_{0,F,Al}\gamma_{Al} = 3,4 \times 10^{-32} \text{ m}^3 \text{ K}^{-1}$ und $p V_{0,F,Al}\gamma_{Al}/k_B = 2,4 \times 10^{-4}$. Der zweite Summand von a kann also gegenüber dem ersten Summanden vernachlässigt werden, so daß $a \leq 1,5$ [vgl. b)]. Einsetzen ergibt für die erste Exponentialfunktion auf der rechten Seite von Gl. (13.48) einen Wert kleiner als 4,5.
- d) **b aus Gl. (13.50):** Mit obigen Abschätzungen für p , $V_{0,F,Al}$, $V_{0,F,Si}$, γ_{Al} und γ_{Si} wird $p(V_{0,F,Si} - V_{0,F,Al})/k_B = 0,021 \text{ K}$ und $p(V_{0,F,Si}\gamma_{Si} - V_{0,F,Al}\gamma_{Al})T_0/k_B = 0,072$ bei $T_0 = 300 \text{ K}$. Folglich ist die zweite Exponentialfunktion auf der rechten Seite von Gl. (13.48) ≈ 1 .
- e) **Letzte Exponentialfunktion in Gl. (13.48):** Beim Al-Gettern von z. B. Co in Si wurde ein Segregationskoeffizient von 4×10^6 bei 820°C [13.8 Seite 24] gemessen. Im Fall von Fe ergab sich $1,2 \times 10^5$ bei 845°C [13.8 Seite 32]. Weil diese Werte sehr groß, die ersten drei Faktoren auf der rechten Seite von Gl. (13.48) gemäß obigen Abschätzungen aber klein sind, muß Δu_0 große positive

Werte besitzen. Aus Gl. (13.51) geht hervor, daß Δu_0 die Differenz zwischen den Bindungsenergien eines Fremdatoms im Si und Al bei T_0 ist. Ein großer Segregationskoeffizient geht also auf eine große Bindungsenergie­differenz zurück. Vernachlässigt man die Temperaturabhängigkeit von $x_{\text{Al,Al}}$ und $x_{\text{Si,Al}}$ in Gl. (13.51), dann folgt aus $\Delta u_0 \gg 0$, daß der Segregationskoeffizient mit steigender Temperatur exponentiell abnimmt. In [13.9] wurde dieses Verhalten für das Al-Gettern von unbekannt­en Fremdatomspezies experimentell bestätigt.

13.6 Zusammenfassung

Voraussetzung für eine große Gettere­ffizienz ist ein großer Segregationskoeffizient $m = C_{\text{F,Al}}/C_{\text{F,Si}}$. Dieser ist in guter Näherung gegeben durch

$$(13.52) \quad \boxed{\frac{C_{\text{F,Al}}}{C_{\text{F,Si}}} \approx K \exp\left(\frac{\Delta u_0}{k_B T}\right)} \quad (\text{siehe Gl. (13.48)}).$$

Für genügend hohe Temperaturen (mindestens größer als die Debyetemperatur von Si) ist K nur geringfügig temperaturabhängig und hat einen positiven Wert von ca. 4,5 oder kleiner. Δu_0 ist die Differenz zwischen den Bindungsenergien eines Fremdatoms im Si und Al. Wenn man die Temperaturabhängigkeit der Zusammensetzung der Al-Si-Schmelze vernachlässigt und annimmt, daß sich die Atome in parabolischen Potentialtöpfen befinden (Vernachlässigung anharmonischer Effekte), dann ist Δu_0 temperaturunabhängig und der Segregationskoeffizient fällt mit steigender Temperatur im wesentlichen exponentiell ab. Das erklärt das in Kapitel 8 vor lichtinduzierter Degradation gemessene starke Absinken der Volumenlebensdauer der Al-geget­terten mc Si-Wafer mit steigender Gettertemperatur.

Ferner ist es prinzipiell möglich, aus den Gln. (13.48) bis (13.51) den Segregationskoeffizienten und somit die Gettere­ffizienz eines Prozesses zu berechnen. Bislang sind jedoch nur wenige Messungen von den in die Rechnung eingehenden Materialeigenschaften (insbesondere den wichtigen Bindungsenergien) bekannt.

13.7 Referenzen zu Anhang 13

- 13.1 C. Gerthsen und H. Vogel, *Physik*, 17. Auflage (Springer-Verlag, Berlin 1993).
- 13.2 C. Kittel und H. Krömer, *Physik der Wärme*, 4. Auflage (R. Oldenbourg Verlag, München 1993).

