

Ein verbessertes chemisches Modell der POCl_3 Diffusion für hocheffiziente Silizium Solarzellen

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation

von

Philip Jäger, M.Sc.

2023

Referent: Prof. Dr. rer. nat. habil. Detlef Bahnemann

Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. habil. Jan Schmidt

Tag der Promotion: 08.12.2022

„The chance to change is nearly gone,
the alternative is only one.
The final source of energy:
solar electricity“

aus „Electricity“ von Orchestral Manoeuvres in the Dark (1980)

I. Kurzzusammenfassung

In dieser Arbeit werden Untersuchungen zur Steigerung der Effizienz von Si-basierten PERC+ Solarzellen durch Optimierung der Emittereigenschaften präsentiert, sowie ein verbessertes chemisches Modell zur Diffusion von Phosphor während der POCl_3 Diffusion vorgestellt.

Zum Zeitpunkt der Erstellung dieser Arbeit war die Effizienz von PERC Zellen insbesondere durch Rekombination von Ladungsträgern auf der Vorderseite der Solarzelle limitiert. Dies beinhaltet zum einen die Rekombination im mittels POCl_3 Diffusion dotierten Emitter, zum anderen die Rekombination unter den Ag-Fingern der Vorderseitenkontakte. Beide Bereiche sollen in dieser Arbeit optimiert werden. Dafür wird zunächst die Ausbildung des selektiven Emitters durch Laserdotierung untersucht. Durch das Beschießen des mit Phosphorsilikatglas (PSG) belegten Wafers mit einem Laser wird Phosphor (P) aus dem PSG in den Si Wafer eingebracht. Dies senkt den Kontaktwiderstand R_C sowie die Rekombination unter den Ag-Fingern $J_{0,\text{Met}}$. Es zeigt sich jedoch, dass es durch das Laserdotieren zum Aufschmelzen der Pyramidenspitzen der texturierten Waferoberfläche kommt. Im ersten Ergebniskapitel werden deshalb die Auswirkungen von zwei Laserquellen mit den Wellenlängen 355 nm und 532 nm auf den Dotierprozess miteinander verglichen.

In den folgenden Kapiteln werden Ergebnisse zur Untersuchung der Auswirkungen von Oxidationsschritten während der POCl_3 Diffusion (in-situ Oxidation) und nach Abnahme des PSG (ex-situ Oxidation) auf die Emittersättigungsstromdichte $J_{0,e}$ dargestellt. Durch Senkung der Oberflächenkonzentration von P im Si Wafer und Verbesserung der Passiviereigenschaften wird der $J_{0,e}$ -Wert von $J_{0,e} = 106 \text{ fA/cm}^2$ ohne Oxidation auf $J_{0,e} = 60 \text{ fA/cm}^2$ nach in-situ Oxidation und auf $J_{0,e} = 22 \text{ fA/cm}^2$ nach zusätzlicher ex-situ Oxidation gesenkt. Für busbarlose Zellen wird ein Wirkungsgrad von $\eta = 21,9\%$ erzielt. Ein sich durch die längeren Oxidationszeiten ergebender Verlust im FF kann zunächst auf einen Verlust im pFF und durch Simulation der I - V -Kennlinie mit einem 2-Dioden-Modell auf einen Anstieg von Rekombination mit einem Idealitätsfaktor von 2 (J_{02}) zurückgeführt werden.

Abschließend wird durch systematische Variation der Eintreibzeit in O_2 - und N_2 -Atmosphäre der Einfluss der Gasphase auf das Diffusionsverhalten von P während der POCl_3 -Diffusion untersucht. Es zeigt sich, dass bei Eintreibzeiten in O_2 zwischen 0 und 120 min der Schichtwiderstand konstant bleibt. Es wird damit zum ersten Mal gezeigt, dass die Diffusion von P aus dem PSG in den Si Wafer vollständig unterdrückt werden kann. Die SiO_2 Schichtdicke wächst von $d_{\text{SiO}_2,\text{O}_2} = 2 \text{ nm}$ auf 10 nm an. Wird nun ein Eintrieb in N_2 angeschlossen, nimmt die SiO_2 Schichtdicke den temperaturabhängigen Gleichgewichtswert $d_{\text{SiO}_2,\text{eq}}$ an. Es zeigt sich, dass wenn $d_{\text{SiO}_2,\text{O}_2} > d_{\text{SiO}_2,\text{eq}}$, kein P in den Wafer diffundiert. Nur wenn $d_{\text{SiO}_2,\text{O}_2} < d_{\text{SiO}_2,\text{eq}}$ und N_2 Atmosphäre vorliegt, diffundiert P in den Si Wafer. Aus diesen Ergebnissen wird ein detailliertes Modell aufgestellt, welches diese Ergebnisse erklären kann. Es wird angenommen, dass die Diffusion von Si aus dem Wafer durch die SiO_2 Schicht zum PSG eine Schlüsselfunktion einnimmt. Nur durch Reaktion von Si mit P_2O_5 entsteht freier P, welcher in der Lage ist, in den Si Wafer zu diffundieren. In O_2 Atmosphäre und bei $d_{\text{SiO}_2,\text{O}_2} > d_{\text{SiO}_2,\text{eq}}$ wird dieser Prozess unterbunden.

Schlagnote: POCl_3 Diffusion, Phosphordiffusion, Diffusionsmodell, PERC+ Solarzellen, thermisches Budget, pFF Verlust

II. Abstract

In this work, investigations to increase the efficiency of Si-based PERC+ solar cells by optimizing the emitter properties are presented, as well as an improved chemical model for the diffusion of phosphorus during POCl_3 diffusion.

At the time of writing, the efficiency of PERC cells was limited, in particular, by recombination of charge carriers on the front surface of the solar cell. This includes recombination in the POCl_3 diffused, doped emitter on the one hand and recombination under the Ag fingers of the front surface contacts on the other hand. Both areas will be optimized in this work. For this purpose, the formation of the selective emitter by laser doping is investigated first. By treating the wafer covered with phosphosilicateglass (PSG) with laser pulses, phosphorus (P) is introduced from the PSG into the Si wafer. This lowers the contact resistance R_C as well as the recombination among the Ag fingers $J_{0,\text{Met}}$. However, it is found that laser doping results in melting of the pyramid peaks created by the texture. Therefore, in the first results chapter, the effects of two laser sources with wavelengths of 355 nm and 532 nm on the doping process are compared.

In the following chapters, results on the investigation of the effects of oxidation steps during POCl_3 diffusion (in-situ oxidation) and after removal of the PSG (ex-situ oxidation) on the emitter saturation current density $J_{0,e}$ are presented. By decreasing the surface concentration of P in the Si wafer and improving the passivation properties, the $J_{0,e}$ value of $J_{0,e} = 106 \text{ fA/cm}^2$ without oxidation is reduced to $J_{0,e} = 60 \text{ fA/cm}^2$ after in-situ oxidation and further reduced to $J_{0,e} = 22 \text{ fA/cm}^2$ after additional ex-situ oxidation. For busbarless cells, an efficiency of $\eta = 21.9\%$ is achieved. A loss in pFF resulting from the longer oxidation times can first be attributed to the pFF and, by simulating the I - V characteristic with a 2-diode model, to an increase of recombination with an ideality factor of 2 (J_{02}).

Finally, by systematically varying the drive-in time in O_2 - and N_2 -atmosphere, the influence of the gas phase on the diffusion behavior of P during POCl_3 diffusion is investigated. It is shown that for drive-in times in O_2 between 0 and 120 min, the sheet resistance remains constant. This proves for the first time that the diffusion of P from the PSG into the Si wafer can be completely suppressed. The SiO_2 film thickness increases from $d_{\text{SiO}_2,\text{O}_2} = 2 \text{ nm}$ to 10 nm. If a drive-in N_2 is added, the SiO_2 layer thickness reaches an temperature dependend equilibrium value $d_{\text{SiO}_2,\text{eq}}$. It is shown that when $d_{\text{SiO}_2,\text{O}_2} > d_{\text{SiO}_2,\text{eq}}$, no P diffuses into the wafer. Only when $d_{\text{SiO}_2,\text{O}_2} < d_{\text{SiO}_2,\text{eq}}$ and N_2 atmosphere is present, P diffuses into the Si wafer. From these results, a detailed chemical model is established which can explain these results. It is assumed that the diffusion of Si from the wafer through the SiO_2 layer to the PSG plays a key role. Only by the reaction of Si with P_2O_5 free P is formed, which is able to diffuse into the Si wafer. In O_2 atmosphere and at $d_{\text{SiO}_2,\text{O}_2} > d_{\text{SiO}_2,\text{eq}}$ this process is inhibited.

Keywords: POCl_3 diffusion, phosphorus diffusion, diffusion model, PERC+ solar cells, thermal budget, pFF loss

III. Abkürzungsverzeichnis

Ag	Silber
Al	Aluminium
B	Bor
Cz	nach dem Czochralski-Verfahren hergestellte Wafer
D_{Phosphor}	Phosphordosis im Wafer
D_{SK}	Durchmesser von Schmelzkugeln
$d_{\text{SiO}_2, \text{eq}}$	SiO ₂ Equilibrium Schichtdicke (im Gleichgewicht nach Eintrieb in N ₂)
$d_{\text{SiO}_2, \text{O}_2}$	SiO ₂ Schichtdicke nach Eintrieb in Sauerstoff
E_{C}	Energie des Leitungsbandes
E_{F}	Energie des Fermi-Niveaus
E_{g}	Energie der Bandlücke
E_{Puls}	Energie eines Laserpulses
E_{t}	Energie der Störstelle (t = traps)
E_{V}	Energie des Valenzbandes
ECV	Electrochemical Capacitance Voltage Measurement (Elektrochemische Kapazitäts-Spannungsmessung)
FF	Füllfaktor
GWp	Gigawatt Peak
HF	Wasserstofffluorid, Flusssäure
I_0	Sättigungsstrom
I_{Ph}	Photostrom
I_{SC}	Kurzschlussstrom
J_{02}	Sättigungsstromdichte der zweiten Diode im 2-Dioden-Modell
$J_{0,e}$	Sättigungsstromdichte des Emitters
$J_{0,\text{met}}$	Sättigungsstromdichte unter der Metallisierung (Kontaktfingern)
$J_{0,s}$	Sättigungsstromdichte der Oberfläche
j	Teilchenstrom
J_{SC}	Kurzschlussstromdichte

KAPITEL III. ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

KOH	Kaliumhydroxid
n	Teilchendichte
n_1, n_2	Idealitätsfaktoren im Zwei-Dioden-Modell
N_2	Stickstoff
\tilde{n}	komplexer Brechungsindex
Δn	Überschussladungsträgerdichte
N_A	Avogadrokonstante
n_D	Brechungsindex (wellenlängenabhängig)
N_{Dop}	Dotierstoffkonzentration
n_i	intrinsische Ladungsträgerkonzentration
$N_{surface}$	Konzentration des Dotierstoffes an der Waferoberfläche
N_t	Anzahl der Störstellen ($t = traps$)
nm	Nanometer
ORG	Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit
P	Phosphor
pFF	pseudo-Füllfaktor
PERC	Zelle mit passiviertem Emitter und Rückseite (engl: Passivated Emitter and Rear Cell)
PERC+	Bifaciale Zelle mit passiviertem Emitter und Rückseite (engl: Passivated Emitter and Rear Cell)
PSG	Phospho-Silikatglas
PV	Photovoltaik
$POCl_3$	Phosphoroxychlorid
q	Elementarladung
QSSPC	Quasi-statische Photoleitfähigkeitsmessung (engl: Quasi Steady State Photoconductance Measurement)
RCA	Reinigungssequenz, entwickelt von der Radio Corporation of America
R_c	Kontaktwiderstand
R_s	Serienwiderstand
R_{sheet}	Schichtwiderstand
REM	Rasterelektronenmikroskop
sccm	Standard Kubikzentimeter pro Minute
Si	Silizium
SIMS	Sekundärionen Massenspektroskopie

slm	Standardliter pro Minute
TWh	Terrawattstunden
V_{OC}	Leerlaufspannung
U_i	Rekombinationsrate des Rekombinationsmechanismus i
μm	Mikrometer
v_{th}	thermische Geschwindigkeit
τ_{eff}	Effektive Lebensdauer
τ_n	Lebensdauer der Elektronen
τ_p	Lebensdauer der Löcher

IV. Abbildungsverzeichnis

1.1	Strommix im Jahr 2020 in Deutschland [14]	20
1.2	Vergleich der Stromgestehungskosten verschiedener Arten der Stromerzeugung	22
2.1	Absorptionskoeffizient von Silizium als Funktion der Wellenlänge. Daten aus [20]	24
2.2	Absorptionsgrad A über die Weglänge l von Photonen in Si für verschiedene Wellenlängen	25
2.3	Spektrale Verluste einer Si Solarzelle. Dargestellt ist die maximal erzielbare Energie im Vergleich zum Sonnenspektrum (AM1.5G)	26
2.4	Schematische Darstellung a) einer monofacialen PERC und b) einer bifacialen PERC+ Solarzelle	27
2.5	Schematische Darstellung der Ausbildung eines p - n -Übergangs in einem Si Kristall	30
2.6	Schematische Darstellung der Bandverbiegung durch die Dotierungen und des p - n -Übergangs	31
2.7	Schematische Darstellung der Generation eines Elektron-Loch-Paares durch die Absorption eines Photons in einem indirekten Halbleiter	32
2.8	Schematische Darstellung der Auger-Rekombination	34
2.9	Schematische Darstellung der SRH Rekombination	35
2.10	Schematische, zweidimensionale Darstellung der Diffusion eines Fremdatoms (orange) in einem Kristallgitter über a) Leerstellen (Vancancys) im Kristallgitter oder b) Zwischengitterplätze (Interstitials).	36
2.11	Ein klassisches, aus einer POCl_3 Diffusion erhaltenes Dotierprofil von Phosphor in Silizium	39
2.12	Diffusionsmechanismus nach Hu, Fahey und Dutton [37]	40
2.13	Schematische Darstellung eines POCl_3 Diffusionsofens	42
2.14	Zeitlicher Verlauf der von Kooi vorgeschlagenen Reaktion 2.4.5 [45]	43
2.15	Schematische Darstellung des Modells nach Li et al. [57]	46

IV. Abbildungsverzeichnis

2.16	Schematische Darstellung der Ausbildung eines selektiven Emitters für PERC Zellen mithilfe von Rückätzen aus der Gasphase [62]	47
2.17	Schematische Darstellung der Ausbildung des selektiven Emitters mittels Laserdotierung (aus [64]).	48
3.1	Schematische Darstellung des 4-Spitzen-Messplatz	52
3.2	Schematische Darstellung eines einfachen Widerstandes	53
3.3	Beispielhafte Darstellung der Auswertung einer TLM Messung	53
3.4	Schematische Darstellung der realen Probenstruktur für die TLM Messung . .	54
3.5	a) Schematische Darstellung eines IV-Testers und b) Darstellung einer IV-Kennlinie	56
3.6	Ersatzschaltbild einer realen Solarzelle	57
3.7	Sinton WCT-120 Lebensdauer-Tester	58
3.8	Bestimmung der Schichtdicken von PSG und SiO ₂ über die Ätzrate nach Basore et al. [51]	60
3.9	Schematische Darstellung eines ECV Profilometers	62
3.10	Beispielhafte Darstellung von drei ECV Profilen	63
4.1	Auftragung von $J_{0,met}$ über die Oberflächenkonzentration $N_{surface}$	66
4.2	REM Aufnahmen der abgerundeten Pyramidenspitzen	68
4.3	Durchmesser der abgerundeten Pyramidenspitzen	69
4.4	REM Bilder der Schmelzkugeln nach Laserdotierung	70
4.5	Kontaktwiderstände nach Splitgruppen	72
4.6	Reflexionsmessungen nach Abrundung der Pyramidenspitzen	73
4.7	$J_{0,e}$ Werte der unterschiedlichen Diffusionen in Abhängigkeit vom Zustand der Pyramidenspitzen	74
4.8	Phosphoremitter in einer durch Textur erhaltenen Pyramide	75
4.9	Inhomogenität des Laserdotierens durch den Laser der Wellenlänge $\lambda = 355$ nm	76
4.10	Auftragung des Schichtwiderstandes über die Laserfluenz	77
4.11	REM Aufnahmen der Pyramidenspitzen nach Laserdotierung mit verschiedenen Laserfluenzen mit $\lambda = 355$ nm und $\lambda = 532$ nm	78
4.12	Auftragung des Durchmessers der Schmelzkugeln a) über die Laserfluenz und b) über den Schichtwiderstand	79

5.1	Zellstrukturen mit und ohne ex-situ Oxidation	83
5.2	Teststrukturen zur Untersuchung des Beitrags des Emitters und des Si Materials	84
5.3	Beispielhafte Darstellung der interpolierten $suns-iV_{OC}$ -Kurven aus der Emitterteststruktur, der Bulkteststruktur sowie der kombinierten Kurve aus beiden Datensätzen.	85
5.4	ECV Profile der Emitter ohne Oxidation, mit in-situ Oxidation sowie zusätzlicher ex-situ Oxidation	88
5.5	IV Parameter aller Splitgruppen	89
5.6	Vergleich der pFF Werte vollständiger PERC Zellen mit den iFF Werten aus Teststrukturen	91
6.1	Schematische Darstellung der Rezeptdetails für die verwendeten Ofenprozesse für die $POCl_3$ Diffusion	95
6.2	Abhängigkeit der SiO_2 Schichtdicke von den Eintriebsparametern	99
6.3	Auftragung des Emitter Schichtwiderstandes über die Oxidationszeit bei $829\text{ }^\circ\text{C}$	100
6.4	Entwicklung des Schichtwiderstandes mit der SiO_2 Schichtdicke	101
6.5	Entwicklung der ECV Profile mit längerem Eintrieb in O_2 und nach Eintrieb in O_2 und anschließend in N_2	102
6.6	Auftragung des Emitterschichtwiderstandes R_{sheet} über die Differenz der SiO_2 Schichtdicke nach Eintrieb in O_2 und zusätzlichem Eintrieb in N_2 ($d_{SiO_2,eq}$) und der SiO_2 Schichtdicke nach Eintrieb ausschließlich in O_2 (d_{SiO_2,O_2})	103
6.7	SIMS Messung von PSG, SiO_2 und Si Wafer	104
7.1	Diffusionsprozesse und Reaktionen für unterschiedliche SiO_2 Schichtdicken und Atmosphären	108

Inhaltsverzeichnis

Zitat	1
I Kurzzusammenfassung	3
II Abstract	5
III Abkürzungsverzeichnis	7
IV Abbildungsverzeichnis	13
1 Einleitung	19
2 Grundlagen	23
2.1 Physik der Silizium-Solarzelle	23
2.1.1 Absorption und Stromgeneration in der Silizium-Solarzelle	23
2.1.2 Aufbau einer industrietypischen PERC Solarzelle	26
2.1.3 Der <i>p-n</i> -Übergang	29
2.1.4 Rekombinationspfade	30
2.2 Festkörperdiffusion	36
2.3 Diffusion von Phosphor in Silizium	38
2.4 Die POCl ₃ Diffusion	41
2.4.1 Prozesstechnologie und chemische Vorgänge bei der POCl ₃ Diffusion . .	41
2.4.2 Modelle zur Diffusion von Phosphor während des Eintriebs	45
2.5 Der selektive Emitter	46
3 Experimentelle Methoden	51
3.1 4-Spitzen-Messung	51
3.2 Messung des Kontaktwiderstandes mittels Transferlängen-Messung (TLM) . . .	52
3.3 Messung der <i>IV</i> -Kennlinie einer Solarzelle	54
3.4 Lebensdauerermessung mittels Photoleitfähigkeit	57

Inhaltsverzeichnis

3.5	Bestimmung der Dicke von PSG und SiO ₂ über die Ätzrate in verdünnter HF-Lösung	59
3.6	Elektrochemische Kapazitäts-Spannungs-Messung (ECV)	61
4	Aufschmelzverhalten von Pyramidenspitzen durch Laserdotierung	65
4.1	Einfluss abgerundeter Pyramidenspitzen auf das Schmelzverhalten	65
4.2	Laserdotierung mit Wellenlängen von $\lambda = 532$ nm und $\lambda = 355$ nm für die Ausbildung des selektiven Emitters	75
5	Einfluss von Oxidationsschritten während der POCl₃ Diffusion und nach Abnahme des PSG auf den pseudo Füllfaktor	81
5.1	$J_{0,e}$ und iV_{OC} Optimierung durch Oxidationsschritte während und nach der POCl ₃ Diffusion	81
5.2	Analyse des Verlustes im pseudo-Füllfaktor in Abhängigkeit vom Temperaturbudget	90
6	Auswirkung von Eintrialschritten in O₂ und N₂ auf die Phosphordiffusion und die Entwicklung der SiO₂ Schichtdicke	93
6.1	Eintrieb in O ₂ -Atmosphäre	96
6.2	Eintrieb in O ₂ -Atmosphäre mit anschließendem Eintrieb in N ₂ -Atmosphäre . . .	100
6.3	Untersuchung des PSG/SiO ₂ Schichtstapels mittels Sekundärionen Massenspektroskopie	103
7	Chemisches Modell zur Diffusion von Phosphor während der Oxidation und während des Eintriebs in N₂ Atmosphäre	107
7.1	Ein detailliertes chemische Modell zur P Diffusion und zur Entwicklung der SiO ₂ Schichtdicke in O ₂ und N ₂ Atmosphäre	107
7.2	Diskussion und Einordnung des detaillierten chemischen Modells	110
8	Zusammenfassung und Ausblick	113
	Literaturverzeichnis	117
	Liste der Veröffentlichungen	125
	Danksagung	125