- 13.3 P. Haasen, *Physikalische Metallkunde*, 3. Auflage (Springer-Verlag, Berlin 1994).
- 13.4 Katalog der Firma Merck KGaA, *Chemikalien - Reagenzien* (Darmstadt 1999).
- 13.5 H. Ibach, *Thermal expansion of silicon and zinc oxide (I)*, physica status solidi (b) **31** (1969) 625.
- 13.6 H. Ibach und H. Lüth, *Festkörperphysik*, 5. Auflage (Springer-Verlag, Berlin 1999).
- 13.7 I. N. Bronstein, K. A. Semendjajew, G. Musiol und H. Mühlig, *Taschenbuch der Mathematik*, 2. Auflage (Verlag Harry Deutsch, Frankfurt am Main 1995) S. 352.
- 13.8 M. F. Apel, *Untersuchung der Auflösungskinetik von CoSi_2 -Ausscheidungen in Silizium mittels in-situ-Messung der Kobaltausdiffusion beim Aluminium-Gettern* (Dissertation, Göttingen 1996).
- 13.9 A. Luque, A. Moehlecke, R. Lagos and C. Del Canizo, *Segregation model for Si gettering by Al*, physica status solidi (a) **155** (1996) 43.

Danksagung

Ich möchte mich bei allen herzlich bedanken, die zum Entstehen und Gelingen der vorliegenden Arbeit beigetragen haben. Mein besonderer Dank gilt:

Herrn **Prof. Dr. Rudolf Hezel** für die sehr gute Betreuung dieser Arbeit und die Schaffung hervorragender Rahmenbedingungen.

Herrn **Prof. Dr. Martin Henzler** für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Herrn **Dr. habil. Armin G. Aberle** für sehr viele fruchtbare Diskussionen.

Herrn **Dr. Axel Metz** für wertvolle Anregungen und die sehr gute Zusammenarbeit.

Meiner Mitdotorandin und Zimmerkollegin Frau **Beate Lenkeit** für die hilfreiche Unterstützung in Rat und Tat und die sehr angenehme Atmosphäre.

Allen Mitarbeitern des PSI-Projekts, insbesondere Herrn **Dr. Rolf Brendel** (Baye-risches Zentrum für Angewandte Energieforschung) und Frau **Marita Steinhof**, für die sehr gute Zusammenarbeit bei der Herstellung von Dünnschicht-Solarzellen.

Herrn **Dr. Valery Yerokhov** (State University „Lviv Polytechnic“, Ukraine) für sein großes Engagement bei der Herstellung und Charakterisierung von porösem Si.

Herrn **Dr. Mohan Narayanan** (Solarex, Frederick, USA) für die Überlassung zahlreicher ausgesuchter mc Si-Wafer und die gute Projektarbeit.

Den Herren **Dr. Andrés Cuevas** (Australian National University, Canberra) und **Dr. Ron Sinton** (Sinton Consulting, Boulder, USA) für die anregenden Diskussionen zum Thema quasistatische und quasitransiente Lebensdauer-messungen.

Herrn **Christopher Berge** für die sehr gute Zusammenarbeit bei der Entwicklung

professioneller Software.

Herrn **Davorin Pavic** für die Herstellung von porösen SiO₂-Schichten im Sol-Gel-Verfahren und die Unterstützung bei Reflexions- und Transmissionsmessungen.

Herrn **Dr. Jan Schmidt** für anregenden Diskussionen zu den Themen Ladungsträgerlebensdauern und lichtinduzierte Degradation von kristallinem Silizium.

Frau **Agnes Merkle** für die Prozessierung großflächiger mc Si-Wafer.

Herrn **Carsten Hampe** für die sehr gute Zusammenarbeit bei der Herstellung großflächiger mc Si-Solarzellen.

Den Herren **Richard Auer**, **Stefan Beisse** und **Michael Weiß** für ihren unermüdlichen Einsatz zur Instandhaltung der Reinraumtechnologie.

Allen Mitarbeitern der mechanischen Werkstatt für die Anfertigung von Komponenten.

Den Herren **Dr. habil B. Rheinländer** und **Dr. Mathias Schubert** (Universität Leipzig, Fakultät für Physik und Geisteswissenschaften) für ihre Unterstützung bei spektralellipsometrischen Messungen.

Herrn **Dr. Stefan Glunz** und Frau **Ute Schubert** (Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme, Freiburg) für die Überlassung dielektrischer Schichten für optische Messungen.

Herrn **Dr. Peter Willich** (Fraunhofer-Institut für Schicht- und Oberflächentechnik, Braunschweig) für SIMS-Messungen.

Herrn **Hans Gochermann** (Gochermann Solar Technology, Holm) für wertvolle Diskussionen zum Thema Photovoltaik-Module.

Herrn **Dr. Arndt Mücklich** (Forschungszentrum Rossendorf) für transmissions-elektronenmikroskopische Untersuchungen.

Allen Institutsmitarbeitern für die vielfältige Unterstützung und das sehr angenehme Arbeitsklima.

Veröffentlichungen

Teile der vorliegenden Arbeit wurden bereits vorab veröffentlicht in:

1. H. Nagel, J. Schmidt, A. G. Aberle and R. Hezel, *Exceptionally high bulk minority-carrier lifetimes in block-cast multicrystalline silicon*, Proceedings of the 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference (Stephens, Bedford 1997) p. 762.
2. H. Nagel, A. G. Aberle and R. Hezel, *Determination of optical constants of semitransparent films and substrates for silicon solar cell applications*, Proceedings of the 2nd World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion (Stephens, Bedford 1998) p. 1422.
3. H. Nagel, A. Metz, A. G. Aberle and R. Hezel, *Photovoltaic module with enhanced optical performance*, Proceedings of the 2nd World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion (Stephens, Bedford 1998) p. 2400.
4. R. Ekai, M. Verbeek, H. Nagel, R. Auer, A. G. Aberle and R. Hezel, *Optimisation of SiN antireflection coatings for encapsulated and non-encapsulated silicon solar cells with V-groove surface texture*, Proceedings of the 2nd World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion (Stephens, Bedford 1998) p. 1430.
5. C. Berge, J. Schmidt, B. Lenkeit, H. Nagel and A. G. Aberle, *Comparison of effective carrier lifetimes in silicon determined by transient and quasi-steady-state photoconductance measurements*, Proceedings of the 2nd World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion (Stephens, Bedford 1998) p. 1426.
6. H. Nagel, C. Berge and A. G. Aberle, *Generalized analysis of quasi-steady-state and quasi-transient measurements of carrier lifetimes in semiconductors*, J. Appl. Phys. **86** (1999) 6218.
7. H. Nagel, A. G. Aberle and R. Hezel, *Optimised antireflection coatings for planar silicon solar cells using remote PECVD silicon nitride and porous*

- silicon dioxide*, Progress in Photovoltaics 7 (1999) 245.
8. H. Nagel, A. G. Aberle and S. Narayanan, *Method for the evaluation of the influence of gettering and bulk passivation on non-uniform block-cast multi-crystalline Si solar cells*, Solid State Phenomena **67-68** (1999) 503.
 9. H. Nagel, A. Metz and R. Hezel, *Porous SiO₂ films prepared by remote plasma-enhanced chemical vapour deposition – A novel antireflection coating technology for photovoltaic modules*, Solar Energy Materials and Solar Cells **65** (2000) 71.
 10. H. Nagel, B. Lenkeit, R. A. Sinton, A. Metz and R. Hezel, *Relationship between effective carrier lifetimes in silicon determined under steady-state and transient illumination*, Proceedings of the 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference (James & James, London 2000) p. 93.
 11. H. Nagel, A. Merkle, A. Metz and R. Hezel, *Permanent reduction of excess-carrier-induced recombination centers in solar-grade Czochralski silicon by a short yet effective anneal*, Proceedings of the 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference (James & James, London 2000) p. 1197.
 12. K. Feldrapp, D. Scholten, S. Oelting, H. Nagel, M. Steinhof, R. Auer and R. Brendel, *Thin monocrystalline Si solar cells fabricated by the porous Si (PSI) process using ion assisted deposition*, Proceedings of the 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference (James & James, London 2000) p. 1703.
 13. V. Yerokhov, R. Hezel, H. Nagel, I. Semochko and O. Tsisaruk, *Development of profitable methods of texturing for silicon solar cells*, Proceedings of the 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference (James & James, London 2000) p. 138.
 14. V. Yerokhov, R. Hezel, H. Nagel, I. Semochko, O. Tsisaruk and I. I. Melnyk, *Macroporous silicon as a cost-effective texture for silicon solar cells*, Proceedings of the Int. Conf. on Porous Semiconductors (Madrid, 2000).
 15. V. Yerokhov, I. I. Melnyk, H. Nagel and R. Hezel, *Preparation and characterisation of hydrogenated porous silicon based antireflection coatings for silicon solar cells*, Materials Science and Engineering, in press.