Lebenslauf

129

1. Einleitung

Die Vereinten Nationen bezeichnen den Klimawandel als eine der größten Herausforderungen, denen sich die Menschheit derzeit stellen muss [1], Greenpeace hält sie sogar für die Größte [2]. Der Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), im allgemeinen Sprachgebrauch und im Folgenden als „Weltklimarat“ bezeichnet, hat in seinem „Climate Change 2014“ Report eine große Anzahl an Risiken aufgelistet, welche von der Klimaerwärmung ausgehen könnten [3]. Dazu zählen unter anderem eine eingeschränkte Versorgung mit Wasser und Lebensmitteln durch Dürren, Erhöhung des Konfliktpotentials in Krisenregionen, Azidifizierung der Ozeane, Anstieg des Meeresspiegels, Verringerung der Biodiversität und extreme Wetterereignisse [3]. Im Kyotoprotokoll von 1997 [4] wurden die folgenden Gase als Verursacher des den Klimawandel verursachenden Treibhauseffektes klassifiziert: Kohlendioxid CO_2 , Methan CH_4 , Distickstoffmonoxid N_2O , Schwefelhexafluorid SF_6 sowie die Gruppen der Hydrofluor- und Perfluorcarbone. Durch die Strahlungsenergie der Sonne wird die Erdoberfläche erwärmt und gibt diese Wärme zum Teil als Infrarotstrahlung wieder ab. Die Treibhausgase absorbieren diese Strahlung und reflektieren sie auf die Erde zurück. Die Wärme wird so in der Atmosphäre gespeichert und sorgt für die Erwärmung des Weltklimas [5]. Der mit Abstand größte Anteil entfällt dabei mit etwa 87% auf CO_2 [6]. Während die Emission von Treibhausgasen in Deutschland von 1990 bis 2018 um 31% reduziert werden konnten, steigt diese weltweit seit Jahren kontinuierlich an. Von 1990 bis 2014 erhöhte sich die globale Treibhausgasemission um 50% [7]. Um die Auswirkungen des Klimawandels in Grenzen zu halten, beschloss der Weltklimarat 2015 in Paris, Maßnahmen zu ergreifen, um die Erderwärmung auf „deutlich unter“ $2\text{ }^\circ\text{C}$ im Vergleich zum vorindustriellen Zeitalter zu beschränken [8]. Bereits heute ist die globale Temperatur auf der Erde um $0,8\text{ }^\circ\text{C}$ höher als vor der Industrialisierung [9]. Im Jahr 2012 lag die CO_2 -Konzentration bei ca. 390 ppm [10], drei Jahre später war sie schon auf ca. 400 ppm [11] gestiegen. Der Weltklimarat hat einen Grenzwert von 450 ppm berechnet, bis zu dem es wahrscheinlich ist, dass die Erderwärmung unter $2\text{ }^\circ\text{C}$ gehalten werden kann [12]. Ein Großteil der CO_2 Emissionen wird nach wie vor bei der Verbrennung von fossilen Brennstoffen wie Öl und Gas sowie Stein- und Braunkohle verursacht. Neben dem Verkehrssektor mit 20,8% und der verarbeitenden Industrie mit 22,7% trägt der Energiesektor mit 38,6% mit Abstand am meisten zur CO_2 Emission bei [13]. Im Energiesektor liegt also großes Potential, den Ausstoß von

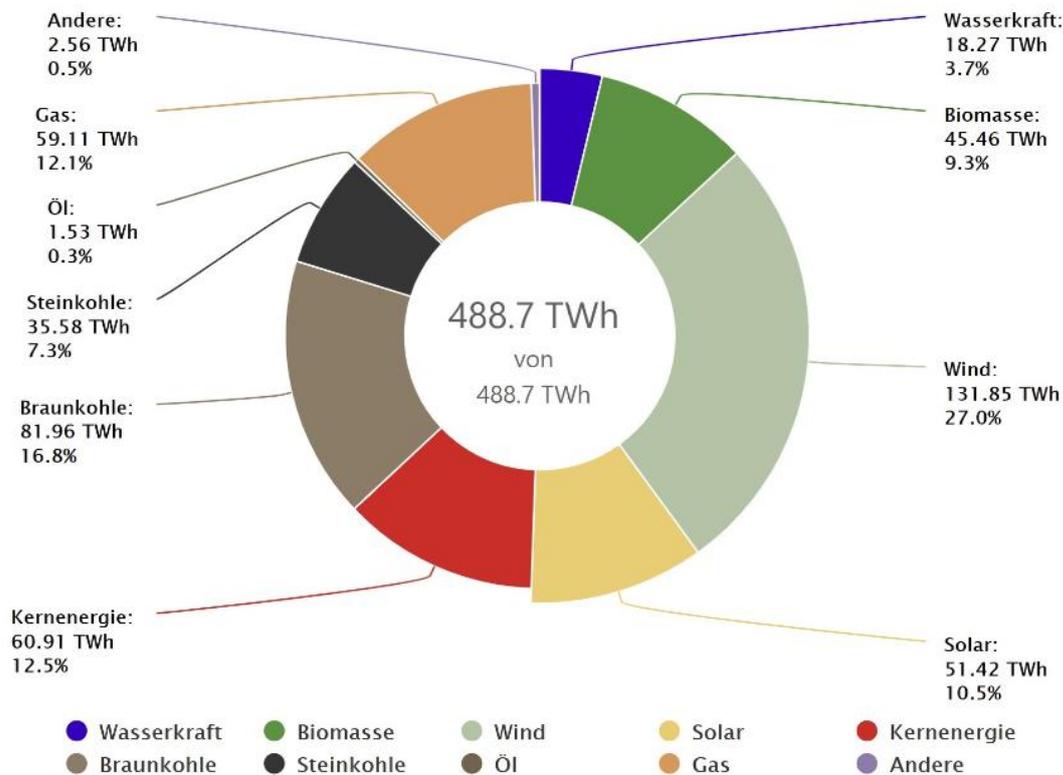


Abbildung 1.1.: Strommix im Jahr 2020 in Deutschland [14]

Treibhausgasen zu reduzieren. Im Jahr 2020 bestand der Strommix in Deutschland bereits zu 50% aus erneuerbaren Energien (siehe Abb. 1.1) [14]. Dabei lieferte die Solarenergie mit 51 TWh einen Beitrag von 10,5% zur Gesamtstromerzeugung. Das Potential für die Nutzung der Solarenergie auf Bestandsdächern wurde 2010 zu 161 GW_p abgeschätzt [15]. Bei durchschnittlich etwa 1900 Sonnenstunden in Deutschland im Jahresmittel [16] ergibt sich alleine hier ein Potenzial von ca. 300 TWh und damit die Möglichkeit mehr als 50% des Jahresenergiebedarfs Deutschlands alleine durch Ausnutzung der bereits vorhandenen Dachfläche zu decken. Die Nutzung von Freiflächen auf dem Land oder auf dem Wasser sind dabei noch nicht berücksichtigt. Allein für NRW geht man davon aus, 34 TWh auf Freiflächen erwirtschaften zu können [17]. Der mögliche Nutzen der Solarenergie für die Reduzierung des CO₂-Ausstoßes zur Erreichung der deutschen, aber auch der globalen Klimaziele ist also enorm.

Entscheidend für den Erfolg beim Ausbau der erneuerbaren Energien ist in der freien Marktwirtschaft die Konkurrenzfähigkeit der (Stromgestehungs-) Kosten mit anderen stromerzeu-

genden Technologien. Abb. 1.2 zeigt die Auswertung einer Studie des Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme (ISE), welche zu dem Ergebnis kommt, dass die Photovoltaik in Deutschland bereits heute zu vergleichbaren oder sogar niedrigeren Kosten Strom produzieren kann, als konventionelle Kraftwerke, die auf fossile Brennstoffe angewiesen sind [18]. Um die Stromgestehungskosten weiter zu senken, gibt es prinzipiell zwei Ansätze. Zum einen können die Produktionskosten für die Photovoltaikmodule reduziert werden, indem zum Beispiel hochpreisiges Material wie Silber für die Vorderseitenmetallisierung eingespart oder dünnere Si Wafer verwendet werden, ohne dabei die Effizienz zu verringern. Zum anderen kann versucht werden, die Effizienz der Solarzellen zu optimieren und dabei die Produktionskosten nicht oder nur so weit zu erhöhen, dass die Verbesserung der Effizienz wirtschaftlich sinnvoll bleibt. Letzterer Ansatz wird in dieser Arbeit verfolgt und präsentiert. Die Optimierung des Emitters von industrietypischen PERC(+) Si Solarzellen zur Effizienzsteigerung ist ein Hauptthema dieser Arbeit.

Zu diesem Zweck wurden unterschiedliche Ansätze gewählt. So soll die Ausbildung des selektiven Emitters durch einen sehr schlanken Laserdotierprozess optimiert werden. Die Verwendung eines selektiven Emitters ermöglicht niedrige Phosphorkonzentrationen zwischen den Silberfingern und durch die Laserdotierung deutlich höhere Phosphorkonzentrationen unter den Silberfingern. Diese Maßnahme führt zu geringen Emittersättigungsstromdichten im Zwischenfingerbereich bei niedrigen Kontaktwiderständen zwischen den Silberfingern und dem Si Wafer. Zum Zweck der Optimierung werden zum einen die Pyramidenspitzen nasschemisch abgerundet, zum anderen zwei verschiedene Laserquellen miteinander verglichen. Eine weitere Möglichkeit die Effizienz zu steigern ist die Reduzierung der Rekombinationsströme im POCl_3 diffundierten Emitter. Dies kann durch Senkung der Phosphorkonzentration im Si Wafer erreicht werden. Dafür werden Oxidationsschritte während und nach der POCl_3 Diffusion durchgeführt. Diese Maßnahmen sind kostengünstig und trotzdem in der Lage, die Effizienz von Si-basierten Solarzellen zu steigern.

In Kapitel 2 werden zunächst die physikalischen Grundlagen einer Si Solarzelle beschrieben sowie Aufbau und Funktion einer PERC+ Solarzelle. Außerdem werden Diffusionsvorgänge dargestellt und der Industriestandard für die Ausbildung des pn -Übergangs, die POCl_3 -Diffusion, beschrieben. Kapitel 3 stellt die experimentellen Mess- und Auswertemethoden dar. In Kapitel 4 wird die Auswirkung der Abrundung von Pyramidenspitzen sowie eine Variation der Laserquelle auf das Aufschmelzverhalten der Pyramiden beim Laserdotieren zur Ausbildung des selektiven Emitters untersucht. Kapitel 5 stellt die Auswirkung von in-situ und ex-situ Oxidationsschritten während und nach der POCl_3 Diffusion auf den Emittersättigungs-

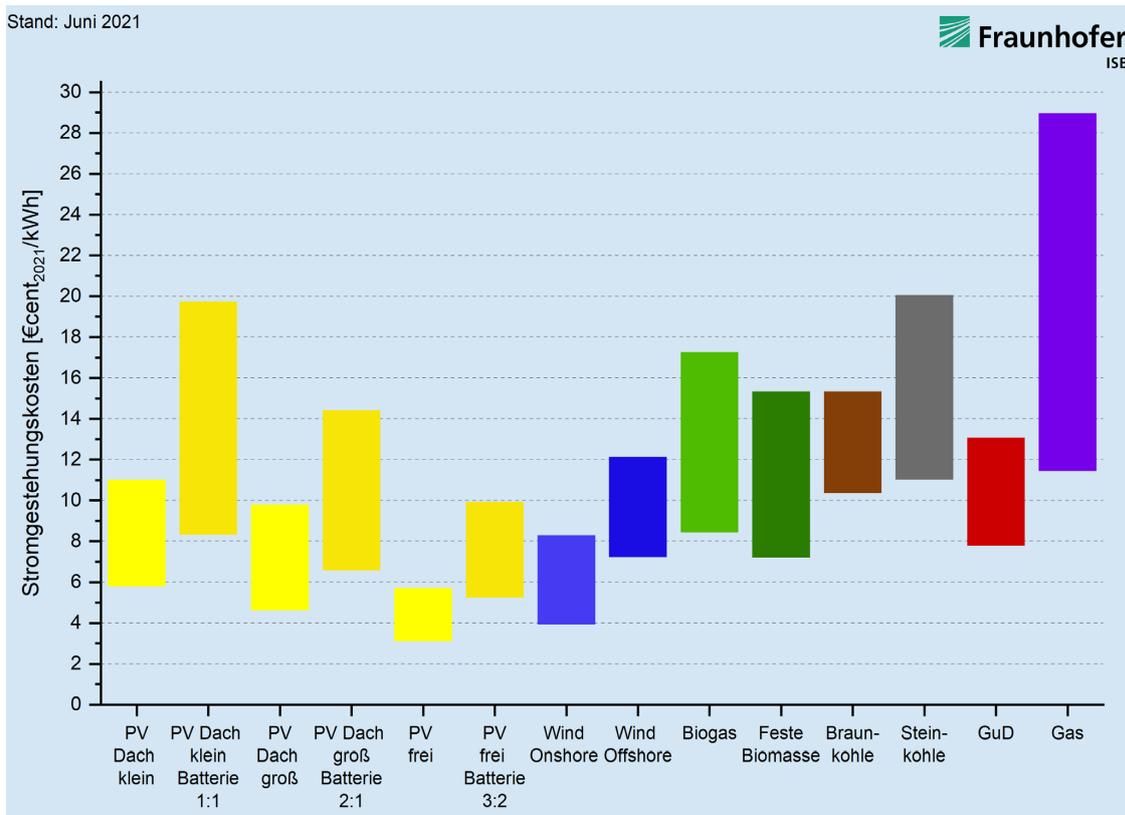


Abbildung 1.2.: Vergleich der Stromgestehungskosten verschiedener Photovoltaikanlagen (gelb) mit Windkraft, Biomasse sowie auf fossilen Brennstoffen beruhenden Kraftwerken im Juni 2021 [18]. Die Kosten der Photovoltaik sind mit denen der anderen Energieformen vergleichbar, die Kosten von Gaskraftwerken unterbieten sie sogar deutlich.

strom und den pseudo Füllfaktor pFF und damit auf die Effizienz von Si Solarzellen dar. Kapitel 6 zeigt die Auswirkungen von O_2 und N_2 Atmosphären während des Eintriebs bei unterschiedlichen SiO_2 Schichtdicken auf das Diffusionsverhalten von P aus dem PSG in den Si Wafer. Aus diesen Ergebnissen wird dann in Kapitel 7 ein erweitertes, chemisches Modell aufgestellt, welches die im Vorigen präsentierten Ergebnisse auf atomarer Ebene beschreibt. Abgeschlossen wird die Arbeit mit einer Zusammenfassung und einem Ausblick in Kapitel 8.

2. Grundlagen

2.1. Physik der Silizium-Solarzelle

2.1.1. Absorption und Stromgeneration in der Silizium-Solarzelle

Silizium ist ein Halbleiter der vierten Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente. Trifft ein Photon mit einer Energie, die mindestens so groß ist wie die Bandlücke $E_g = 1,12$ eV auf kristallines Silizium, so kann dieses absorbiert werden, wobei ein Elektron-Loch-Paar generiert werden kann. Das Elektron wird ins Leitungsband angeregt, während ein Loch im Valenzband zurückbleibt [19]. Diese Ladungsträgergeneration wird als photoelektrischer Effekt bezeichnet und ist die Basis für die Umwandlung der Strahlungsenergie der Sonne in elektrische Energie.

Um die Absorption von Strahlung in Medien zu beschreiben, muss zunächst die Permittivität in Formel 2.1 betrachtet werden:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r. \quad (2.1)$$

Dabei entspricht ε_0 der Permittivität im Vakuum, auch Feldkonstante genannt und ε_r der stoffabhängigen, relativen Permittivität. In nicht magnetischen Medien ist der komplexe Brechungsindex gegeben durch

$$\tilde{n} = \sqrt{\varepsilon_r} = n + ik \quad (2.2)$$

mit dem reellen Teil des Brechungsindex $n = c/c_m$ und c der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum und c_m der Lichtgeschwindigkeit im entsprechenden Medium. Der imaginäre Teil k führt zu einer Abschwächung der Feldamplituden und ist deshalb proportional zur Absorption des Lichtes in diesem Material. Daraus ergibt sich der wellenlängenabhängige Absorptionskoeffizient

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}. \quad (2.3)$$

Abb. 2.1 zeigt die Auftragung des Absorptionskoeffizienten α in Abhängigkeit von der Wellenlänge für Si. Die Bandlücke E_g liegt bei $\lambda = 1108$ nm. Der Absorptionskoeffizient steigt für

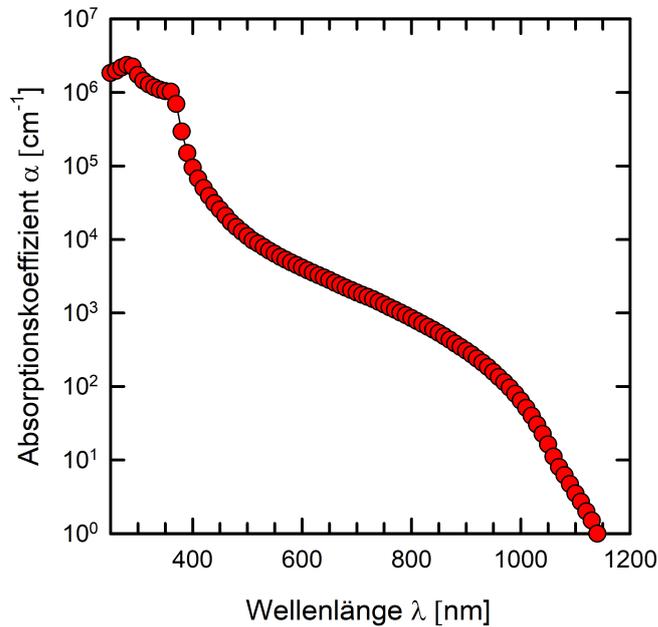


Abbildung 2.1.: Absorptionskoeffizient von Silizium als Funktion der Wellenlänge. Daten aus [20]

Photonen höherer Energien nur langsam an, da es sich bei Si um einen Halbleiter mit einer indirekten Bandlücke handelt. Das bedeutet, dass das Maximum des Valenzbandes und das Minimum des Leitungsbandes unterschiedliche Werte im k -Raum besitzen. Es wird deshalb ein Phonon benötigt, um den Übergang eines Elektrons über die Bandlücke zu erreichen, was zu einer sehr geringen Übergangswahrscheinlichkeit für Photonen mit geringer Energie führt. Je höher die Energie des Photons, desto wahrscheinlich ist ein direkter Bandübergang, was den Absorptionskoeffizienten für niedrigere Wellenlängen steigen lässt.

Die Absorption in Halbleitern wird über das Lambert-Beersche Gesetz entsprechend

$$I = I_0 \cdot \exp(-\alpha(\lambda) \cdot l) \tag{2.4}$$

beschrieben. Dabei entspricht I_0 der in den Halbleiter eingestrahnten Lichtleistung, I der den Halbleiter durchdringenden Lichtleistung und l der Weglänge des Lichtes im Halbleiter. Durch Umformen ergibt sich der wellenlängenabhängige Absorptionsgrad A :

$$A(\lambda, l) = 1 - \exp(-\alpha(\lambda) \cdot l). \tag{2.5}$$

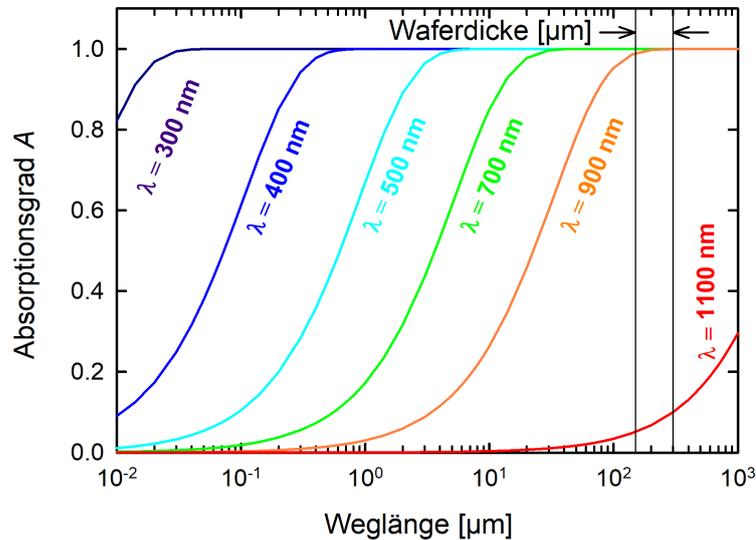


Abbildung 2.2.: Absorptionsgrad A über die Weglänge l von Photonen in Si für verschiedene Wellenlängen

In Abb. 2.2 ist der Absorptionsgrad A nach Gleichung 2.5 dargestellt. Photonen mit einer Wellenlänge von 300 nm haben bereits nach einer Eindringtiefe von 50 nm einen Absorptionsgrad nahe 1, während Photonen mit einer Wellenlänge von 400 nm bereits ca. 500 nm tief ins Silizium eindringen, bis sie vollständig absorbiert wurden. Licht nahe der Bandlücke von Si von 1100 nm benötigt eine mehrere cm dicke Si Schicht, um vollständig absorbiert zu werden. Bei einer Waferticke von 150 - 300 μm für industrietypische Si Zellen würde diese Wellenlänge nur noch zu maximal 10% absorbiert und damit kaum noch zur Erzeugung von Elektronen-Loch-Paaren und damit zur Stromerzeugung beitragen. Durch sogenanntes „Light-Trapping“, bei dem die Photonen innerhalb des Siliziumwafers mehrfach an der Rück- und Vorderseite reflektiert werden, erhöht sich die Weglänge und damit die Absorption von Photonen mit geringer Energie in modernen Zellen deutlich.