16. V. Yerokhov, R. Hezel, M. Lipinski, R. Ciach, H. Nagel, A. Mylyanych and P. Panek, *Cost-effective methods of texturing for silicon solar cells*, Solar Energy Materials and Solar Cells **72** (2002) 291.
17. V. Yerokhov, R. Hezel, M. Lipinski, R. Ciach, H. Nagel, A. Mylyanych and P. Panek, *Cost-effective methods of texturing for silicon solar cells*, Proceedings of the E-MRS Spring Meeting (Strasbourg 2001).
18. V. Yerokhov, R. Hezel, M. Lipinski, R. Ciach, H. Nagel, A. Mylyanych and P. Panek, *Cost-effective porous silicon technology for silicon solar cell industrial application*, NATO ASI (Sozopol 2001).
19. V. Yerokhov, I. I. Melnyk, H. Nagel and R. Hezel, *The use of hydrogenated porous silicon as antireflection coating for silicon solar cells*, Solar Energy Materials and Solar Cells, in press.
20. H. Nagel and R. Hezel, *Gettering of light-induced recombination centers in boron-doped block-cast multicrystalline silicon*, Proceedings of the 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference (2001), p. 1404.
21. V. Yerokhov, R. Hezel, M. Lipinski, H. Nagel, A. Mylyanych and P. Panek, *Cost-effective porous silicon technology for solar cells industrial application*, Proceedings of the 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference (2001), p. 335.

Im Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit eingereichte Patentanträge:

1. H. Nagel und A. Metz, *Verfahren zur Herstellung von porösen SiO_x -Schichten und poröse SiO_x -Schichten*, deutscher Patentantrag DE 199 12 737 (1999).
2. H. Nagel und A. Metz, *Verfahren zur Herstellung eines Photovoltaik Moduls und Photovoltaik Modul*, deutscher Patentantrag DE 197 52 678 (1999).

Während der vorliegenden Arbeit erstellte, kommerziell erhältliche Software:

C. Berge, B. Lenkeit und H. Nagel, *QSSWin 2.7*, Programm zur Auswertung quasi-statischer und quasitransienter Ladungsträgerlebensdauermessungen.



Lebenslauf

Name	Henning Nagel
Geburtsdatum	03.01.1968
Geburtsort	Osterode am Harz
1974-1978	Grundschule, Osterode
1978-1980	Orientierungsstufe, Osterode
1980-1987	Gymnasium, Osterode Abschluß: Allgemeine Hochschulreife
1987-1989	Soldat auf Zeit
1989-1995	Physik-Studium an der Technischen Universität Clausthal
1991	Vordiplom in Physik und Mathematik
1994-1995	Diplomarbeit bei Prof. Dr. R. Labusch am Institut für Angewandte Physik der TU Clausthal <i>Beladung von a-Si:H-Schichten mit atomarem Wasserstoff</i>
1995	Physik-Diplom
1995	Wissenschaftlicher Mitarbeiter bei Prof. Dr. R. Labusch am Institut für Angewandte Physik der TU Clausthal
1995-2000	Wissenschaftlicher Mitarbeiter und Doktorand bei Prof. Dr. R. Hezel am Institut für Solarenergieforschung Hameln/Emmerthal
seit 2001	Abteilung Forschung und Entwicklung bei der RWE Solar GmbH, Heilbronn

Abkürzungen und Symbole

α	Absorptionskoeffizient
β	Neigungswinkel
Δn	Überschußelektronenkonzentration
Δn_{av}	ortsgemittelte Überschubelektronenkonzentration
$\Delta n_{av.stat}$	ortsgemittelte Überschubelektronenkonzentration im statischen Fall
Δp	Überschußlöcherkonzentration
Δu_0	Bindungsenergie­differenz
ε	Bindungsenergie; Proportionalitätskonstante
ε_{LID}	Konstante
$\varepsilon_{Si-F.Si}$	Bindungsenergie zwischen Si- und Fremdatom im Si
γ	Öffnungswinkel
γ_{Al}	Konstante, die die Temperaturabhängigkeit der Volumenänderung im Al-Teilsystem beschreibt
γ_{Si}	Konstante, die die Temperaturabhängigkeit der Volumenänderung im Si-Teilsystem beschreibt
η	Wirkungsgrad der Solarzelle
η_F	Gettereffizienz
η_{LID}	Gettereffizienz für lichtinduzierte Rekombinationszentren
λ	Wellenlänge
λ_Z	Parameter
$\mu_{e,p}$	Beweglichkeit der Elektronen im <i>p</i> -dotierten Gebiet
$\mu_{F,Al}$	chemisches Potential der Fremdatome im Al
$\mu_{F,Si}$	chemisches Potential der Fremdatome im Si
$\mu_{h,n}$	Beweglichkeit der Löcher im <i>n</i> -dotierten Gebiet
σ_n	Einfangquerschnitt für Elektronen
σ_p	Einfangquerschnitt für Löcher
σ_{Ph}	Photoleitfähigkeit
τ	Ladungsträgerlebensdauer
τ_{Auger}	Auger-Ladungsträgerlebensdauer
τ_b	Volumenladungsträgerlebensdauer

$\widehat{\tau}_b$	nach LID gemessene Volumenladungsträgerlebensdauer
τ_{Blitz}	Zeitkonstante der Blitzlampe
τ_{eff}	effektive Ladungsträgerlebensdauer
$\tau_{\text{eff.stat}}$	statisch gemessene effektive Ladungsträgerlebensdauer
$\tau_{\text{eff.trans}}$	transient gemessene effektive Ladungsträgerlebensdauer
$\tau_{\text{F.b}}$	Volumenladungsträgerlebensdauer aufgrund von Rekombination über getterbare Störstellen
τ_{ges}	Gesamt-Ladungsträgerlebensdauer
$\tau_{\text{LID.b}}$	Volumenladungsträgerlebensdauer aufgrund von Rekombination über lichtinduzierte Störstellen
τ_n	Ladungsträgerlebensdauer im n -dotierten Gebiet
τ_{n0}	SRH-Minoritätsladungsträgerlebensdauer im n -dotierten Halbleiter
τ_p	Ladungsträgerlebensdauer im p -dotierten Gebiet
τ_{p0}	SRH-Minoritätsladungsträgerlebensdauer im p -dotierten Halbleiter
τ_{rad}	strahlende Ladungsträgerlebensdauer
$\tau_{\text{res.b}}$	Volumenladungsträgerlebensdauer aufgrund von nicht getterbaren Störstellen, Auger- und strahlender Rekombination
τ_{SRH}	Shockley-Read-Hall-Ladungsträgerlebensdauer
ω	Winkelfrequenz
a	Parameter
A	Absorption; Fläche; Parameter
ARC	antireflection coating
AR-Schicht	Antireflexschicht
At%	Atomprozent
b	Parameter
B	Koeffizient der strahlenden Rekombination
B_0	Parameter
BSF	Back-Surface-Field
C_0	Parameter
$C_{0,\text{Al.Si}}$	Löslichkeit von Al in Si
$C_{0,\text{F.Si}}$	Fremdatomkonzentration im Si zur Zeit $t = 0$
C_a	ambipolarer Auger-Koeffizient
$C_{\text{Al,Al}}$	Zahl der Al-Atome pro Volumen im Al
$C_{\text{Al,AlSi}}$	Konzentration der Al-Atome in der Al-Si-Schmelze
C_{dop}	Dotierkonzentration
C_{en}	Proportionalitätskonstante für die Emissionsrate eines Elektrons vom Störniveau ins Leitungsband
C_{F}	Konzentration der Fremdatome

$C_{F,Al}$	Konzentration der Fremdatome im Al
$C_{F,Si}$	Konzentration der Fremdatome im Si
$C_{F,Si,min}$	Konzentration der Fremdatome im Si, für die die Gettereffizienz Eins ist
C_{LID}	Störstellenkonzentration lichtinduzierter Rekombinationszentren
C_n	Auger-Koeffizient des Elektron-Elektron-Loch-Prozesses
\tilde{C}_n	korrigierter Auger-Koeffizient
C_p	Auger-Koeffizient des Elektron-Loch-Loch-Prozesses
\tilde{C}_p	korrigierter Auger-Koeffizient
$C_{Si,AlSi}$	Konzentration der Si-Atome in der Al-Si-Schmelze
$C_{Si,Si}$	Zahl der Si-Atome pro Volumen im Si
CZ	Czochralski
d	Abstand; Dicke
$D_{0,F,Si}$	Diffusionskoeffizient der Fremdatome im Si bei unendlicher Temperatur
d_{Al}	Dicke der Al-Schicht
$D_{Al,Si}$	Diffusionskoeffizient von Al in Si
$D_{Cu,Al}$	Diffusionskoeffizient von Kupfer in Al
$D_{F,Si}$	Diffusionskoeffizient der Fremdatome im Si
DL	double layer
DLARC	zweilagige Antireflexschicht
DLTS	deep-level transient spectroscopy
D_n	Diffusionskonstante der Elektronen
$D_{Ni,Al}$	Diffusionskoeffizient von Nickel in Al
D_p	Diffusionskonstante der Löcher
d_{Si}	Dicke des Si-Wafers
$d_{Si,schmelz}$	Dicke des aufgeschmolzenen Bereichs des Si-Wafers
E	Energie
E_a	Aktivierungsenergie
E_c	Leitungsbandkante
$E_{e,c}$	Energie eines Elektrons im Leitungsband
$E_{e,v}$	Energie eines Elektrons im Valenzband
E_{F0}	Fermi-Niveau
E_{Fi}	intrinsisches Fermi-Niveau
E_g	Bandabstand
E_{Phonon}	Energie eines Phonons
E_t	Störniveau
E_v	Valenzbandkante
EVA	Ethylen-Vinyl-Acetat