Neben Effizienzverlusten durch nicht absorbierte Photonen, kann nicht die gesamte Energie hochenergetischer Photonen genutzt werden, sondern maximal bis zum Betrag der Bandlücke E_g . Die überschüssige Energie geht durch Thermalisierung verloren. Shockley und Queiser haben bereits 1961 ein maximales Wirkungsgradlimit von ca. 30% für Single-Junction Si Solarzellen berechnet, welche die oben genannten spektralen Verluste einbezieht [21]. Anschaulich dargestellt werden die Verluste hochenergetischer und niederenergetischer Photonen in Abb. 2.3 [22]. Neuere Berechnungen kommen durch Anpassung der Auger-Parameter auf ein

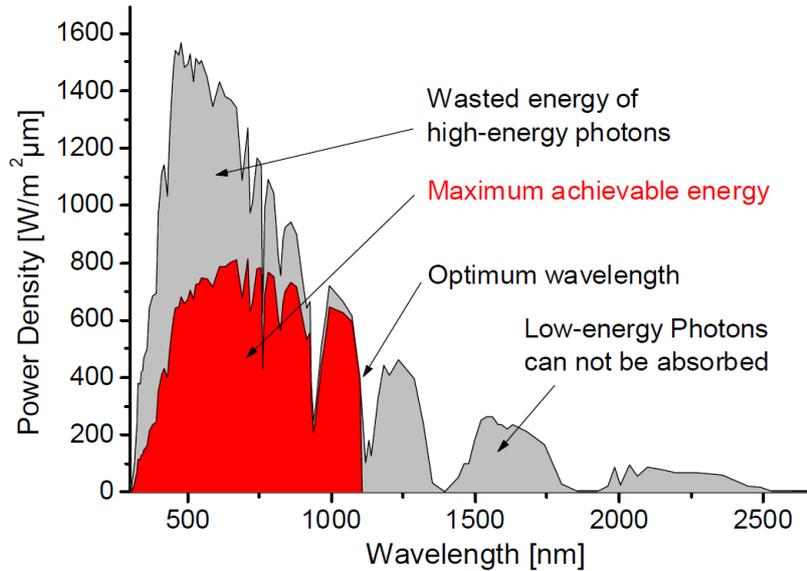


Abbildung 2.3.: Spektrale Verluste einer Si Solarzelle [22]. Dargestellt ist die maximal erzielbare Energie im Vergleich zum Sonnenspektrum (AM1.5G). Photonen mit einer Wellenlänge $\lambda > 1100 \text{ nm}$ und damit oberhalb der Bandlücke E_g werden nicht absorbiert und tragen nicht zur Stromerzeugung bei. Photonen mit einer Energie $> E_g$ werden absorbiert, wobei nur die Energie in Höhe der Bandlücke genutzt werden kann. Die überschüssige Energie wird thermalisiert und verursacht nur eine Erwärmung der Zelle.

theoretisches Limit von 29,56% [23], während als realistisches Ziel für optimierte Zellen ein Limit von 26% abgeschätzt wurde [24]. Durch Aufbringen beider Kontakte auf die Rückseite der Solarzellen konnte dieses Limit mit der aktuellen Weltrekordeffizienz für Single-Junction Si Zellen von 26,7% jedoch bereits überschritten werden [25].

2.1.2. Aufbau einer industrietypischen PERC Solarzelle

Heutzutage werden kommerzielle Solarzellen fast ausschließlich aus hochreinem, vordotiertem Silizium produziert [26]. Dafür wird das hochreine Silizium aufgeschmolzen und unter Schutzgasatmosphäre an einem Impfkristall ein sogenannter Ingot aus der Schmelze gezogen. Diese Methode wird nach seinem Erfinder Czochralski-Verfahren genannt und liefert einkristallines Silizium, welches im Idealfall keine Kristallfehler aufweist. Dieses Material nennt sich Cz-Material. Eine andere Methode ist das gießen der Schmelze in eine Form. Beim Abkühlen entstehen dabei viele Kristallisationskeime, an denen das Silizium beginnt auszukristallisieren. Diese Verfahren liefert multikristallines Silizium mit Korngrenzen und vielen Kristallfeh-

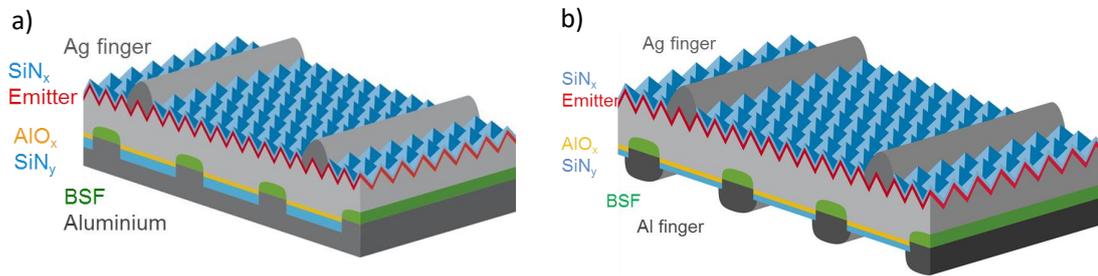


Abbildung 2.4.: Schematische Darstellung a) einer monofacialen PERC und b) einer bifacialen PERC+ Solarzelle (Darstellung aus [28])

lern, welches als mc-Material bezeichnet wird. Aus den in beiden Verfahren erhaltenen großen Si-Blöcken werden dann mithilfe von Diamantsägen die Wafer herausgeschnitten. Der überwiegende Anteil des Wafermaterials besteht heute aus *p*-Typ Material mit Bor-Dotierung und zuletzt vermehrt auch Gallium-Dotierung, es kommt jedoch für manche Architekturen auch *n*-Typ Material mit Phosphordotierung zum Einsatz. Aus diesen Wafern können Solarzellen mit unterschiedlichen Aufbauten erzeugt werden. Die am häufigsten verwendete Architektur ist die sogenannte Passivated Emitter and Rear Cell (PERC) [27]. Eine schematische Darstellung ist in Abb. 2.4 gezeigt. Die linke Darstellung zeigt eine PERC Zelle mit vollflächiger Aluminium-Metallisierung auf der Rückseite, die rechte Darstellung eine PERC+ Zelle, bei welcher die Rückseite nur mit Fingern bedruckt wird und welche aufgrund des dadurch möglichen Lichteinfall von der Rückseite als bifacial bezeichnet wird. Dieser Zelltyp besitzt aktuell das beste Verhältnis zwischen Produktionskosten und Effizienz.

Nachdem die meist etwa 150 - 300 μm dicken Wafer aus dem Ingot gesägt worden sind, werden diese in heißer KOH Lösung schadensgeätzt, um den durch die Diamantsäge verursachten Sägeschaden an der Oberfläche zu entfernen. Im Anschluss wird die Waferoberfläche texturiert. Die Textur erfolgt dabei in einer KOH Lösung, welche den Si Wafer anisotrop ätzt. Durch die höhere Ätzrate von Si durch KOH in Richtung der $\langle 100 \rangle$ Kristallorientierung, als in $\langle 111 \rangle$ Richtung [29] bleiben die $\langle 111 \rangle$ Flächen stehen und sogenannte „Random Pyramids“ werden ausgebildet. Diese erhöhen die Lichteinkopplung in den Wafer und damit den Kurzschlussstrom deutlich. Die Pyramiden besitzen typischerweise eine Höhe sowie eine Grundfläche im μm -Bereich. Eine Aufnahme mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) dieser Random Pyramids findet sich im Ergebniskapitel 4.2, Abb. 4.11. Der Textur folgt eine nasschemische, an ein Rezept der Radio Corporation of America (RCA) [30] angelehnte Reinigung, welche organische und metallische Verunreinigungen auf den Wafern entfernt. Die Wafer er-

halten im Anschluss eine POCl_3 Diffusion (siehe Kapitel 2.4), welche auf beiden Seiten des Wafers eine n -Dotierung, Emitter genannt, erzeugt. Zusammen mit dem p -Typ Wafer wird so der pn -Übergang in der Solarzelle erzeugt (Erläuterung siehe folgendes Kapitel 2.1.3). Da der Emitter nur auf der Vorderseite der Zelle erwünscht ist, muss dieser zusammen mit der Textur auf der Rückseite zurückgeätzt werden. Dieser Schritt wird auch als Politur bezeichnet. Nach einer weiteren RCA Reinigung erfolgt die Passivierung der Vorderseite mit SiN_y und auf der Rückseite mit einem Schichtstapel aus $\text{AlO}_x/\text{SiN}_y$. Für die Metallisierung der Rückseite werden in der Industrie heute zwei Architekturen verwendet. Zum Einen wird die Rückseitenpassivierung mit einer „Atomic Layer Deposition“ (ALD) AlO_x Schicht und einer „Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition“ (PECVD) SiN_y Schicht durchgeführt und beide anschließend lokal linienförmig mit einem Laserprozess geöffnet. Nun wird mittels Siebdruck Al-Paste ganzflächig auf die Rückseite aufgebracht. Die Al-Paste hat nun nur an den zuvor lasergeöffneten Linien Kontakt zum Si Wafer. Das Al dient als Rückseiten Spiegel für Photonen, die die gesamte Dicke der Zelle durchdrungen haben und nicht absorbiert wurden. Diese reflektierten Photonen haben eine hohe Wahrscheinlichkeit, an den Grenzflächen Si/SiN_y oder SiN_y/Luft erneut reflektiert zu werden, wodurch sich die Weglänge und damit die Absorptionswahrscheinlichkeit der Photonen deutlich erhöht. Diese Zellarchitektur wird als monofacial bezeichnet (siehe Abb. 2.4 a)). Eine zweite Möglichkeit besteht darin, die Rückseite nur dort mit Al-Fingern linienartig dort zu bedrucken, wo die Passivierschicht durch den Laserprozess geöffnet wurde. Diese Art der PERC Zelle bezeichnet man als bifacial oder als PERC+ Zelle [28] (siehe Abb. 2.4 b)). Diese Art der Prozessierung hat den Vorteil, dass der Al Pastenverbrauch um knapp 90% verringert wird und zudem durch die zwischen den Al Fingern offene Rückseite Photonen in die Zelle einfallen können. Dies hat insbesondere bei freistehend aufgestellten Solarmodulen, wie etwa bei Solarkraftwerken, einen Effizienzgewinn von bis zu 20%_{rel} ermöglicht [31] [32]. Aktuell beträgt der Marktanteil von monofacialen zu bifacialen Zellen noch etwa 80/20. Es wird jedoch erwartet, dass sich dieses Verhältnis bis 2030 auf 20/80 umkehrt [27]. Auf die Vorderseite der Solarzelle werden Kontaktfinger aus Ag Paste aufgedruckt und die Zellen danach in einem Durchlaufofen gefeuert. Die Ag Paste auf der Vorderseite durchdringt in diesem Schritt die SiN_y Schicht und kontaktiert den phosphordotierten Emitter, während die Al Paste auf der Rückseite bei beiden Zellkonzepten an den lasergeöffneten Stellen ein Eutektikum mit dem Si bildet. Durch Diffusion von Al aus dem Eutektikum ins Si wird ein p^+ Bereich, das sogenannte BSF (back surface field), ausgebildet, dessen elektrisches Feld Elektronen abstößt und so die Rekombinationsgeschwindigkeit verringert. An den Ag Fingern auf der Vorderseite werden nun unter Beleuchtung die Elektronen eingesammelt und an den Al Fingern auf

der Rückseite die Löcher. Auf diese Weise kann die Solarzelle als Strom- und Spannungsquelle verwendet werden.

2.1.3. Der p - n -Übergang

Werden ein p -dotierter und ein n -dotierter Bereich innerhalb eines Halbleiters, wie dem Si Wafer zusammengebracht, so bezeichnet man dies als p - n -Übergang. Dies wird beispielsweise erreicht, wenn ein mit Bor dotierter p -Typ Wafer einer POCl_3 Diffusion unterzogen wird. Die Diffusion von Phosphor in den Siliziumwafer überkompensiert die p -Dotierung und eine n -Dotierung entsteht. Der so erzeugte Emitter und das Wafervolumen bilden nun einen p - n -Übergang. Da im p -Bereich ein Überschuss an Löchern besteht und im n -Bereich ein Überschuss an Elektronen, kommt es zu einer Diffusion dieser Ladungsträger in den jeweils anderen Bereich. Dadurch bleiben ortsfeste positive Ladungen im Emitter und ortsfeste negative Ladungen im Wafervolumen zurück (siehe Abb. 2.5 aus [19]). In dieser sogenannten Raumladungszone wird durch die sich gegenüberstehenden, ortsfesten Ladungen ein elektrisches Feld erzeugt. Da die Elektronen mit Löchern rekombiniert sind, stehen in diesem Bereich keine freien Ladungsträger zur Verfügung, weshalb dieser Bereich auch als Verarmungszone bezeichnet wird. Aufgrund des elektrischen Feldes werden hier durch Absorption von Licht erzeugte Elektronen und Löcher getrennt und können nicht rekombinieren. Der Emitter ist dabei mit einer Dicke zwischen 100 - 1000 nm extrem schmal im Vergleich zur Waferdicke um 200 μm .

Wird eine externe Spannung in Sperrrichtung angelegt, also mit positivem Kontakt an der n -Dotierung und negativem Kontakt an der p -Dotierung, so werden die Ladungsträger in Richtung der gegensätzlichen Polarität gezogen, wodurch sich die Raumladungszone vergrößert und nur ein sehr geringer Strom (Sperrstrom) fließt. Wird der p - n -Übergang in Durchlassrichtung kontaktiert, so wird die Verarmungszone und damit die Sperrschicht verkleinert bis sie vollständig neutralisiert ist und ein signifikanter Stromfluss erfolgt. Für Silizium liegt diese Potentialbarriere, die überwunden werden muss, bei ca. 0,7 V [19], siehe qU_D in Abb. 2.6. Die durch die Bestrahlung der Solarzelle erzeugten Ladungsträger bewegen sich innerhalb der beiden dotierten Zonen zunächst ungerichtet. In der Raumladungszone bewegen sich Elektronen aufgrund des Potentialgefälles von p - nach n -Dotierung, während sich Löcher entgegengesetzt von n - nach p -Dotierung bewegen. Da der p -Typ Bereich des Wafers im Vergleich zum Emitter das mit Abstand größte Volumen in der Solarzelle einnimmt, müssen die Ladungsträger in diesem Bereich besonders weit diffundieren, bis sie die Raumladungszone erreichen, wo die Elektronen dauerhaft von den Löchern getrennt werden.

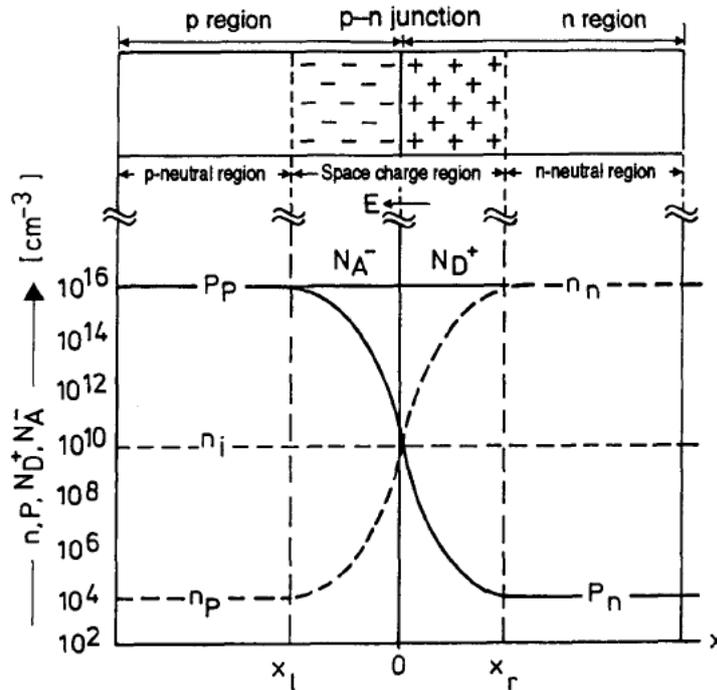


Abbildung 2.5.: Schematische Darstellung der Ausbildung eines p - n -Übergangs mit der Raumladungszone in einem Si Kristall. N_A^- bezeichnet Akzeptoratom, N_D^+ bezeichnet Donoratom. n_p und p_p ist die Anzahl der Elektronen und Löcher im p -dotierten Bereich, n_n und p_n die der Elektronen und Löcher im n -dotierten Bereich. E bezeichnet das elektrische Feld [19].

2.1.4. Rekombinationspfade

Für einen Halbleiter im thermodynamischen Gleichgewicht gilt, dass das Produkt aus Elektronen- und Löcherkonzentration n_0 und p_0 konstant ist:

$$n_0 p_0 = n_i^2. \quad (2.6)$$

Durch bei Beleuchtung erzeugte Elektron-Loch-Paare kann dieses Verhältnis nun verändert werden, wodurch sich der Halbleiter nicht mehr im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Hier ist $np > n_i^2$, wobei n und p die Elektronen- und Löcherkonzentrationen außerhalb des Gleichgewichtes sind. Um den thermodynamischen Gleichgewichtszustand wieder zu erreichen, müssen die Elektronen und Löcher wieder zusammenfinden, was als Rekombination bezeichnet wird. Je mehr Elektronen und Löcher rekombinieren, desto geringer ist die erzielbare Spannung und damit auch des Stroms, die eine Solarzelle erzeugen kann. Die Rekombination

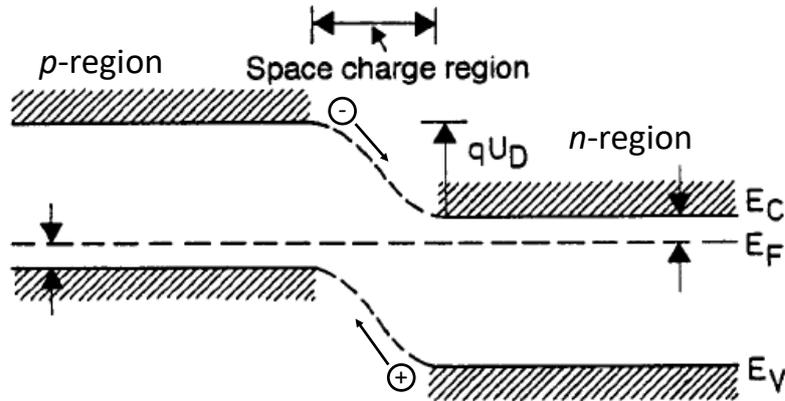


Abbildung 2.6.: Schematische Darstellung der Bandverbiegung durch die p - und n -Dotierungen und des p - n -Übergangs. Wird ein Photon in der p - oder n -Region absorbiert, diffundieren die generierten Ladungsträger ungerichtet. Erst wenn sie den p - n -Übergang erreichen, werden sie dauerhaft getrennt. qU_D entspricht der Potentialbarriere, die durch das elektrische Feld erzeugt wird (Darstellung aus [19], bearbeitet).

bination wird dabei ebenfalls als Strom (Rekombinationsstrom I_0) oder als flächengewichtete Sättigungsstromdichte J_0 beschrieben. Für unterschiedliche Strukturen innerhalb der Solarzelle können diese separat bestimmt werden, wie etwa für den Emitter $J_{0,e}$, die Waferoberfläche $J_{0,s}$ oder den Bereich unter den Metallfingern $J_{0,met}$. Ein Maß für die Stärke der Rekombination ist die Lebensdauer. Je höher die Lebensdauer, desto geringer die Sättigungsstromdichte. Im Volumen kann die Lebensdauer durch unterschiedliche Verlustkanäle negativ beeinflusst werden. Jeder Mechanismus i hat eine entsprechende Rekombinationsrate U_i , wobei die zugehörige Lebensdauer τ_i definiert ist durch

$$\tau_i = \frac{\Delta n}{U_i} \quad (2.7)$$

mit Δn der Überschussladungsträgerkonzentration im Silizium. Da die verschiedenen Rekombinationspfade unabhängig voneinander wirken, kann die Gesamtrekombination im Volumen als Summe der Einzelraten beschrieben werden, woraus sich die effektive Lebensdauer τ_{eff} ergibt:

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} = \sum \frac{1}{\tau_i}. \quad (2.8)$$

Einer der Rekombinationsmechanismen ist die strahlende Band-zu-Band Rekombination. Bei

dieser wird der photoelektrische Effekt umgekehrt und das Elektron fällt aus dem angeregten Zustand im Leitungsband in den Grundzustand im Valenzband zurück, wobei ein Photon freigesetzt wird. Da es sich bei Si um einen indirekten Halbleiter handelt (vergleiche Kapitel 2.1.1), ist ein Phonon, welches geringe Energie, aber ein großes Momentum besitzt [19], nötig, um den Übergang des Elektrons über die Bandlücke zu ermöglichen (siehe Abb. 2.7). Da bei indirekten Halbleitern also sowohl ein Photon als auch ein Phonon zur Anregung eines Elektrons über die Bandlücke benötigt werden, ist diese im Vergleich zu direkten Halbleitern deutlich unwahrscheinlicher. Dies gilt sowohl für die Absorption von Strahlung als auch für die strahlende Rekombination.