f	Fermi-Verteilung
F_0	zeitlich konstanter Photonenfluß
f_{Al}	Zahl der Freiheitsgrade eines Fremdatoms im Al
FF	Füllfaktor
F_{Ph}	Photonenfluß
f_{Si}	Zahl der Freiheitsgrade eines Fremdatoms im Si
FZ	floating zone
g	Degenerationsfaktor
G	Photogenerationsrate
G_{Al}	freie Enthalpie des Al-Teilsystems
g_{Auger}	Korrekturfaktor für Auger-Rekombination
G_{av}	ortsgemittelte Photogenerationsrate
G_{ges}	freie Enthalpie des Gesamtsystems
G_{Si}	freie Enthalpie des Si-Teilsystems
h	Plancksche Konstante
\hbar	$= h/2\pi$
I	Lichtintensität
IQE	interne Quantenausbeute
ISFH	Institut für Solarenergieforschung Hameln/Emmerthal
J	Stromdichte
J_0	Sättigungsstromdichte
$\vec{J}_{F,Si}$	Teilchenstromdichte der Fremdatome im Si
J_{mpp}	Stromdichte am Punkt maximaler Leistungsabgabe
J_n	Elektronenstromdichte
J_{ph}	photogenerated Stromdichte
J_{sc}	Kurzschlußstromdichte
k	Extinktionskoeffizient
K	Parameter
k_B	Boltzmann-Konstante
\vec{k}_e	Wellenzahlvektor eines Elektrons
$\vec{k}_{e,c}$	Wellenzahlvektor eines Elektrons im Leitungsband
$\vec{k}_{e,v}$	Wellenzahlvektor eines Elektrons im Valenzband
\vec{k}_{Phonon}	Wellenzahlvektor eines Phonons
\vec{k}_{Photon}	Wellenzahlvektor eines Photons
l	natürliche Zahl; Größe von Mikrostrukturen einer Textur
L	Schmelze-(Si)-Liquiduslinie
LID	lichtinduzierte Degradation
m	Segregationskoeffizient
mc	multikristallin

MCZ-Prozeß	CZ-Prozeß mit zusätzlichem magnetischen Feld
MWPCD	microwave-detected photoconductance decay
n	Konzentration der Elektronen im Leitungsband; Brechungsindex; natürliche Zahl
N	natürliche Zahl
n_0	Konzentration der freien Elektronen im thermischen Gleichgewicht
N_A	Konzentration der Akzeptoren im p -dotierten Gebiet
n_{Al}	Zahl der nächsten Atomnachbarn im Al
N_c	effektive Zustandsdichte im Leitungsband
N_D	Konzentration der Donatoren im n -dotierten Gebiet
N_{dop}	Dotierkonzentration
n_{eff}	effektiver Brechungsindex
N_F	Zahl der Fremdatome
$N_{F,ges}$	Zahl der Fremdatome im Gesamtsystem
n_i	intrinsische Ladungsträgerdichte
n_L	Brechungsindex des zwischen Mikrostrukturen befindlichen Mediums
n_M	Brechungsindex des texturierten Mediums
n_{Si}	Koordinationszahl von Si
n_{SiO_2}	Brechungsindex von SiO_2
N_t	Konzentration der Störniveaus
$N_{t,max}$	maximal zulässige Störstellenkonzentration für $\tau_{ges} = 100 \mu s$
ORG	Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit (S)
p	Druck; Löcherkonzentration im Valenzband
P	Wahrscheinlichkeit
p_0	Konzentration der freien Löcher im thermischen Gleichgewicht
P_{Licht}	eingestrahelte Lichtleistung
P_{max}	maximal abgegebene Leistung
por	porös
p-polarisiert	parallel zur Einfallsebene polarisiert
$P_{Si-F,Si}$	Wahrscheinlichkeit, im Si neben einem Si-Atom ein Fremdatom zu finden
PV	Photovoltaik
q	Elementarladung
Q	Parameter
q_n	Parameter
R	Reflexion
R_{Auger}	Auger-Rekombinationsrate
R_{cn}	Einfangrate