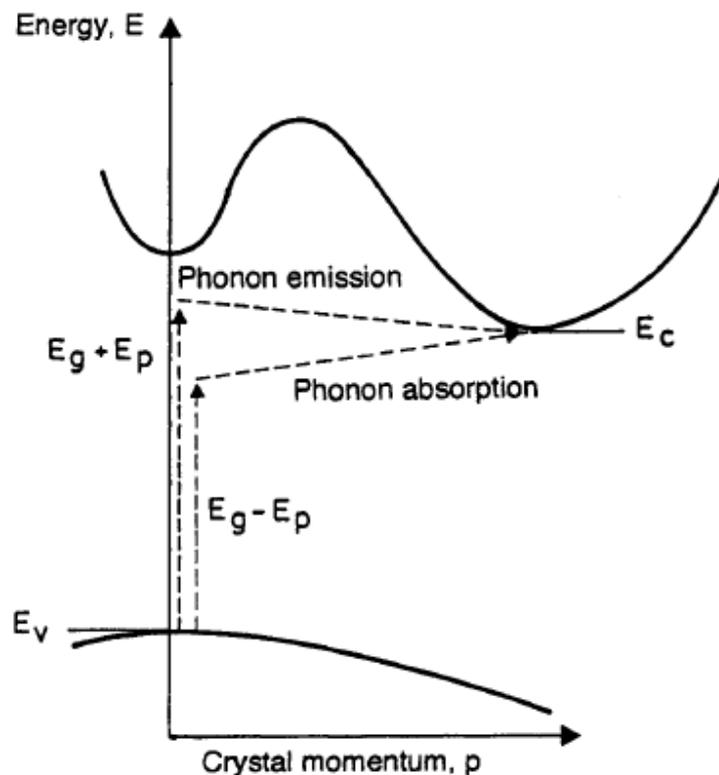


Abbildung 2.7.: Schematische Darstellung der Generation eines Elektronen-Loch-Paares in einem indirekten Halbleiter durch Absorption eines Photons. Da das Maximum des Valenzbandes E_V und das Minimum des Leitungsbandes E_C im k -Raum nicht übereinander liegen, ist die Beteiligung eines Phonons für den Übergang eines Elektrons über die Bandlücke nötig. Dies macht die Absorption von Photonen in indirekten Halbleitern deutlich unwahrscheinlicher als bei direkten Halbleitern. Das gleiche gilt jedoch entsprechend auch für die strahlende Rekombination (Grafik aus [19]).

Für die Lebensdauer von Ladungsträgern, die strahlend rekombinieren, gilt

$$\tau_{\text{rad}} = \frac{1}{B_{\text{rad}} \cdot (p_0 + n_0 + \Delta n)} \quad (2.9)$$

wobei B_{rad} den Übergangskoeffizienten der strahlenden Rekombination darstellt und n_0 und p_0 die Ladungsträgerdichten von Elektronen und Löchern im thermodynamischen Gleichgewicht. Die strahlende Rekombination ist der reversible Prozess zur Absorption von Photonen. Da auch hier ein Phonon für den Übergang nötig ist, trägt die strahlende Rekombination für Solarzellen nur unwesentlich zum Rekombinationsstrom bei.

Ein zweiter Band-zu-Band Rekombinationsprozess ist die Auger-Rekombination. Bei dieser ist ein weiterer freier Ladungsträger, beispielsweise ein Elektron im Leitungsband, nötig, welcher die beim Relaxationsprozess freiwerdende Energie aufnimmt. Dieser Ladungsträger wird dadurch energetisch angehoben und gibt die aufgenommene Energie anschließend phononisch ans Kristallgitter ab. Die Lebensdauer der Elektronen $\tau_{\text{auger},n}$ in p -dotiertem Silizium berechnet sich durch

$$\tau_{\text{auger},n} = \frac{1}{g_{\text{ehh}} \cdot C_p \cdot N_A^2} \quad (2.10)$$

und in n -dotiertem Material für die Lebensdauer von Löchern $\tau_{\text{auger},p}$ entsprechend durch

$$\tau_{\text{auger},p} = \frac{1}{g_{\text{eeh}} \cdot C_n \cdot N_D^2} \quad (2.11)$$

Dabei entspricht N_A der Konzentration von Akzeptoren, N_D der Konzentration der Donatoren, C_p ist der Auger-Koeffizient für Löcher und C_n für Elektronen. Bei g_{ehh} und g_{eeh} handelt es sich um Korrekturfaktoren, welche Coulomb-Wechselwirkungen berücksichtigen, welche die Auger-Rekombination verstärken können [33]. Eine schematische Darstellung dieses Prozesses zeigt Abb. 2.8.

Durch N_A bzw. N_D im Nenner der Auger-Formeln 2.10 und 2.11 wird deutlich, dass die Auger-Rekombination stark von der Dotierung des Halbleiters abhängt. Je stärker die Dotierung ist, desto niedriger wird die Lebensdauer, da mehr Ladungsträger zur Verfügung stehen, um die freigesetzte Energie beim Relaxationsprozess aufzunehmen.

Die dritte im Volumen vorkommende Rekombination findet an im Kristall vorhandenen Störstellen statt. Durch diese werden zwischen Valenz- und Leitungsband besetzbare Energieniveaus E_t geschaffen, wie in Abb. 2.9 gezeigt. Diese Art der Rekombinationsvorgänge wurden durch Shockley, Read und Hall beschrieben [34]. Die entsprechende Lebensdauer τ_{SRH} ist gegeben durch

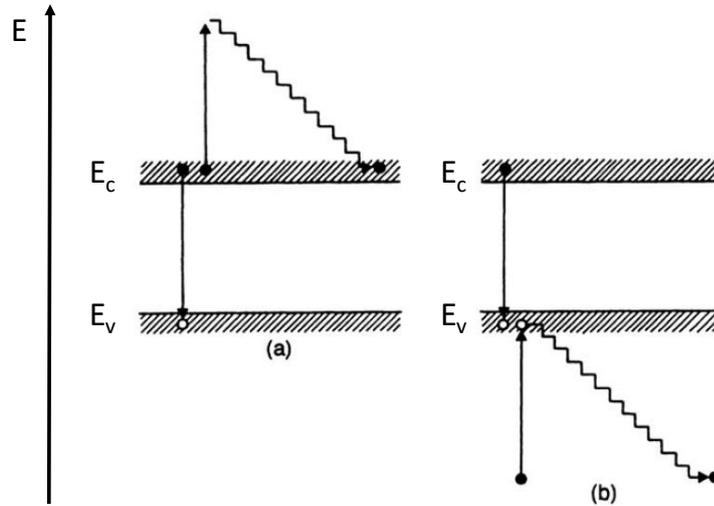


Abbildung 2.8.: Schematische Darstellung der Auger-Rekombination in einem indirekten Halbleiter wie Silizium. Ein Elektron im Leitungsband (E_C) gibt seine Energie an ein weiteres Elektron a) im Leitungsband oder b) im Valenzband ab. Dieses wird dadurch in einen höheren energetischen Zustand versetzt. Das Elektron, das seine Energie abgegeben hat, fällt ins Valenzband E_V zurück, während das Elektron, welches die Energie aufgenommen hat, diese schrittweise ans Kristallgitter abgibt (aus [19], bearbeitet).

$$\tau_{\text{SRH}} = \frac{\tau_p(n + n_1) + \tau_n(p + p_1)}{n_0 + p_0 + \Delta n} \quad (2.12)$$

mit den Lebensdauern für Elektronen τ_n und Löcher τ_p , welche berechnet werden mittels

$$\tau_n = \frac{1}{N_t \sigma_n v_{\text{th}}} \quad \text{und} \quad \tau_p = \frac{1}{N_t \sigma_p v_{\text{th}}} \quad (2.13)$$

Dabei ist σ_n der Einfangquerschnitt der Störstelle für Elektronen und σ_p der für Löcher und N_t die Konzentration der Störstellen im Kristall. v_{th} entspricht der thermischen Geschwindigkeit und

$$n_1 = n_i \cdot \exp\left(\frac{E_t - E_F}{kT}\right) \quad \text{und} \quad p_1 = n_i \cdot \exp\left(\frac{E_F - E_t}{kT}\right) \quad (2.14)$$

mit E_t dem Energieniveau der Störstelle, E_F dem Fermi-niveau und n_i der intrinsischen Ladungsträgerkonzentration im Si. Diese Störstellen können zum einen Fehler im Kristallgitter oder ungewollte Verunreinigungen im Wafer sein, wie beispielsweise Eisen oder Sauerstoff, zum anderen aber auch durch beabsichtigte Dotierung mit Phosphor oder Bor hervorgerufen

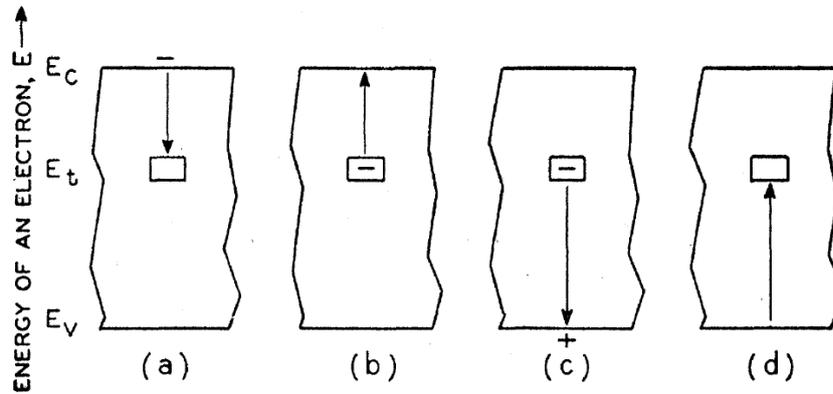


Abbildung 2.9.: Schematische Darstellung der SRH Rekombination. (a) Ein Elektron aus dem Leitungsband (E_C) wird in einer Störstelle mit der Energie E_t eingefangen ($t = \text{Trap}$, Falle). (b) Dieses kann nun erneut ins Leitungsband angeregt werden oder (c) mit einem Loch aus dem Valenzband rekombinieren. Befindet sich an der Störstelle kein Elektron, so kann ein Loch in die Störstelle emittiert werden (d) (aus [34]).

werden.

Damit ergibt sich für die gesamte Lebensdauer im Volumen

$$\frac{1}{\tau_{\text{bulk}}} = \frac{1}{\tau_{\text{rad}}} + \frac{1}{\tau_{\text{auger}}} + \frac{1}{\tau_{\text{SRH}}} \quad (2.15)$$

wobei in PERC und PERC+ Solarzellen die SRH-Rekombination am relevantesten für die Limitierung der Lebensdauer ist. Ein Sonderfall der SRH Rekombination ist die Rekombination an der Oberfläche des Silizium Wafers. Dort befinden sich Si Atome, welche nicht vollständig abgesättigt, bei denen also nicht alle Bindungselektronen gebunden sind. Diese werden in der Literatur als „dangling bonds“ bezeichnet. Diese Elektronen wirken wie eine Störstelle innerhalb des Kristallgitters. Dadurch werden Energieniveaus innerhalb der Bandlücke gebildet, welche als Rekombinationszentren dienen. Diese Art der Rekombination wird als Oberflächenrekombination $J_{0,s}$ bezeichnet. Ihr Ausmaß wird durch die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit (ORG) S_{eff} charakterisiert. Da die Siliziumwafer in der Photovoltaik nur eine Dicke von 150-300 μm besitzen, können die beiden Oberflächen für einen erheblichen Anteil der Rekombination verantwortlich sein. Die effektive Gesamtlebensdauer ergibt sich damit zu

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} = \frac{1}{\tau_{\text{bulk}}} + \frac{2 \cdot S_{\text{eff}}}{W} \quad (2.16)$$

mit der Waferdicke W .

Um S_{eff} zu minimieren wird die Oberfläche chemisch passiviert, beispielsweise durch ein thermisches Oxid oder ein PECVD SiN_y mit einem hohen Wasserstoffgehalt (H_2). Im ersten Fall reagiert Si an der Oberfläche zu SiO_2 , im zweiten reagieren die freien Bindungen mit Wasserstoff zu SiH_x . In beiden Fällen werden die „dangling bonds“ abgesättigt und stehen nicht mehr als Rekombinationszentren zur Verfügung.

2.2. Festkörperdiffusion

Mithilfe der Dotierung von Fremdatomen können die elektrischen Eigenschaften von Halbleitern verändert werden. Bei der Herstellung von Siliziumsolarzellen findet Dotierung zur Ausbildung der Basisdotierung des Wafers mit Bor (B), Phosphor (P) oder Gallium (Ga), des Emitters durch P oder des Back-Surface-Field (BSF) durch Al Anwendung. Die Diffusion im Kristall erfolgt dabei über zufällige Bewegung der Teilchen in eine beliebige Richtung. Diese Sprünge können dabei auf zwei Arten erfolgen. Zum einen über Fehlstellen im Wirtsgitter entsprechend Abb. 2.10 a) oder zum anderen über Zwischengitterplätze nach Abb. 2.10 b).

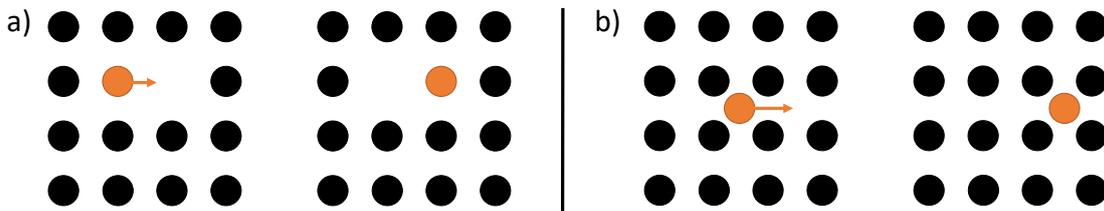


Abbildung 2.10.: Schematische, zweidimensionale Darstellung der Diffusion eines Fremdatoms (orange) in einem Kristallgitter über a) Leerstellen (Vancancys) im Kristallgitter oder b) Zwischengitterplätze (Interstitials).

Die Diffusionsvorgänge in Festkörpern werden mithilfe der Fick'schen Gleichungen beschrieben. Man stelle sich zwei Schichten mit unterschiedlichen Konzentrationen C_1 und C_2 eines Dotierstoffes vor mit

$$C_1 = \frac{N_1}{A \cdot W} \quad \text{und} \quad C_2 = \frac{N_2}{A \cdot W}. \quad (2.17)$$

Dabei entsprechen N_1 und N_2 der Anzahl der Dotieratome in den beiden Schichten, A der Kontaktfläche der beiden Schichten und W der Dicke der beiden Schichten. Für diesen Fall sei angenommen, dass $N_1 > N_2$. Der Dotierstoff diffundiert nun von der Schicht mit höherer Konzentration N_1 in die Schicht mit niedrigerer Konzentration N_2 . Diese Diffusion wird als Teilchenstrom oder genauer als Teilchenstromdichte durch die Grenzfläche A beschrieben. Das

erste Fick'sche Gesetz definiert den Teilchenstrom j über die Diffusionskonstante D und den Gradienten der Teilchendichte n :

$$\vec{j}(\vec{x}, t) = -D \cdot \frac{dc}{dx} = -D \cdot \vec{\nabla}n(\vec{x}, t). \quad (2.18)$$

dc/dx entspricht der Änderung der Dotierstoffkonzentration in x -Richtung. Der Teilchenstrom beschreibt, wie viele Teilchen durch eine Fläche pro Zeit diffundieren und besitzt entsprechend die Einheit $[\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}]$.

Gleichung 2.18 gilt für den „steady state“ Fall, bei dem der Teilchenstrom im Verlauf der Zeit konstant bleibt. Deutlich häufiger kommt es jedoch durch die stetige Anpassung der Konzentrationen in den beiden Schichten zu einer Änderung des Teilchenstroms über die Zeit. In diesem Fall kommt das zweite Fick'sche Gesetz zu Anwendung:

$$\frac{dn(\vec{x}, t)}{dt} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{j}(\vec{x}, t). \quad (2.19)$$

Zur Beschreibung von Dotierprofilen, wie sie beispielsweise bei der POCl_3 Diffusion erzeugt werden (siehe Kapitel 2.4), müssen zwei Fälle unterschieden werden. Einerseits die Diffusion aus einer unerschöpflichen Dotierstoffquelle. In diesem Fall ist die Konzentration an der Oberfläche N_s konstant und die Abhängigkeit der Tiefenkonzentration wird durch eine Fehlerfunktion beschrieben:

$$N(x, t) = N_s \cdot \left[1 - \text{erf} \frac{x}{2 \cdot \sqrt{D \cdot t}} \right]. \quad (2.20)$$

In diesem Fall ändert sich nur die Tiefe des Dotierprofils, während die Konzentration an der Oberfläche konstant bleibt.

Die zweite Möglichkeit ist das Vorliegen einer erschöpflichen Dotierstoffquelle. Hier wird die Gesamtmenge Q an Dotierstoff als konstant angesehen, wobei die Konzentration an der Oberfläche N_s über folgende Formel abnimmt:

$$N_s = \frac{Q}{\sqrt{\pi \cdot D \cdot t}}. \quad (2.21)$$

Damit gilt dann für die Tiefenkonzentration des Dotierstoffes:

$$N(x, t) = N_s \cdot \exp \left[- \left(\frac{x}{2 \cdot \sqrt{D \cdot t}} \right)^2 \right]. \quad (2.22)$$

In der Realität können die meisten durch eine POCl_3 Diffusion erhaltenen Dotierprofile we-

der alleine durch den ersten, noch alleine durch den zweiten Fall beschrieben werden, sondern sind eine Kombination aus beiden Fällen [35].

2.3. Diffusion von Phosphor in Silizium

Ein klassisches Dotierprofil von Phosphor in Silizium ist in Abb. 2.11 dargestellt [36]. Es zeigt die logarithmisch aufgetragene P-Konzentration über die Dotiertiefe. In der Nähe der Oberfläche muss zwischen zwei Arten der Dotierung unterschieden werden. Zum einen der elektrisch aktive Phosphor, dessen Konzentration der Löslichkeitsgrenze von P in Si entspricht und durch dessen Einbau ins Si Gitter ein freies Elektron zur Verfügung gestellt wird. In der Abb. 2.11 entspricht dessen Konzentration deshalb der „electron concentration“ n_s . Dieser erste Bereich wird als „Plateau“ bezeichnet. Die Konzentration des elektrisch aktiven Phosphors kann mithilfe von elektrochemischen Kapazitäts-Spannungs-Messungen (ECV Messungen, vergleiche Kapitel 3.6) bestimmt werden. Zusätzlich zum elektrisch aktiven P befindet sich elektrisch nicht aktiver P oberhalb der Löslichkeitsgrenze von P in Si in diesem Bereich. Dieser inaktive P bildet zusammen mit dem elektrisch aktiven P die Gesamtmenge an P in Si. Zur Bestimmung der Gesamtmenge an P, also die Atomkonzentration, werden andere Messmethoden benötigt. Dem „Plateau“ schließt sich ein „Kink“ Bereich an, in welchem die Konzentration stark abfällt. Dieser entsteht durch eine langsame Diffusion von P in diesem Konzentrationsbereich. Den letzten Bereich des Profils bildet der „Tail“, in welchem die Konzentration deutlich langsamer abfällt, als im „Kink“ Bereich. Hier findet die Diffusion von P also deutlich schneller statt.

Dieses Phänomen unterschiedlicher Diffusionsgeschwindigkeiten bei verschiedenen Konzentrationen widerspricht dem im vorigen Kapitel beschriebenen Diffusionsmodell, nach welcher sich Diffusionsprofile mit einer Gauss- oder Errorfunktion beschreiben lassen. Die Diffusion von P in Si wird deshalb in der Literatur häufig als „anomales“ Verhalten bezeichnet. In den letzten Dekaden wurden unterschiedliche Modelle aufgestellt, um das Dotierprofil beschreiben zu können. Abb. 2.11 zeigt das 1977 von Fair und Tsai aufgestellte Modell [36], nach welchem die P-Diffusion bei hohen Konzentrationen als Paar aus einer zweifach negativ geladenen Vacancy (V^- , Leerstelle mit zweifach negativer Ladung) und einem einfach positiv geladenen P-Atom (P^+) abläuft. Ab einer bestimmten P-Konzentration n_c im „Kink“-Bereich gibt dieses V^-P^+ -Paar ein Elektron ans Leitungsband ab. Durch die deutlich geringere Bindungsenergie zwischen P^+ und V^- im Vergleich zu P^+ und V^- steigt die Wahrscheinlichkeit an, dass sich die beiden Teilchen trennen. Dies führt zu einem Anstieg der Leerstellenkonzentration in diesem Bereich, welche die Diffusion von P deutlich beschleunigt und so das „Kink-Tail-Verhalten“

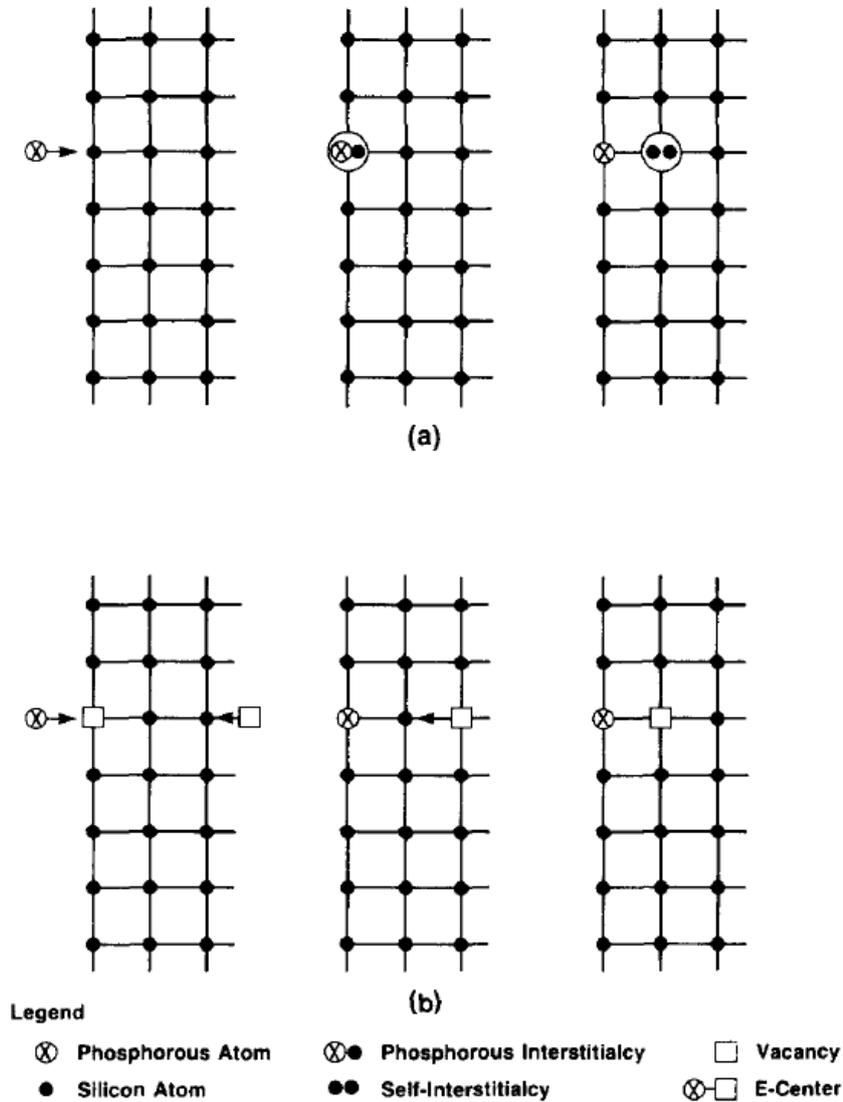


Abbildung 2.12.: Diffusionsmechanismus von P in Si nach Hu, Fahey und Dutton [37]. (a) Diffusion über den Zwischengittermechanismus, bei welchem sich zunächst ein P-Si-Interstitial und anschließend ein Si-Selbstinterstitial bildet. (b) Diffusion über den Leerstellenmechanismus, welcher zwei Leerstellen konsumiert.

Plateau entsteht dadurch, dass nach Erreichen der Löslichkeitsgrenze und damit der Übersättigung des Si mit P, der übrige Phosphor mit dem Silizium in einer Fremdphase vorliegt. Die Phasenregel besagt, dass die Konzentration von aktivem P bei Vorliegen einer Fremdphase konstant bleiben muss. (2) Phosphor diffundiert über zwei unterschiedliche Mechanismen. Einerseits über den bereits beschriebenen Leerstellenmechanismus, aber zusätzlich über den

Interstitialcy-Mechanismus (siehe Abb. 2.12). Der Wechsel von dem einen, auf den anderen Mechanismus sei dabei sehr gering. Diese Annahme führe zu dem Kink-and-Tail-Verhalten der Diffusion. Für ein P Atom sei es einfach, an der Oberfläche ein Interstitialcy mit einem Si Atom zu bilden. Das so geformte Si-P-Interstitialcy wäre auf der Stelle mobil, bis durch Bildung eines Si-Si-Selbstinterstitialcy der P auf einem Gitterplatz als Dotieratom verbleibt. Im Gegensatz dazu muss P, um als Gitteratom ins Siliziumgitter aufgenommen zu werden, auf eine Leerstelle warten. Doch selbst beim Zusammentreffen mit einer Leerstelle wäre der Phosphor noch nicht mobil, sondern wäre auf das Zusammentreffen mit einer weiteren Leerstelle angewiesen, um diffundieren zu können.

Seitdem besteht weitgehende Einigkeit, dass die Diffusion von P in Si zum überwiegenden Teil über den Interstitial oder Interstitialcy Mechanismus abläuft [38] [39] [40], wobei die Grenzen zwischen den beiden teilweise nicht ganz klar zu unterscheiden sind. Das Dotierprofil und damit das Diffusionsverhalten von P wird hier an der Trennung von PI-Paaren im „Kink“ ferstgemacht, wodurch ein Si-Interstitial Überschuss entsteht, welcher die Diffusion von P beschleunigt.

2.4. Die POCl_3 Diffusion

2.4.1. Prozesstechnologie und chemische Vorgänge bei der POCl_3

Diffusion

Die Haupttechnologie, um den Emitter und damit den p - n -Übergang für industriell produzierte PERC, PERC+ sowie für weitere auf Siliziumwafern basierende Zellarten zu erzeugen, ist die POCl_3 Diffusion. Dieser Begriff findet in der Literatur Verwendung, ist jedoch physikalisch-chemisch irreführend, da hier nicht das POCl_3 Molekül diffundiert, sondern dessen Reaktionsprodukte, wie im Folgenden beschrieben. Für diesen Prozess werden die Siliziumwafer in ein typischerweise aus Quarzglas bestehendes Gestell, welches als Boot bezeichnet wird, eingeladen und in einen Diffusionsofen (schematische Darstellung in Abb. 2.13) gefahren. Dieser besteht aus einem geschlossenen Rohr, welches mithilfe von Heizkassetten auf 800 °C bis 1000 °C aufgeheizt wird. Nun wird über einen N_2 -Fluss durch einen mit flüssigem POCl_3 gefüllten Bubbler POCl_3 -Gas, welches sich über der flüssigen Phase befindet, in das Ofenrohr geleitet. Zusätzlich zu diesem N_2 - POCl_3 Gemisch werden noch O_2 als reaktive Komponente sowie weiteres N_2 als Trägergas in das Diffusionsrohr eingeleitet. Das POCl_3 reagiert dort mit dem O_2 nach Reaktion 2.4.1 und bildet Phosphorpentoxid P_2O_5 :

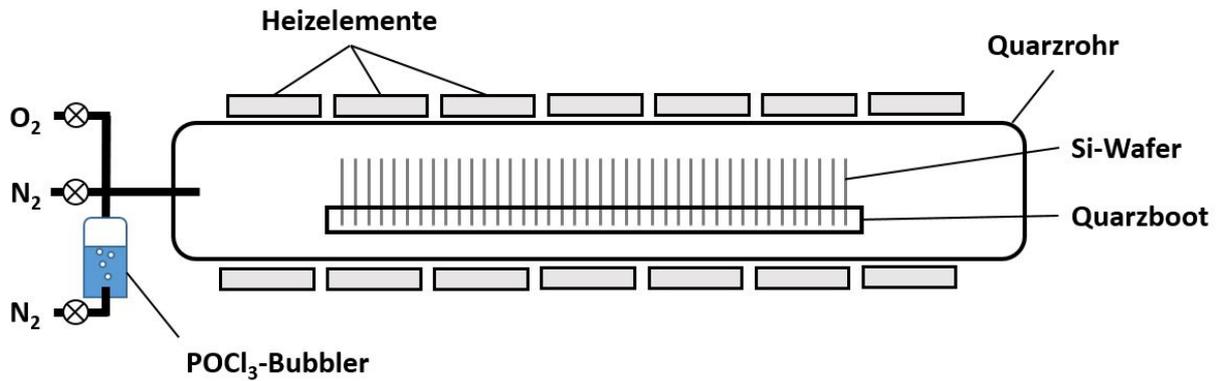
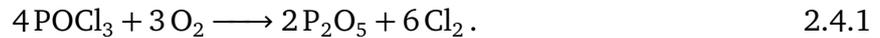


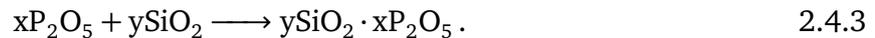
Abbildung 2.13.: Schematische Darstellung eines POCl_3 Diffusionsofens



Dieses scheidet sich auf der Waferoberfläche ab. Gleichzeitig reagiert O_2 mit Si von der Waferoberfläche zu SiO_2 [41] [42]:



Die beiden Reaktionsprodukte P_2O_5 aus Reaktion 2.4.1 und SiO_2 aus Reaktion 2.4.2 verschmelzen miteinander und bilden zusammen entsprechend Reaktion 2.4.3 das sogenannte Phosphosilikatglas (PSG), welches in Abhängigkeit von Temperatur, Gasflüssen und Prozessschritt unterschiedliche Stöchiometrie besitzen kann [43] [44]:



Dieser Prozessschritt wird als PSG Belegung (Pre-Deposition) bezeichnet. Im Anschluss erfolgt der sogenannte Eintrieb (Drive-in), bei welchem das PSG als Quelle für die Phosphordiffusion in den Si Wafer dient. Als diffundierende Spezies wurde bereits 1964 von Kooi „freier Phosphor“ vorgeschlagen [45]. Dieser entsteht, wenn Si von der Waferoberfläche den oxidisch gebundenen Phosphor, wie beispielsweise P_2O_5 , reduziert und SiO_2 und P gebildet werden [45]:



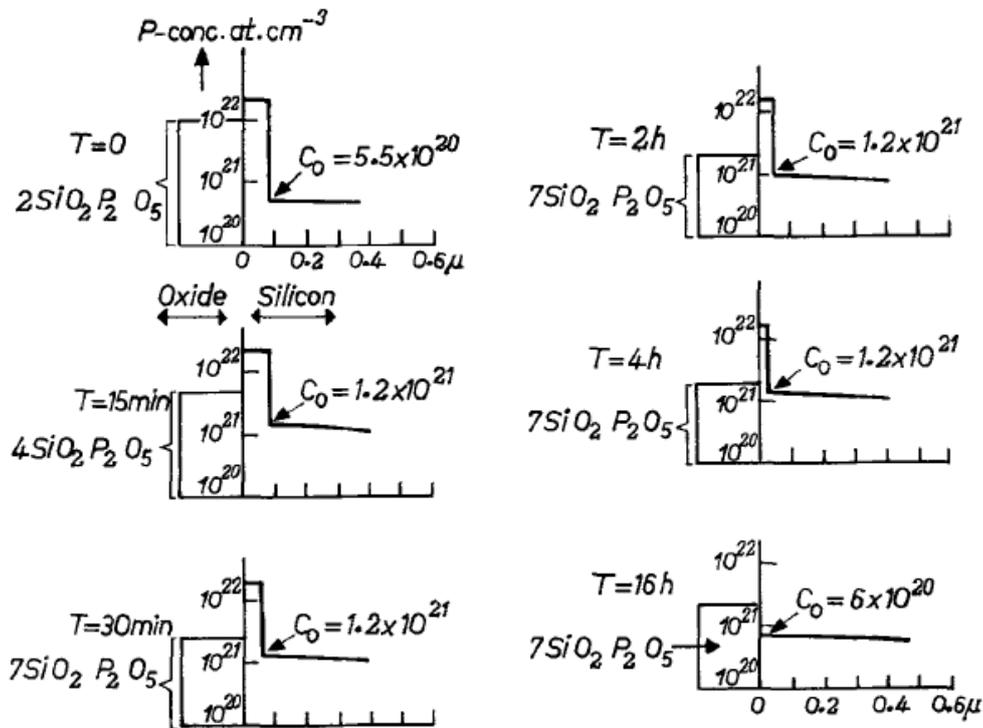


Abbildung 2.14.: Zeitlicher Verlauf der von Kooi vorgeschlagenen Reaktion 2.4.5 [45], bearbeitet, mit C_0 der Phosphorkonzentration an der SiO_2 / Si Grenzfläche. Je länger die Eintriebszeit T , desto höher der Si-Anteil im PSG. Die SiO_2 Schicht löst sich im PSG (hier bezeichnet als „Oxide“) auf.

Der dabei entstehende freie Phosphor kann nun in den Wafer diffundieren. Für Temperaturen von 1000°C , bei denen die Experimente von Kooi durchgeführt wurden, schlägt dieser eine sofortige Lösung des entstehenden SiO_2 im PSG vor:



Dieser Mechanismus läuft nun laut Kooi so lange weiter ab, bis die Löslichkeit von SiO_2 im PSG erreicht wird [45] (siehe auch Abb. 2.14). Danach bildet sich eine dünne Schicht SiO_2 zwischen PSG und Si-Wafer, welche Reaktion 2.4.4 unterbindet. Historisch wurde der Eintrieb in inerter N_2 -Atmosphäre durchgeführt. In diesem Fall wirkt das PSG als quasi unendliche Phosphorquelle. Dies führt zu sehr hohen Phosphorkonzentrationen insbesondere an der Oberfläche des Wafers, mit Konzentrationen von aktivem P an der Grenze der temperaturabhängigen Feststofflöslichkeit von P in Si von etwa $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ im verwendeten Temperaturbereich [46].

Hinzu kommt bei dieser Art des Eintriebs noch weiterer Phosphor, welcher über die Löslichkeitsgrenze hinaus in den Wafer diffundiert und dort als inaktiver, nicht ins Si-Gitter eingebauter Phosphor für hohe Rekombinationsströme verantwortlich ist. Auch die Diffusion in die Tiefe des Si Wafers ist durch die unendliche Phosphorquelle sehr stark. Dies führte zu hohen Rekombinationsströmen durch Auger- und Shockley-Read-Hall-Rekombination, wie in Abschnitt 2.1.4 beschrieben mit $J_{0,e}$ -Werten $> 100 \text{ fA/cm}^2$. Diese hohen Rekombinationsströme waren lange Zeit eine Hauptursache für Effizienzverluste in PERC und PERC+ Solarzellen [47] [48]. Auf der anderen Seite waren jedoch hohe P Konzentrationen nötig, um durch Legierungsbildung zwischen der Silberpaste und dem Si des Wafers einen guten Kontaktwiderstand R_c zu ermöglichen. Da die Silberpasten in den letzten Jahren einen deutlichen Entwicklungsschritt gemacht haben, sind diese heute auch in der Lage, Emitter mit niedrigerer Oberflächenkonzentration sehr gut zu kontaktieren. Die Senkung der Oberflächenkonzentration kann durch unterschiedliche Methoden erreicht werden. Zum einen besteht die Möglichkeit, den Emitter zurück zu ätzen, also die ersten Nanometer des Emitters mit den höchsten P Konzentrationen zu entfernen. Eine andere Möglichkeit ist es, nach dem Entfernen des PSG in einer verdünnten HF Lösung, einen Oxidationsschritt durchzuführen. Diese Art der Oxidation wird im Folgenden als ex-situ Oxidation bezeichnet. Da das PSG nicht mehr als P Quelle zur Verfügung steht, wird hierbei nur noch das bereits im Wafer befindliche P im Wafer tiefer eingetrieben. Dadurch verringert sich die Oberflächenkonzentration von P. Gleichzeitig werden durch den Sauerstoff einige Nanometer des Si Wafers oxidiert. Der in dieser dünnen Schicht enthaltene P steht im Emitter nicht mehr als Rekombinationszentrum zur Verfügung. Dies lässt sich sowohl durch einen Anstieg des Schichtwiderstandes als auch in ECV Profilen nachweisen [49]. Eine dritte Möglichkeit, die P Konzentration zu senken, ist die Eindiffusion aus dem PSG in den Wafer zu verlangsamen. Dies ist möglich, indem man während des Eintriebs den Stickstoff mindestens teilweise durch Sauerstoff ersetzt. Dieser Eintrieb in O_2 wird in der Literatur und auch im Folgenden als in-situ Oxidation bezeichnet. Bereits 1991 nutzte Cuevas [50] die in-situ Oxidation, allerdings weniger mit dem Ziel einer niedrigeren P Oberflächenkonzentration, sondern um eine bessere Passivierqualität der Waferoberfläche zu erreichen. Der O_2 diffundiert dabei durch das PSG und es wächst eine dünne SiO_2 Zwischenschicht nach Reaktion 2.4.2 zwischen PSG und Si Wafer. Diese Maßnahme verbesserte die Effizienz der Solarzellen deutlich. Cuevas produzierte seine Zellen, indem er die Silberfinger direkt auf das PSG druckte. Drei Jahre später veröffentlichten Basore et al. [51], dass durch die in-situ Oxidation ebenfalls die Oberflächenkonzentration von P im Si Wafer gesenkt werden kann, was zu einer Senkung der Ladungsträgerrekombination führte. Durch den teilweisen Einsatz des O_2 während des Eintriebs wird

die Diffusion von P aus dem PSG in den Siliziumwafer reduziert. Der bereits im Wafer vorhandene P diffundiert dabei weiterhin entlang des Konzentrationsgefälles von der Oberfläche in Richtung der Wafermitte. Da aus dem PSG weniger P nachdiffundiert, sinkt die P Konzentration an der Oberfläche. Erst in den letzten Jahren wurde dieser Ansatz auf die Produktion von PERC und PERC+ Solarzellen übertragen [52], [35], [53], [54]. Durch diese Maßnahme war es möglich, die Emitterstättigungsstromdichte von $J_{0,e} > 100 \text{ fA/cm}^2$ auf $J_{0,e} = 22 \text{ fA/cm}^2$ für industriell produzierte PERC Zellen zu senken [53], [54].

2.4.2. Modelle zur Diffusion von Phosphor während des Eintriebs

Obwohl die POCl₃ Diffusion seit Jahrzehnten die Haupttechnologie ist, um einen n⁺ - Emitter herzustellen, ist der Mechanismus der Diffusion von P aus dem PSG ins Silizium noch immer nicht vollständig verstanden. Insbesondere die Unterdrückung der Diffusion des P aus dem PSG in den Wafer in O₂ Atmosphäre ist unklar und Gegenstand der aktuellen Forschung. In der Literatur wurden zwei widersprüchliche Hypothesen dazu veröffentlicht. Werner et al. [55] zeigten, dass mit verlängerter Eintriebszeit in O₂, die SiO₂ Grenzschicht zwischen dem PSG und dem Si Wafer in ihrer Dicke zunimmt. Sie interpretierten diese Ergebnisse so, dass es eine kritische Dicke des SiO₂ geben muss, ab deren Überschreitung kein P mehr aus dem PSG ins Si diffundieren kann. Das SiO₂ wird hier als Barriere für die Diffusion von P angenommen. Die experimentellen Ergebnisse von Werner et al. unterscheiden sich deutlich von denen von Li et al. [56][57], die zeigten, dass die SiO₂ Zwischenschicht eine konstante Dicke von ca. 5 nm aufwies, unabhängig von den Belegungsparametern und auch davon, ob N₂ oder O₂ beim Eintrieb verwendet wurde. Li et al. schlagen vor, dass der durch Reaktion 2.4.4 entstandene freie P durch den O₂ wieder oxidiert wird:



In ihrer Veröffentlichung gehen sie davon aus, dass ausschließlich der freie Phosphor in der Lage ist, zu diffundieren und dass P in einer oxidierten Form im PSG gebunden bleibt. Sie schlagen vor, dass Si von der Waferoberfläche durch die SiO₂-Schicht diffundieren kann und an der PSG/SiO₂ Grenzfläche den Phosphor in seiner oxidierten Form P₂O₅ nach der von Kooi [45] vorgeschlagenen Reaktion 2.4.4 reduziert und so freier P gebildet wird. Durch den Einsatz von O₂ beim Eintrieb soll dieser dann wieder oxidiert und so an der Diffusion in den Wafer gehindert werden [57]. Eine schematische Darstellung des Modells findet sich in Abb. 2.15.