R_{ceh}	Auger-Rekombinationsrate des Elektron-Elektron-Loch-Prozesses
R_{eff}	effektive Rekombinationsrate
R_{ehh}	Auger-Rekombinationsrate des Elektron-Loch-Loch-Prozesses
R_{ges}	Gesamtrekombinationsrate
R_n	Nettorate, mit der Elektronen aus dem Leitungsband eingefangen werden
R_p	Nettorate, mit der Löcher vom Valenzband eingefangen werden
RPECVD	remote plasma-enhanced chemical vapour deposition
R_{rad}	Nettorate der strahlenden Rekombination
R_{SRH}	Shockley-Read-Hall-Rekombinationsrate
RTP	rapid thermal processing
S	Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit (ORG)
$S_{0.\text{hinten}}$	ORG-Parameter an der Solarzellrückseite
$S_{0.\text{vorne}}$	ORG-Parameter an der Solarzellvorderseite
S_{Al}	Entropie des Al-Teilsystems
S_{hinten}	ORG an der Rückseite
SIMS	Sekundärionen-Massenspektrometrie
SL	single layer
SLARC	einlagige Antireflexschicht
s-polarisiert	senkrecht zur Einfallsebene polarisiert
S_{Si}	Entropie des Si-Teilsystems
STD	flacher thermischer Donator
S_{vorne}	ORG an der Vorderseite
t	Zeit
T	absolute Temperatur; Transmission
T_c	charakteristische absolute Temperatur
TD	thermischer Donator
TL	triple layer
TLARC	dreilagige Antireflexschicht
T_{max}	maximale absolute Temperatur des Prozesses
U	Spannung an der Solarzelle
U_{Al}	innere Energie des Al-Teilsystems
U_{mpp}	Spannung am Punkt maximaler Leistungsabgabe
U_{oc}	Leerlaufspannung
U_{Si}	innere Energie des Si-Teilsystems
UV	ultraviolett
V	Volumen
V_{Al}	Volumen des Al-Teilsystems
V_L	Volumenanteil des zwischen Mikrostrukturen befindlichen

	Mediums
$v_{n,th}$	thermische Geschwindigkeit der Elektronen im Leitungsband
$v_{p,th}$	thermische Geschwindigkeit der Löcher im Valenzband
V_{Si}	Volumen des Si-Teilsystems
V_{SiO_2}	Volumenanteil von SiO ₂
W	Waferdicke; Parameter
x	Ortskoordinate
X	Parameter
y	Ortskoordinate

Sachverzeichnis

A

Absorptionskoeffizient, von Si	15
Ag	42
Akzeptor	36
Al	42, 164
Antireflexschicht	
Dreifach-	91
Einfach-	91
optimierte	88
poröse	58
Zweifach-	91
Au	33, 41, 42
Auger-Koeffizient	28
ambipolarer	29
korrigierter	29

B

Bandabstand	14
Basis einer Solarzelle	45
Becquerel	1
Beweglichkeit	
von Ladungsträgern	48
von Molekülen	109
bifaciale Solarzelle	96
Blockgußverfahren	11
Bor	36, 42
Brechungsindex	85
effektiver	58, 111
effektiver, von SiO ₂	85

C

Co	41
Cr	33, 41, 42
Cr-B-Paar	33, 41
Cu	41, 42, 212
CZ	155

Czochralski-Verfahren	10
-----------------------------	----

D

Degenerationsfaktor	20
Dissoziieren	154
Donator	36
flacher thermischer	37
neuer	38, 42
thermischer	37, 42
Donator-Akzeptor-Paar	41
Dotierstoff	36

E

Eigenzwischengitteratom	33, 43
Einfangquerschnitt	
für Elektronen	19
für Löcher	22
Einfangrate	19
Ellipsometrie	195, 198
Emissionsrate	20
Emitter	45
Energie	
Bindungs-	225
innere	223
Enthalpie, freie	223
Entropie	223
Mischungs-	228, 233
Ethylen-Vinyl-Acetat	88
Eutektikum, Al-Si	202
Extinktionskoeffizient	85