Ein systematischer Unterschied im experimentellen Aufbau der beiden Arbeiten ist, dass Wer-

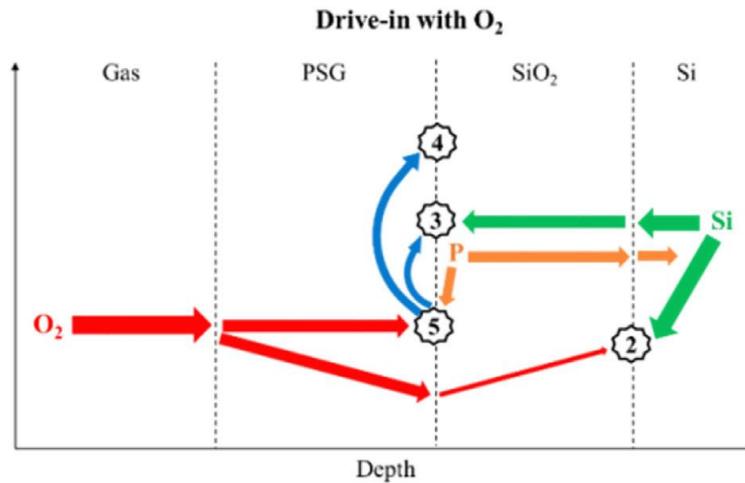


Abbildung 2.15.: Schematische Darstellung des Modells nach Li et al. [57]. Die Pfeile entsprechen den Diffusionspfaden der verschiedenen Spezies, die Zahlen stehen für Reaktionen. 2 = Reaktion 2.4.2, Bildung von SiO_2 ; 3 = 2.4.4, Bildung von freiem Phosphor; 4 = 2.4.3, Bildung von PSG; 5 = 2.4.6, Oxidation von freiem P. Die blauen Pfeile entsprechen dem Diffusionspfad von P_2O_5 .

ner et al. [55] den Sauerstofffluss während des gesamten Eintriebs aufrecht erhielten, während Li et al. [56][57] den Prozess nach der Belegung beendeten oder den Sauerstofffluss für die meisten ihre Rezepte nicht während des gesamten Eintriebs laufen ließen.

In Kapitel 5 werden die Arbeiten an der Optimierung des $POCl_3$ Emitters durch in-situ und ex-situ Oxidation vorgestellt und die Auswirkungen dieser Maßnahmen auf den pFF und den Wirkungsgrad untersucht. In Kapitel 6 werden die Auswirkungen der Atmosphäre im Diffusionsrohr während des Eintriebs auf das Diffusionsverhalten von P aus dem PSG in den Si Wafer untersucht. Die Ergebnisse werden im Anschluss in Kapitel 7 dazu verwendet, um ein erweitertes Modell zur Diffusion von P während des Eintriebs in N_2 sowie zur Inhibitierung der Diffusion von P während des Eintriebs in O_2 aufzustellen.

2.5. Der selektive Emitter

Wie im vorigen Kapitel 2.4 sowie im Kapitel 2.1.4 beschrieben, ist es ein entscheidender Faktor für die Effizienz von PERC Solarzellen, die Emitter Sättigungsstromdichte $J_{0,e}$ möglichst niedrig zu halten. Dies wird durch eine niedrige P Konzentration im Zwischenfingerbereich,

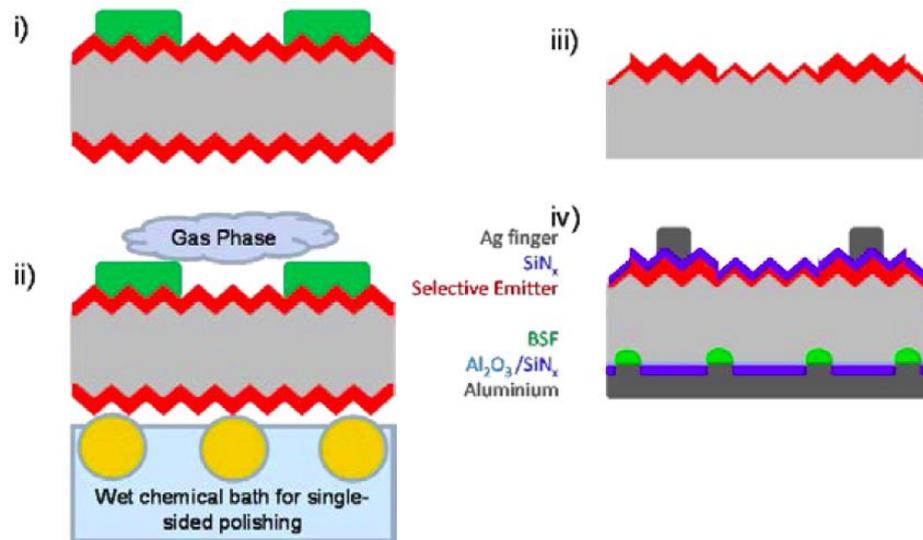


Abbildung 2.16.: Schematische Darstellung der Ausbildung eines selektiven Emitters für PERC Zellen mithilfe von Rückätzen aus der Gasphase [62]

also zwischen den Ag Fingern [58], sowie eine gute Passivierung erreicht (vergleiche Kapitel 2.1.4). Auf der anderen Seite benötigen PERC Solarzellen hohe P Konzentrationen unter den Silberfingern, um niedrige Kontaktwiderstände [59] und niedrige $J_{0,\text{met}}$ -Werte [60] zu erreichen. Eine Möglichkeit der Umsetzung besteht darin, zunächst einen stark dotierten Emitter zu produzieren und anschließend die Konzentration im Zwischenfingerbereich zu reduzieren. Dies ist beispielsweise durch selektives Rückätzen möglich, indem man linienartige Ätzbarrieren aus Wachs auf den Bereichen der Waferoberfläche aufbringt, auf die später die Finger gedruckt werden sollen. Anschließend wird der nicht durch die Ätzbarriere geschützte Emitter nass-chemisch [61] oder mithilfe der Gasphase [62] zurückgeätzt, wodurch die P Konzentration in diesen Bereichen gesenkt wird. Eine schematische Darstellung dieser Methode findet sich in Abb. 2.16. Die Ätzbarriere (grün in i) und ii)) wird abgenommen und auf die dünnen Linien, welche die hohe P Konzentration behalten haben, die Ag Finger aufgedruckt. Insgesamt erhält man auf diese Weise niedrige $J_{0,e}$ Werte zwischen den Fingern und niedrige Kontaktwiderstände zwischen den Ag Fingern dem n^+ Emitter. Diese Methode benötigt jedoch viele Prozessschritte (Aufbringen der Ätzbarriere, Ätzen und Abnehmen der Ätzbarriere). Zudem ist die Ausrichtung der siebgedruckten Ag Finger an die hochdotierten, ungeätzten Bereiche herausfordernd. Auch das rückstandslose Entfernen der Ätzbarriere aus Wachs kann sich mitunter als schwierig erweisen. Mit dieser Methode wurden PERC Zellen mit Wirkungsgraden von 20,3% am ISFH hergestellt [62].

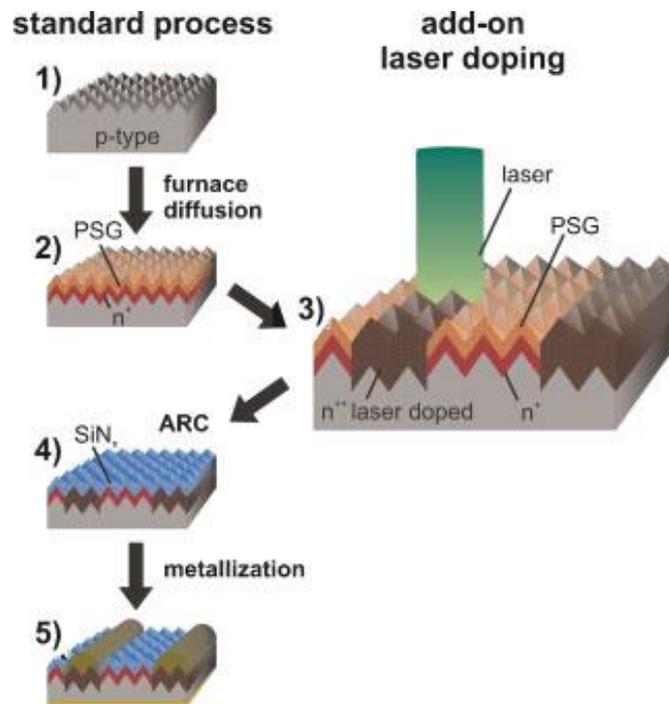


Abbildung 2.17.: Schematische Darstellung der Ausbildung des selektiven Emitters mittels Laserdotierung (aus [64]).

Im Gegensatz zur Senkung der P Konzentration im Zwischenfingerbereich ist es alternativ möglich, die Konzentration unter den Fingern zu erhöhen. Dafür kann vor der POCl_3 Diffusion eine Paste mit stark P dotierten Si Nanopartikeln lokal auf die Waferoberfläche aufgedruckt werden, wo sich später die Ag Finger befinden werden [63]. Die POCl_3 Diffusion wird dabei so gewählt, dass im Zwischenfingerbereich ein niedrig dotierter Emitter entsteht, während die vorher aufgebrachte Paste einen deutlich stärker dotierten Bereich erschafft. Auf diesen werden im Anschluss die Ag Finger aufgedruckt.

Eine elegante Methode, um die P Konzentration unter den Ag Fingern zu erhöhen, ist die Laserdotierung [64]. In diesem Fall wird ebenfalls zunächst eine POCl_3 Diffusion mit niedrig dotiertem Emitter gewählt. Im Anschluss wird das PSG zunächst auf dem Wafer belassen und die Stellen linienförmig mit einem Laser beschossen, auf die später die Ag Finger gedruckt werden (siehe Abb. 2.17). Das PSG wird dabei stark erhitzt und zusammen mit einigen Nanometern der Waferoberfläche aufgeschmolzen. Dadurch wird P aus dem PSG in den Wafer eingetrieben und sorgt für eine erhöhte P Konzentration in diesem Bereich. Nach Abnahme des PSG und Aufbringen der Passivierung werden nun auf diese Bereiche die Ag Finger mit-

tels Siebdruck aufgebracht. Der Zwischenfingerbereich, welcher nicht mit dem Laser behandelt worden ist, behält dabei die niedrige P Konzentration, welche die POCl_3 Diffusion geliefert hat. Diese Methode benötigt nur einen zusätzlichen Prozessschritt im Vergleich zu einem Prozess ohne selektiven Emitter. Sie benötigt damit deutlich weniger Aufwand sowohl als die Rückätzmethode als auch das Aufbringen von gedruckter Si Paste.

In Kapitel 4 werden Arbeiten am laserdotierten, selektiven Emitter vorgestellt.

3. Experimentelle Methoden

3.1. 4-Spitzen-Messung

Zweck dieser Messung ist die Bestimmung des Schichtwiderstandes R_{sheet} des erzeugten POCl_3 Emitters, wobei die folgenden Erläuterungen auch für andere leitende Schichten gelten. In dieser Arbeit wird ein 4PP - Gerät (Four-Point-Probe) der Firma „Four Dimensions Inc.“ verwendet. Das Ergebnis der Messung besitzt die Einheit Ohm $[\Omega]$, wird jedoch in der Regel in $[\Omega/\text{sq}]$ (Ohm per square) angegeben. Der Schichtwiderstand ist also für ein Quadrat mit beliebigen Abmessungen identisch. Für die Messung werden vier äquidistante Nadeln mit dem Abstand s auf den Wafer aufgesetzt, wie in Abbildung 3.1 dargestellt. Der Abstand der Nadeln beträgt in der Regel, ebenso wie in dieser Arbeit, 1 mm. Durch die beiden äußeren Nadeln wird nun ein Strom angelegt und mit den mittleren beiden Nadeln der Spannungsabfall gemessen [65]. Der Widerstand R eines elektrischen Leiters ist definiert über

$$R = \rho \cdot \frac{L}{A} = \frac{\rho}{d} \cdot \frac{L}{W} = R_{\text{sheet}} \cdot \frac{L}{W} \quad (3.1)$$

mit dem spezifischen Widerstand ρ $[\Omega \cdot \text{cm}]$ sowie der Grundfläche A , der Dicke W und der Länge L des Leiters. Um den Schichtwiderstand zu erhalten, wird der spezifische Widerstand durch eine Dimension, wie die Breite d geteilt:

$$R_{\text{sheet}} = \frac{\rho}{d}. \quad (3.2)$$

Mit dem spezifischen Widerstand

$$\rho = \frac{\pi}{\ln(2)} \left(\frac{V}{I} \right) \quad (3.3)$$

und durch Messung von V und I und Division beider Seiten mit d erhält man nun den Schichtwiderstand R_{sheet} :

$$R_{\text{sheet}} = 4.53 \left(\frac{V}{I} \right). \quad (3.4)$$

Diese Methode ist beschränkt auf Schichten, die nicht dicker als maximal 40% des Nadel-

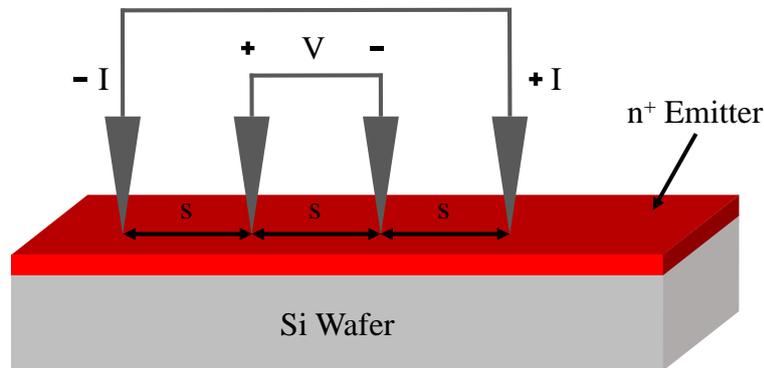


Abbildung 3.1.: Schematische Darstellung des 4-Spitzen-Messplatz. Die Nadeln besitzen den äquidistanten Abstand s .

abstandes ist und deren laterale Ausdehnung deutlich größer als die Schichtdicke ist [66]. Dies ist für die wenige 100 nm tiefen Emitter, einem Nadelabstand von 1 mm am Messgerät und gemessen auf Zellen mit einer Kantenlänge von mindestens 10 cm, wie in dieser Arbeit angewandt, stets gegeben.

3.2. Messung des Kontaktwiderstandes mittels Transferlängen-Messung (TLM)

Zur Ermittlung der Qualität des Kontaktes zwischen Silberfinger und Si Wafer wird die Methode der Transferlänge verwendet. Bei einem einfachen Widerstand entsprechend Abb. 3.2 beinhaltet der Gesamtwiderstand R_T ($T = \text{total, gesamt}$)

$$R_T = 2R_M + 2R_C + R_{\text{Semi}} \quad (3.5)$$

mit dem spezifischen Widerstand des zur Kontaktierung verwendeten Metalls R_M , dem Kontaktwiderstand zwischen Metall und Halbleiter R_C und dem spezifischen Widerstand des Halbleiters R_{Semi} . Da der Widerstandswert des Metalls R_M im Normalfall um Größenordnungen geringer ist, als der Kontaktwiderstand R_C , kann R_M vernachlässigt werden.

Aus vorigem Kapitel 3.1 ist bereits bekannt, dass der Widerstand des Halbleiters nach Gleichung 3.1 abhängig ist vom Schichtwiderstand sowie L und W . Damit ergibt sich R_T zu

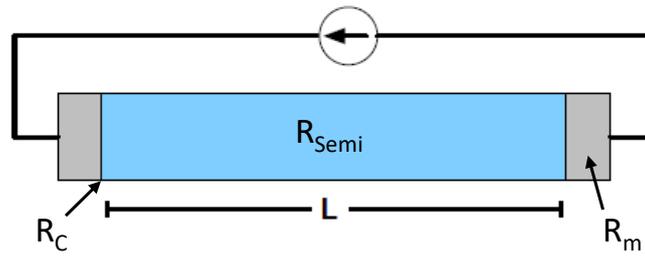


Abbildung 3.2.: Schematische Darstellung eines einfachen Widerstandes aus [67].

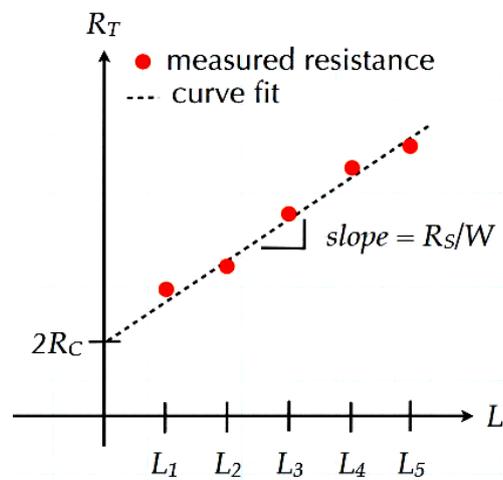


Abbildung 3.3.: Beispielhafte Darstellung der Auswertung einer TLM Messung aus [67].
 R_S entspricht R_{Sheet} .

$$R_T = \frac{R_{\text{Sheet}}}{W} L + 2R_C \quad (3.6)$$

Dies ermöglicht nun eine Methode, um den Kontaktwiderstand zu ermitteln, indem der Gesamtwiderstand mit Halbleitern unterschiedlicher Länge gemessen wird, während alle anderen Daten konstant gehalten werden. Dies kann bei Solarzellen erreicht werden, indem die Messung zwischen zwei direkt nebeneinander liegenden Ag Fingern durchgeführt wird (von L_1 bis L_2), mit einem Finger Abstand (von L_1 bis L_3) oder zwei Fingern Abstand (von L_1 bis L_4), wie in Abb. 3.3 dargestellt. Nun wird R_T über die unterschiedlichen Halbleiterlängen L aufgetragen. Die Halbleiterlängen entsprechen in diesem Fall dem ein-, zwei- oder dreifachen Fingerabstand. Durch Extrapolation kann bei $L_0 = 0$ nun der zweifache Kontaktwiderstand R_C abgelesen werden (Abb. 3.3).

Für eine bessere Vergleichbarkeit der Messdaten unterschiedlicher Messmethoden und Pro-

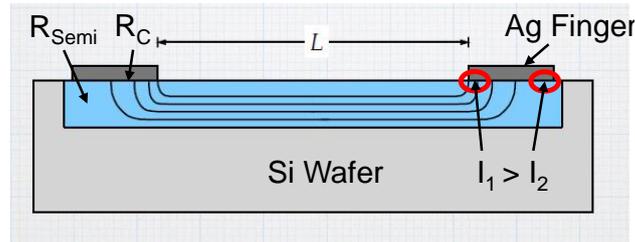


Abbildung 3.4.: Schematische Darstellung der realen Probenstruktur für die TLM Messung aus [67].

bengeometrien wird der Kontaktwiderstand mit der Kontaktfläche A_C multipliziert:

$$\rho_C = R_C \cdot A_C \quad (3.7)$$

Die am geläufigsten verwendete Einheit ist nun Ωcm^2 . Mit der in Abb. 3.2 gezeigten Geometrie ist es also relativ einfach, den Kontaktwiderstand zu ermitteln. In der Realität misst man den Kontaktwiderstand von Silberfingern auf Solarzellen jedoch an den planaren Strukturen der Zellgeometrie (siehe Abb. 3.4).

Der Stromfluss durch den Halbleiter ist weiterhin gleichmäßig, der Fluss in die Kontakte ist es jedoch nicht. Deshalb kann die physikalische Länge und Breite des Kontaktes nicht verwendet werden, um die tatsächliche Fläche des Kontaktes zu bestimmen. Der Stromfluss an den inneren Kanten der Ag Finger (I_1) in Abb. 3.4 ist deutlich größer als in der Mitte oder den äußeren Kanten der Ag Finger (I_2). Die Länge, die ein Ladungsträger unter den Metallkontakten diffundiert, bevor er in den Kontakt fließt, wird als Transferlänge L_T bezeichnet. Diese kann als Schnittpunkt der Ausgleichsgeraden mit der x-Achse als $-2L_T$ abgelesen werden (siehe Abb. 3.3).

Damit kann die effektive Kontaktfläche eines Fingers beschrieben werden als $L_T \cdot W$ (wobei W in diesem Fall der Fingerlänge entspricht). Damit ergibt sich durch einsetzen in Formel 3.7:

$$\rho_C = R_C \cdot L_T \cdot W \quad (3.8)$$

3.3. Messung der IV-Kennlinie einer Solarzelle

Zur Charakterisierung von Solarzellen werden bestimmte Kennzahlen verwendet. Viele Parameter werden an vollständigen Solarzellen mithilfe eines IV-Testers gemessen. In dieser Arbeit wird der LOANA IV-Tester von „PV-Tools“ für Solarzellen mit Busbars und der SpotLight

von „Meyer Burger Technology AG“ für Zellen ohne Busbars verwendet. Ein schematischer Aufbau eines IV-Testers findet sich in Abb. 3.5 a). Für die Kontaktierung der Zellen auf der Vorderseite werden Kontaktnadeln auf die Ag-Finger mit geringem Druck aufgedrückt. Für die Abnahme des Stromes auf der Rückseite der Solarzelle dient der Messtisch, auch Chuck genannt (z.B. aus Messing), während die Spannung über einen separaten „Sense“-Kontakt auf der Rückseite bestimmt wird. Der Chuck ist temperiert und hält die Zelltemperatur bei Standard-Testbedingungen von 25 °C, um eine Vergleichbarkeit mit anderen Messungen und Zellen zu gewährleisten. Über die Kontaktnadeln wird die angelegte Spannung schrittweise erhöht und der dabei fließende Strom gemessen. Die Zelle kann im Dunkeln gemessen werden, um eine Dunkel-Kennlinie aufzunehmen oder von oben beleuchtet werden, um eine Hell-Kennlinie wie in Abb. 3.5 b) aufzunehmen. Aus den Messungen wird dann der maximale Strom, auch Kurzschlussstrom I_{sc} bei $V = 0$, sowie die Leerlaufspannung V_{OC} bei $I = 0$ erhalten. Häufiger findet die Angabe des Stroms als flächennormierte Kurzschlussstromdichte J_{sc} [mA/cm^2] Anwendung, da dieser Wert eine bessere Vergleichbarkeit auch mit Zellen unterschiedlicher Größen und Geometrien gewährleistet. Eine theoretische Hell-Kennlinie mit den beschriebenen Kenndaten ist in Abb. 3.5 b) dargestellt. MPP (Maximum-Power-Point) steht für die Kombination aus Spannung und Strom, bei der die Solarzelle die maximale Leistung P_{Max} bereitstellt. Eine weitere Kennzahl ist der Füllfaktor FF , welcher sich über folgende Formel berechnet:

$$FF = \frac{J_{MPP} \cdot V_{MPP}}{J_{sc} \cdot V_{OC}} \quad (3.9)$$

Dabei entsprechen J_{MPP} und V_{MPP} der Sättigungsstromdichte bzw. der Spannung am Maximum-Power-Point. Je höher der FF , desto näher befindet sich die Zelle an der Idealität und desto höher ist die Effizienz η . Dies ist auch der entscheidende Wert zur Beurteilung der Qualität einer Solarzelle. Die Effizienz wird berechnet durch Division der erzeugten elektrischen Leistung durch die eingestrahlte Leistung:

$$\eta = \frac{P_{Max}}{P_{Einstrahlung}} = \frac{I_{MPP} \cdot V_{MPP}}{P_{Einstrahlung}} = \frac{I_{sc} \cdot V_{OC} \cdot FF}{P_{Einstrahlung}} \quad (3.10)$$

Zur Messung der Effizienz von Solarzellen wird diese in der Regel mit einer Sonne bestrahlt, was $1000 \text{ W}/\text{m}^2$ entspricht.

Für eine ideale Solarzelle berechnet sich der erzielbare Strom nach dem Ein-Dioden-Modell mit dem Idealitätsfaktor $n_1 = 1$ durch

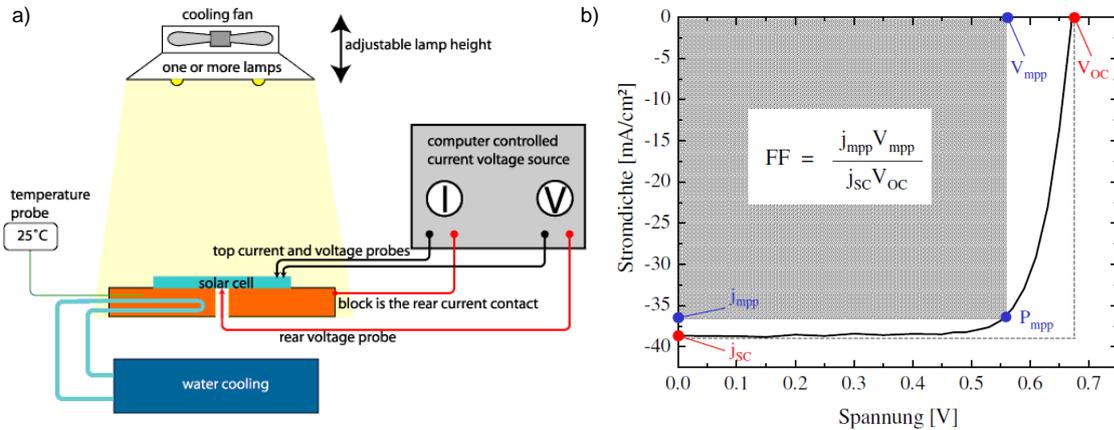


Abbildung 3.5.: a) Schematische Darstellung eines IV-Testers aus [68] und b) beispielhafte Darstellung einer IV-Kennlinie [69] mit den häufig verwendeten Kennzahlen.

$$I = I_0 \cdot \left(\exp\left(\frac{q \cdot U}{n_1 \cdot kT}\right) - 1 \right) - I_{ph} \quad (3.11)$$

mit I_{ph} dem durch einfallende Photonen erzeugten Strom (Photostrom) und I_0 dem Sättigungsstrom der Solarzelle. q entspricht der Elementarladung und k der Boltzmann-Konstante.

Allerdings muss das Modell erweitert werden, um eine reale Solarzelle und ihre Rekombinations- und Widerstandsverluste abzubilden. Dafür wird zunächst ein zweiter Rekombinationsterm J_{02} mit der Idealität $n_2 = 2$ eingeführt, welcher bisher vernachlässigte Rekombination in der Raumladungszone abbildet. Einfluss auf die Kennlinie hat zudem der Serienwiderstand R_s , welcher vom Schichtwiderstand des Emitters, dem Basiswiderstand des Wafermaterials und insbesondere vom Kontaktwiderstand zwischen den Ag Kontaktfingern und dem Si Wafer bestimmt wird. Zuletzt wird noch der Parallel- oder Shuntwiderstand R_{shunt} in die Betrachtung der Kennlinie aufgenommen. Dieser wird von Leckströmen an den Kanten der Solarzelle oder lokalen Kurzschlüssen im $p-n$ -Übergang verursacht. Mit Angabe des Stroms als Stromdichte ergibt sich damit für eine reale Solarzelle die Kennlinie im 2-Dioden-Modell zu

$$J = J_{01} \cdot \left(\exp\left(\frac{q \cdot U}{n_1 \cdot kT}\right) - 1 \right) + J_{02} \cdot \left(\exp\left(\frac{q \cdot U}{n_1 \cdot kT}\right) - 1 \right) + \frac{U + I \cdot R_s}{R_{shunt}} - J_{ph}. \quad (3.12)$$

Aus allen Strom- und Widerstandsbeiträgen lässt sich das Ersatzschaltbild in Abb. 3.6 erstellen.

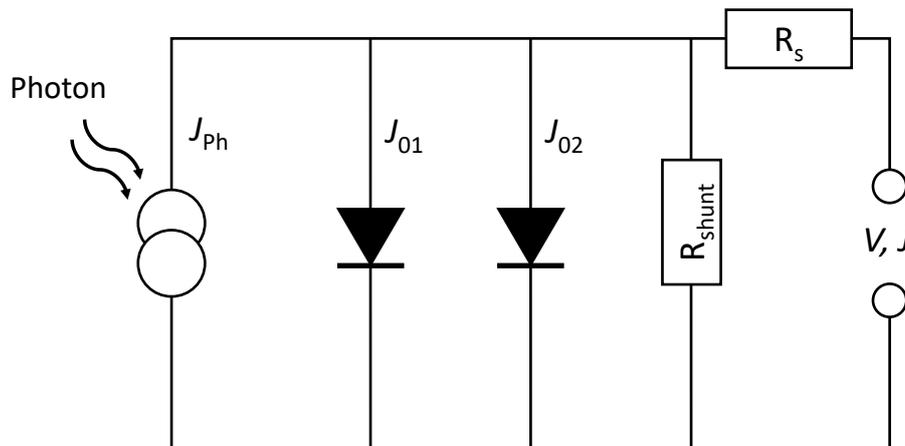


Abbildung 3.6.: Ersatzschaltbild einer realen Solarzelle. Mit J_{Ph} dem Photostrom, R_s dem Serienwiderstand, R_{shunt} dem Shuntwiderstand und J_{01} und J_{02} den Sättigungsstromdichten mit den Idealitätsfaktoren $n_1 = 1$ und $n_2 = 2$.

3.4. Lebensdauerermessung mittels Photoleitfähigkeit

Für die Messung der Ladungsträgerlebensdauer τ über die Photoleitfähigkeit kommt in dieser Arbeit ein WCT-120 Gerät von „Sinton Instruments“ wie in Abb. 3.7 dargestellt zum Einsatz [70]. Aus diesen Lebensdauerermessungen werden mithilfe verschiedener Teststrukturen und Auswertemethoden die Emittersättigungsstromdichte $J_{0,e}$ und die implizite offene Klemmspannung iV_{OC} extrahiert. Diese Daten helfen dabei, den Einfluss beispielsweise des thermischen Budgets auf die Volumenlebensdauer, die Rekombination im Emitters oder der Qualität der Passivierung zu untersuchen (Vergleiche dazu Rekombinationsverhalten Kapitel 2.1.4). Dabei wird die Probe auf einen Probentisch gelegt, in den eine Spule eingebaut ist, welche induktiv mit dem Wafer gekoppelt ist. Die Probe wird dann mit einer Blitzlampe beleuchtet und die elektrische Leitfähigkeit, beziehungsweise deren Änderung, gemessen.

Für geringe Lebensdauern $\tau < 200 \mu\text{s}$ kommt die Quasi-statische Photoleitfähigkeitsmessung (Quasi steady-state photoconductance decay = QSSPC) zum Einsatz. Bei dieser wird die Probe mit einem langsam abklingenden Lichtpuls (im Falle des WCT-120 ungefähr 2 ms) bestrahlt und die sich dabei ändernde Leitfähigkeit des Wafers mit der induktiv gekoppelten Spule gemessen. Die Abklingkonstante der Lampe sollte dabei mindestens 10 mal langsamer sein als die der Ladungsträgerlebensdauer, wodurch sich die Generation und Rekombination von Ladungsträgern quasi im Gleichgewicht befinden. Gleichzeitig wird der Leitwert der Probe sowie die Intensität des Blitzes über die Referenzzelle gemessen. Jeder Messpunkt entspricht einem



Abbildung 3.7.: Sinton WCT-120 Lebensdauer-Tester

leicht unterschiedlichen „Gleichgewichts“-Injektionsniveau. Aus dem Leitwert, der Ladungsträgermobilität und dem Injektionsniveau lässt sich nun die Überschussladungsträgerdichte berechnen. Aus der Blitzintensität lässt sich die Generationsrate für Elektronen-Loch-Paaren G unter Zuhilfenahme der optischen Konstante bestimmen. Die Lebensdauer berechnet sich nun über

$$\tau = \Delta n / G. \quad (3.13)$$

Für Proben mit einer Lebensdauer $\tau > 200 \mu\text{s}$ wird die Methode des Abfalls der Photoleitfähigkeit (Photoconductance Decay = PCD) angewandt. Dabei wird die Probe mit einem kurzen Lichtpuls beleuchtet, welcher schnell wieder abklingt (beim WCT-120 typischerweise im Bereich von 100-200 μs). Nun wird das deutlich langsamere Abklingen der Leitfähigkeit der Probe als Funktion der Zeit gemessen. Die Umwandlung der Leitfähigkeit in die Überschussladungsträgerdichte erfolgt gemäß der QSSPC Methode. Die Ladungsträgerlebensdauer bei jeder Ladungsträgerdichte Δn wird dann bestimmt über

$$\tau = \frac{-\Delta n}{d\Delta n/dt}. \quad (3.14)$$

Zur Ermittlung der $J_{0,e}$ Werte, wird die Lebensdauerkurve mit einer Methode nach Kane und Swanson ausgewertet [71]. Diese wird bei einer Überschussladungsträgerkonzentration Δn von etwa dem zehnfachen der Basisdotierung des Wafers durchgeführt. In dieser Arbeit wird die Auswertung bei einem Wert von $\Delta n = 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ festgelegt. Die Proben für diese Messung werden symmetrisch prozessiert, das heißt beidseitig texturiert, diffundiert und passiviert (Vergleiche Abb. 5.2 a) in Kapitel 5). Durch Auftragen der inversen Lebensdauer über die Überschussladungsträgerkonzentration Δn kann aus der Steigung der $J_{0,e}$ -Wert berechnet werden:

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} = \frac{1}{\tau_{\text{bulk}}} + \frac{2 \cdot J_{0,e} \cdot (N_{\text{Dop}} + \Delta n)}{q \cdot n_i^2 \cdot W}. \quad (3.15)$$

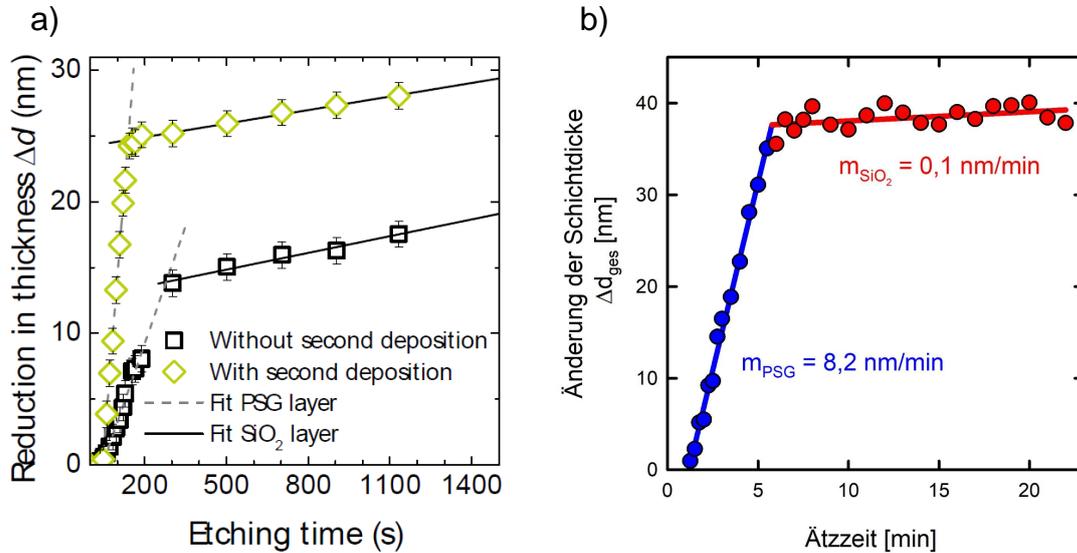
Dabei entspricht N_{Dop} der Dotierkonzentration, q der Elementarladung, n_i der intrinsischen Ladungsträgerdichte und W der Waferdicke. Um das V_{OC} Potential der PERC Zellen abzuschätzen, werden Teststrukturen verwendet, welche den gesamten Zellprozess durchlaufen, jedoch ohne das Aufbringen von Vorder- und Rückseitenmetallisierung. Berechnet wird die sogenannte implizite offene Klemmspannung iV_{OC} über [72]:

$$iV_{\text{OC}} = \frac{kT}{q} \cdot \ln\left(\frac{np}{n_i^2}\right). \quad (3.16)$$

Dieser Wert zeigt an, wie hoch die Leerlaufspannung ohne die Verluste, welche die Metallkontakte verursachen, sein könnte. Dazu zählen Rekombinationsverluste sowie Widerstandsverluste durch den Si-Metall-Kontakt.

3.5. Bestimmung der Dicke von PSG und SiO₂ über die Ätzrate in verdünnter HF-Lösung

Um die Schichtdicke von PSG und SiO₂ zu bestimmen, werden die unterschiedlichen Ätzraten der beiden Schichten zu Hilfe genommen. Diese 1994 von Basore et al. [51] publizierte Methode misst die gesamte Dicke des Schichtstapels von PSG und SiO₂ mittels Ellipsometrie. Für die Messung wird ein monochromatisches Ellipsometer verwendet, dessen Strahlungsquelle ein Laser mit einer Wellenlänge von $\lambda = 633 \text{ nm}$ ist. Die gemeinsame Messung von ist PSG und SiO₂ ist möglich, aber auch nötig, da sich PSG und SiO₂ durch Ellipsometrie aufgrund ihrer ähnlichen Brechungsindizes von etwa $n_D = 1,46$ nicht unterscheiden lassen [55]. Der Brechungsindex wird bei der Messung deshalb auf $n_D = 1,46$ festgelegt und nicht als freier



h!

Abbildung 3.8.: Bestimmung der Schichtdicken von PSG und SiO₂ über die Ätzrate nach Basore et al. [51]. Aus den Ätzraten lassen sich die Schichtarten PSG und SiO₂ unterscheiden und aus dem Schnittpunkt der Ausgleichsgeraden können die Dicken der beiden Schichten bestimmt werden. a) Aus [55] und b) in dieser Arbeit gemessen.

Parameter gewählt. Die Dicke des Schichtstapels wird über die gesamte Fläche eines polierten Wafers bestimmt. Dieser wird in 36 gleich große Teile gelasert, auf denen jeweils die Dicke mit 3 Messungen bestimmt wird. Von den Stücken wird der Schichtstapel von PSG und SiO₂ in verdünnter HF Lösung ($c = 0,1\%$) schrittweise abgeätzt, indem die einzelnen Stücke unterschiedlich lange in der Ätzlösung belassen werden. Anschließend wird erneut die Schichtdicke des Schichtstapels am Ellipsometer bestimmt. Da das PSG deutlich schneller geätzt wird als das SiO₂, kann über die Ätzraten der Schichttyp und dessen Dicke bestimmt werden. Ein Beispiel für die Auswertung dieser Methode durch Werner et al. ist in Abb. 3.8 a) dargestellt [55], eine in dieser Arbeit erstellte Messung in Abb. 3.8 b). Der Anteil der Messpunkte mit großer Steigung m , also hoher Ätzrate, wird dem PSG zugeordnet, während die Messpunkte mit geringer Steigung und entsprechend geringer Ätzrate dem SiO₂ zugeordnet werden. Der y-Wert des Schnittpunktes der beiden Ausgleichsgeraden durch die Messpunkte entspricht der Dicke des PSG. Subtrahiert man diesen von der zu Beginn gemessenen Gesamtdicke des Schichtstapels, so erhält man die Dicke der SiO₂ Schicht d_{SiO_2} .

3.6. Elektrochemische Kapazitäts-Spannungsmessung (ECV)

Um die Dotierprofile von POCl_3 Emittlern zu messen, wird die elektrochemische Kapazitäts-Spannungsmessung (ECV) verwendet. Dafür kommt ein Wafer Profiler CVP21 von „WEP“ zum Einsatz. Bei dieser Messmethode wird die Kapazität der Halbleiteroberfläche gemessen, indem eine Spannung zwischen der Oberfläche des Halbleitermaterials und einem Elektrolyten angelegt wird. Diese Art des Kontaktes wird als „Schottky-Kontakt“ bezeichnet. Aus der Auftragung der Kapazität über die angelegte Spannung wird nun die Konzentration des Dotierstoffes berechnet [73]. Es ist zu beachten, dass nur elektrisch aktiver, also ins Si-Gitter eingebauter Phosphor zur Erhöhung der Kapazität beitragen kann. Elektrisch nicht aktiver P kann mit dieser Methode nicht bestimmt werden. Um auch diesen zu messen, wäre beispielsweise eine Sekundärionen-Massenspektroskopie (SIMS) geeignet. Da in dieser Arbeit ausschließlich die Konzentration von Phosphor in Silizium gemessen wurde, wird sich die weitere Beschreibung der ECV Methode hieran orientieren. Sie kann jedoch auch für andere Halbleitersysteme und Dotierungen angewendet werden. Der schematische Aufbau eines ECV Profilors ist in Abb. 3.9 dargestellt. Der zu messende Wafer wird in einer Halterung befestigt und zwei Metallnadeln auf der Oberfläche aufgelegt, an welche die Spannung angelegt wird. Auf der gleichen Oberfläche wird, abgedichtet durch einen runden Dichtring, der Kontakt zum Elektrolyt in der elektrochemischen Zelle hergestellt. Bei dem Elektrolyt handelt es sich um in deionisiertem Wasser gelöstes Ammoniumhydrogendifluorid NH_4HF_2 , welches in einer Konzentration von $c = 0,1 \text{ mol\%}$ eingesetzt wurde.