F

Fe	33, 41, 42, 212
Fe ₂ O ₃	97
Fe-B-Paar	33, 41
Fermi-Niveau	20
intrinsisches	21

Fermi-Verteilung 20
Ficksches Gesetz
 erstes 215
 zweites 215
Fogging-Effekt 104, 111
Fremdatom 33
Fremdatompaar 36
Füllfaktor 46, 145

G

Ga 42
Gefüge 204
Generation 18
gesägte V-Gräben 68
Gettern 153
 Aluminium- 164
 externes 155
 extrinsisches 155
 injektionsinduziertes 155
 internes 10, 155
 intrinsisches 155
 Phosphor- 144, 158
 Relaxations- 155
 Segregations- 155
Gießharz 88
Gitterfehler 33
Gitterfehlerkonzentration,
 metallurgische 33
Glas
 B270 Kron- 83, 86, 97
 Fe₂O₃-reiches 97, 98
 Kalk-Natron- 85, 97
Gleichverteilungssatz der Energie
 227

H

Halbleiter, indirekter 14
Hochinjektion 23

I

Idealitätsfaktor 145

Indium 42
interstitiell 36

K

Kennwerte 146
 einer Solarzelle 47
Kick-Out-Mechanismus 43
Kohlenstoff 40
Komplex 36
Koordinationszahl 225
Korngränze 34
Kurzschlußstromdichte 46, 145

L

Ladungsträger, freie 17
Ladungsträgerdichte, intrinsische 21
Ladungsträgerlebensdauer
 Auger- 28
 effektive 121
 Gesamt- 31
 Minoritäts- 23
 Shockley-Read-Hall- 22
 strahlende 26
 Überschuß- 22
Ladungsträgertrapping 143
Leerlaufspannung 46, 145
Leerstelle 33, 43
Leitungsband 14
Leitungsbandkante 14
Light-Trapping 58

M

Materialausbeute 149
Mg 212
MgF₂ 87
Mikrostruktur von porösem SiO₂ 110
Mo 33
moleküldynamische Simulation 109
MWPCD-Messungen 143

N		S	
Ni	41, 42	Sägeschaden.....	155
Niedriginjektion.....	23	Sauerstoff.....	10, 36
Nukleationskeime	155	Segregationskoeffizient	221, 234
O		Selbstabschattung	109
optische Konstanten.....	85	Shockley-Read-Hall-Theorie.....	19
P		Silan-Verfahren	8
Passivierung.....	153	Silizium	
Wasserstoff-.....	34, 41	Baysix mc Si.....	11
Pd.....	42	Folien-.....	9
Phosphor	36	kolumnares mc Si	11
Photogeneration	14	metallurgisches	8
Photovoltaik-Effekt.....	1	polykristallines.....	8
Platin	33, 41, 42	poröses	59
POCl ₃	144	SiN, RPECVD	86
poröses SiO ₂	85, 103	Solarex.....	144
Potential, chemisches.....	224, 228	Solar-Silizium.....	2
Präzipitat.....	36	Standardbedingungen zur Messung	
SiO ₂ -.....	38, 39	des Wirkungsgrads.....	47
Pyramiden, zufällige.....	59	Störmiveau.....	18
Q		Störstelle.....	18
Quantenausbeute, interne.....	89	flache	23
R		tiefe	23
Randbereiche, schlechte.....	141	substitutionell.....	36
Rekombination.....	18	T	
Auger-.....	27	Textur	57
extrinsische	27	makroskopische	58
Gesamt-.....	31	Thallium	42
intrinsische.....	27	thermische Geschwindigkeit	
Shockley-Read-Hall-.....	19, 22	von Elektronen.....	20
strahlende.....	26	von Löchern.....	22
Rekombinationsmechanismen	18	TiO ₂	88
RPECVD.....	105	Titan.....	41, 42
RTP.....	144	trap.....	18
		Ü	
		Übergang	
		direkter.....	15
		indirekter.....	15
		Übergangsmetall.....	40, 42

Überschußelektronenkonzentration 21
Überschußladungsträger 18
Überschußlöcherkonzentration 22

V

Valenzband 14
Valenzbandkante 14
Vanadium 42
Versetzung 33, 35
V-Gräben, gesägte 59

W

Wasserstoff 41
Wirkungsgrad 47, 146

Z

Zn 42
ZnS 88
Zonenziehverfahren 9
Zustandsdichte, effektive 21, 22