Die Dotierung N_{Dop} wird nun aus der Steigung der Auftragung von $1/C^2$ über die Spannung V bestimmt:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{-2}{(q\epsilon_0\epsilon_R A^2 N_{\text{Dop}})} \cdot (dV). \quad (3.17)$$

Hierbei entspricht C der Kapazität, q der Elementarladung, ϵ_0 der Permittivität im Vakuum, ϵ_R der Permittivität des Halbleiters, A der Kontaktfläche zwischen Elektrolyt und Wafer, N_{Dop} der Dotierstoffkonzentration und V der Spannung. Die Kapazität C wird über die Messung der Admittanz ermittelt. Durch schrittweises Ätzen der Oberfläche kann nun ein Tiefenprofil des Phosphoremitters aufgenommen werden. Die Ätzung erfolgt dabei für n -Typ Dotierungen durch anlegen eines Ätzstroms bei gleichzeitiger Beleuchtung der Waferoberfläche. Durch die Beleuchtung werden Elektronen-Loch-Paare im Silizium erzeugt. Durch das von der

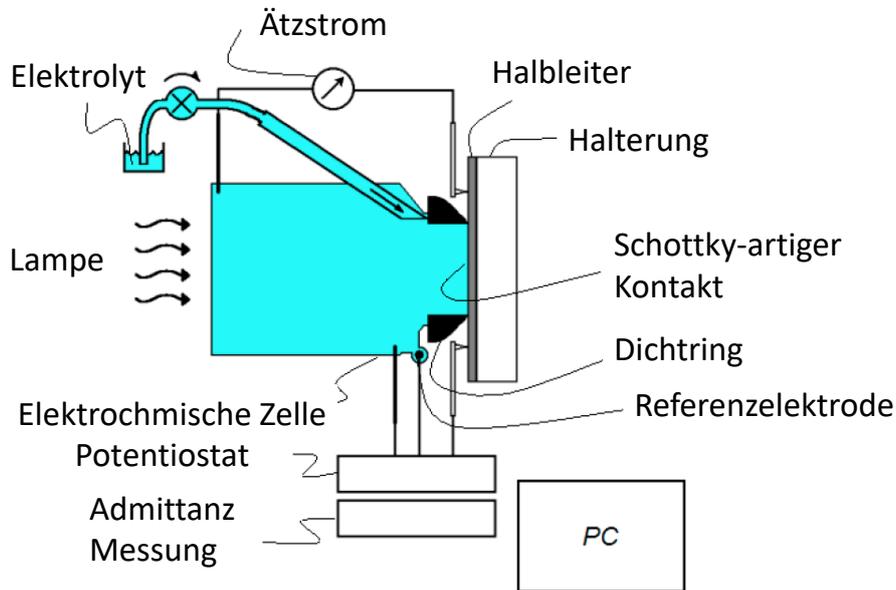


Abbildung 3.9.: Schematische Darstellung eines ECV Profilometers mit den benötigten Bauteilen (aus [74], bearbeitet).

Schottky-Diode zwischen Elektrolyt und Halbleiter erzeugte elektrische Feld werden die Löcher zur Oberfläche des Halbleiters gezogen und können dort mit Bindungselektronen rekombinieren. Dadurch werden Bindungen zwischen Si Atomen aufgebrochen und so Si Atome aus dem Kristallgitter in den Elektrolyten gelöst. Über den dabei eingesetzten (Ätz-) Strom wird die Ätztiefe gesteuert

$$x_{\text{Ätztiefe}} = \frac{Q}{q \cdot Val} \cdot \frac{M}{N_A \cdot \rho} \cdot \frac{1}{A} \quad (3.18)$$

Q ist dabei der Ätzstrom multipliziert mit der Zeit, q die Elementarladung und Val die Anzahl der Valenzelektronen. Der diese Variablen beinhaltende Term der Formel entspricht damit der Anzahl der geätzten Moleküle. M ist die Molmasse, N_A die Avogadrokonstante und ρ die Dichte des Halbleitermaterials. A ist die Kontaktfläche zwischen Halbleiter und Elektrolyt. Durch Auftragung der Dotierkonzentration N_{Dot} über die Messtiefe erhält man das Dotierprofil, beispielhaft dargestellt in Abb. 3.10 [75].

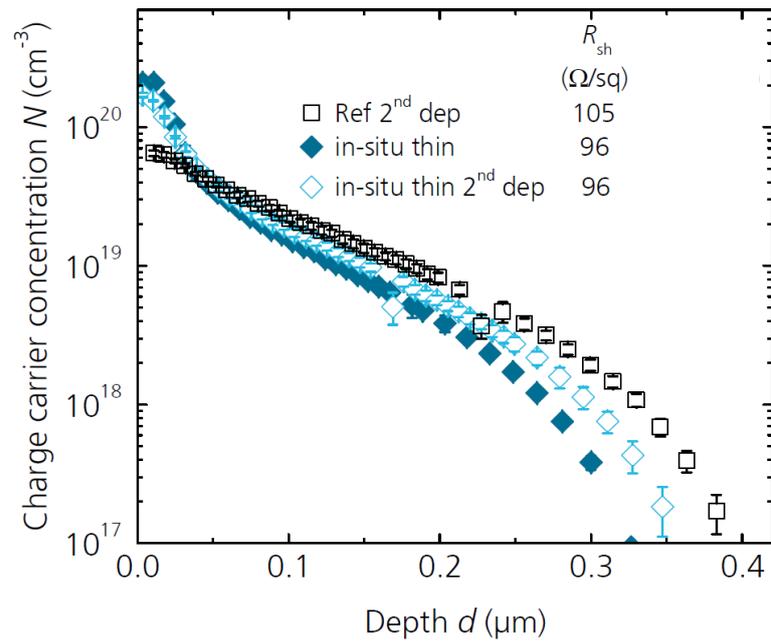


Abbildung 3.10.: Beispielhafte Darstellung von drei ECV Profilen aus [75] für drei unterschiedliche Diffusionsrezepte.

4. Aufschmelzverhalten von Pyramidenspitzen durch Laserdotierung

4.1. Einfluss abgerundeter Pyramidenspitzen auf das Schmelzverhalten

Wie in Kapitel 2.5 beschrieben, ist es vorteilhaft für die Effizienz von Si Solarzellen, wenn die P-Konzentration zwischen den Ag-Fingern gering ist, da der $J_{0,e}$ -Wert in Abhängigkeit von der P-Konzentration ebenfalls sinkt. Gleichzeitig sollte er unter den Ag-Fingern deutlich höher sein, da mit steigender P-Konzentration unter den Fingern der Kontaktwiderstand zwischen der Ag-Paste und dem Si-Wafer sinkt. Zusätzlich sinkt auch der $J_{0,met}$ -Wert durch die Erhöhung der P-Konzentration unter den Ag-Fingern [76]. Um dieses Ziel zu erreichen, wird in der Industrie ein selektiver Emitter mittels Laserdotierung erzeugt (vergleiche Kapitel 2.5 zur Beschreibung des Laserdotiervorgangs). Durch diese Maßnahme wird der Phosphorgehalt im laserdotierten Bereich, auf welchen später die Ag-Finger gedruckt werden, erhöht. Abb. 4.1 zeigt, dass die Sättigungsstromdichte unter den Metallfingern $J_{0,met}$ mit steigender P-Konzentration sinkt [60]. Es erscheint also sinnvoll, das Laserdotieren mit einer möglichst hohen Laserleistung durchzuführen, um eine möglichst starke Dotierwirkung zu erzielen. Dabei wurde festgestellt, dass es bei diesem Prozess zu einem teilweisen Aufschmelzen der Pyramidenspitzen des texturierten Wafers kam. Untersuchungen zum Stromtransport vom Si-Wafer in den Ag-Finger zeigen, dass dieser vorrangig von den Pyramidenspitzen in die Ag-Finger erfolgt [77]. Da nicht bekannt ist, welche Auswirkung das Aufschmelzen der Pyramidenspitzen auf den Kontaktwiderstand zwischen Ag-Fingern und Si-Wafer und dem Stromtransport hat, soll das Aufschmelzen der Pyramidenspitzen beim Laserdotieren möglichst unterbunden werden. Hinzu kommt, dass der laserdotierte Bereich breiter angelegt wird, als die Ag-Finger, um eine Toleranz beim Ausrichten des Siebdrucks an den laserdotierten Bereich zu erhalten. Der laserdotierte Bereich, welcher nicht von Ag-Paste bedeckt wird, bleibt also dem Sonnenlicht ausgesetzt. Reflexionsmessun-

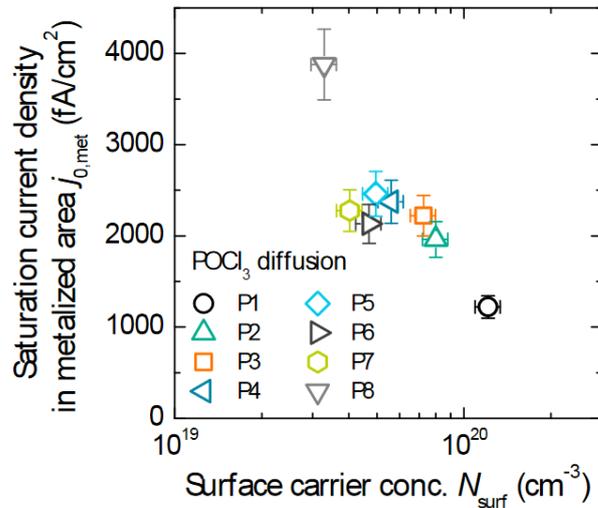


Abbildung 4.1.: Auftragung von $J_{0,met}$ über die Oberflächenkonzentration $N_{surface}$ aus [60].

gen zeigen, dass die Reflexion für texturierte Wafer mit Antireflexbeschichtung von 2,8% ohne Laserdotierung auf 3,6% mit Laserdotierung ansteigt. Eine stärkere Reflexion führt zu einer Senkung des erhaltenen Kurzschlussstroms J_{sc} und damit zur Verringerung der Effizienz der Solarzelle. Die Schmelzkugeln auf den Pyramidenspitzen werden hier als eine mögliche Ursache für die Erhöhung der Reflexion angenommen.

In diesem Kapitel wird untersucht, welche Auswirkungen das nass-chemische Abrunden der Pyramidenspitzen auf das Aufschmelzverhalten der Pyramidenspitzen hat. Beim Laserdotieren gelangt die Laserleistung aus allen 4 Pyramidenseiten in die Pyramidenspitze und damit eine hohe Energie in ein kleines Volumen. Die Abrundung der Pyramidenspitze erscheint als eine Möglichkeit, die Konzentration der Laserleistung auf ein größeres Volumen zu verteilen und damit die lokale, starke Erhitzung und das Aufschmelzen der Pyramidenspitze zu verhindern. Um dies zu untersuchen, werden drei Zustände der Pyramidenspitzen untersucht. Zunächst werden die Pyramidenspitzen nicht behandelt und behalten die „spitzen“, durch die Texturierung entstandenen Pyramiden. Für die Abrundung der Pyramidenspitzen werden die Wafer von der Firma „Singulus Technologies“ in einer HCl/Ozon Lösung behandelt. Die exakten Konzentrationen und Zeiten der Behandlung sind nicht bekannt. Die Parameter werden so gewählt, dass eine Gruppe nur eine leichte Abrundung erhält und die andere eine starke Abrundung. Die Stärke der Abrundung wird mithilfe von Raster-Elektronen-Mikroskop (REM) Aufnahmen untersucht, indem ein Kreis tangential in die abgerundete Pyramidenspitze gelegt und von diesem der Durchmesser bestimmt wird. Nach der Abrundung und einem Reinigungsschritt erfolgen verschiedene $POCl_3$ Diffusionen, deren vollständigen Rezepte später in der

Prozessfolge beschrieben werden. Anschließend erfolgt ein Laserdotierungsschritt mit einem ns-Laser der Firma „Innolas Laser“ mit einer Wellenlänge von $\lambda = 532 \text{ nm}$, bei dem jeweils zwei gegenüberliegende Viertel der Waferfläche laserdotiert werden. Jeder Laserpuls besitzt eine Energie von $E_{\text{puls}} = 77 \text{ }\mu\text{J}$ mit einem Spotdurchmesser von ca. $55 \text{ }\mu\text{m}$. Ausgehend von einem perfekt kreisförmigen Spot erhält man eine flächennormierte Fluenz von $\Phi = 3,2 \text{ J/cm}^2$. Die Bestrahlung der Waferoberfläche erfolgt mit einer Überlappung der Laserspots von 50% in x-Richtung. Die gebildeten Schmelzkugeln an den Pyramidenspitzen werden ebenso wie die Abrundung im REM untersucht und der Durchmesser der Schmelzkugeln D_{SK} an 4 Stellen und jeweils 6 Kugeln bestimmt. Dabei wird der Durchmesser sowohl horizontal als auch vertikal gemessen, was insgesamt 48 Messungen pro Gruppe ergibt. Zur Bestimmung des Einflusses der Abrundung auf den Emittersättigungsstrom $J_{0,e}$ werden symmetrische Proben mit *n*-Typ Material prozessiert, welche beidseitig texturiert, entsprechend der Splitgruppe abgerundet, geviertelt laserdotiert und mit einer PECVD SiN_y Schicht passiviert werden (vergleiche Abb. 5.2 a) in Kapitel 5). Die Wafer werden in einem Durchlaufofen gefeuert und der $J_{0,e}$ Wert mittels QSSPC Messung und Auswertung nach Kane und Swanson [71] bestimmt (siehe Kapitel 3.4). An diesen Wafern wird zusätzlich die Reflexion gemessen. Weitere Wafer werden mit einer PECVD SiN_y Schicht passiviert, mit Ag Fingern bedruckt, in einem Durchlaufofen gefeuert und der Kontaktwiderstand R_c mittels Transferlängenmessung (TLM) bestimmt. Die Beschreibung der Messmethode findet sich in Kapitel 3.2.

Da insbesondere durch die Pyramidenspitze ein direkter Stromfluss vom Si in den Ag Finger erfolgt, während dieser an den Flanken der Pyramiden durch eine beim Feuern entstandene Glasschicht hindurch muss, hat nicht nur die Pyramidenspitze einen entscheidenden Einfluss auf den Kontaktwiderstand [78], sondern auch die POCl_3 Diffusion. Da während der Diffusion von vier Seiten gleichzeitig Phosphor in die Pyramidenspitze diffundiert, ist ein großer Einfluss der Diffusionsparameter auf den Kontaktwiderstand, insbesondere durch den Laserprozess, zu erwarten. Deshalb werden nach der Textur und der Abrundung der Pyramidenspitzen drei unterschiedliche POCl_3 Diffusionsrezepte angewandt, um den n^+ Emitter zu erzeugen. Für Diffusion 1 wird ein konventioneller Diffusionsofen von Tempress verwendet, welcher bei Atmosphärendruck betrieben wird. Die PSG Belegungsphase beträgt 30 min mit einem N_2 Trägergasfluss durch den POCl_3 Bubbler von 400 sccm (N_2 - POCl_3 Fluss), einem O_2 Fluss von 1500 sccm und einem zusätzlichen N_2 Fluss direkt ins Ofenrohr von 7,5 slm. Diesem folgt ein in-situ Oxidationsschritt von 5 min in 2000 sccm O_2 Fluss, einem Eintrialschritt in N_2 Fluss von 7,5 slm für 70 min und ein weiter in-situ Oxidationsschritt von 30 min in 2000 sccm O_2 Fluss. Die Prozesstemperatur aller Schritte liegt bei $829 \text{ }^\circ\text{C}$. Für das zweite Rezept Diffusion 2 wird

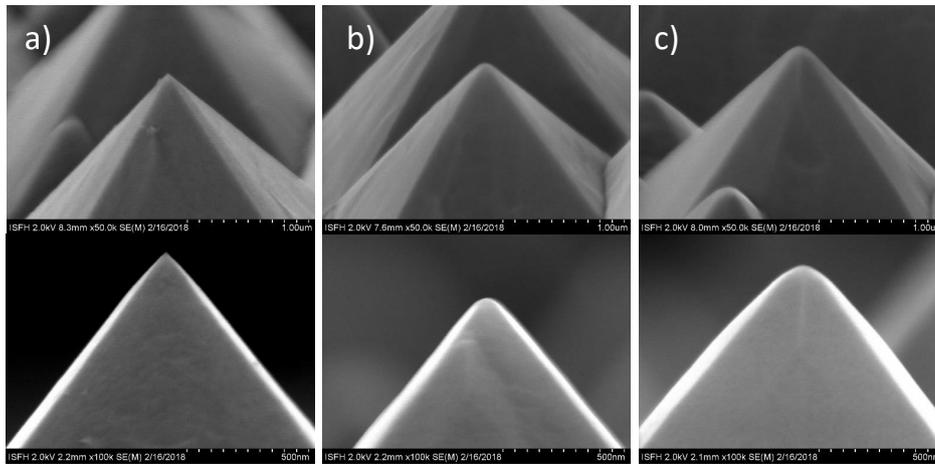


Abbildung 4.2.: REM Aufnahmen a) der Pyramidenspitzen direkt nach Textur ohne Abrundung, b) nach nass-chemischer Abrundung mit kleinem Durchmesser und c) nach nass-chemischer Abrundung mit großem Durchmesser.

ebenfalls der Ofen von Tempress verwendet. Die PSG Belegung bei 800 °C erfolgt für 30 min und bei einem N_2 - $POCl_3$ Fluss von 900 sccm. Der O_2 Fluss in diesem Schritt beträgt 1500 sccm und der zusätzliche N_2 Fluss 7,5 slm. Der Belegung folgt ein in-situ Oxidationsschritt für 90 Minuten unter 1500 sccm O_2 Fluss bei 950 °C ohne zusätzlichen N_2 Fluss. Diffusion 3 wird in einem LPCVD Diffusionsofen der Firma „Centrotherm“ durchgeführt. Die PSG Belegung erfolgt bei einem Unterdruck von 80 mbar mit einem N_2 - $POCl_3$ Fluss von 22 sccm, einem zusätzlichen N_2 Fluss von 128 sccm und einem O_2 Fluss von 70 sccm. Die Belegungsdauer beträgt 15 min bei 760 °C. Im Anschluss folgt die in-situ Oxidation bei 900 mbar und 920 °C mit einem O_2 Fluss von 3 slm.

Jedes der drei Diffusionsrezepte wird nun wiederum in drei Splitgruppen getrennt, welche sich durch den Zustand der Pyramidenspitzen unterscheiden.

In Abbildung 4.2 sind REM Bilder der Pyramiden dargestellt, wobei a) die nicht abgerundeten Spitzen zeigt, b) die kleine Abrundung und c) die starke Abrundung. Die erhaltenen Durchmesser der Abrundung stellt Abb. 4.3 dar. Im Mittel erreicht die kleine Abrundung einen Durchmesser von (124 ± 8) nm, während die große Abrundung (194 ± 8) nm ergibt.

Abbildung 4.4 zeigt REM Aufnahmen der Schmelzkugeln für die drei Pyramidenzustände ohne Abrundung, mit kleiner, sowie großer Abrundung von Diffusion 1 nach Laserdotierung. Die oberen Bilder zeigen die Strukturen mit dem PSG nach $POCl_3$ Diffusion, die unteren Bilder den Zustand, nachdem das PSG nass-chemisch in verdünnter HF Lösung entfernt wurde. Auf

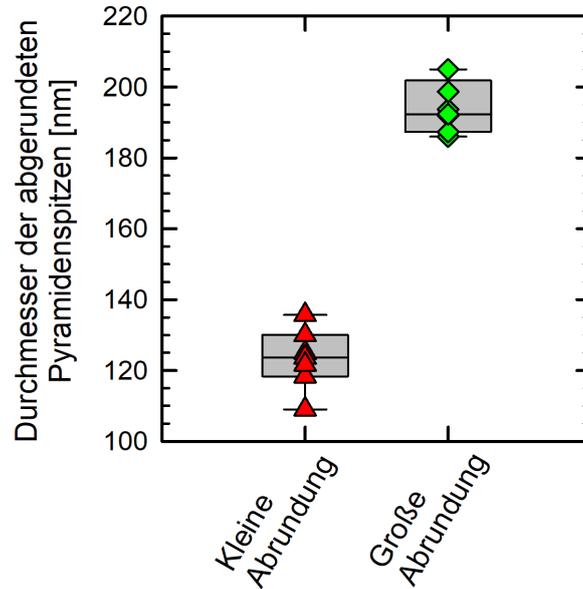


Abbildung 4.3.: Aus dem tangentialen Kreisdurchmesser bestimmte Abrundung der Pyramidenspitzen mit kleiner Abrundung (rote Dreiecke) und großer Abrundung (grüne Rauten)

die Größe der Schmelzkugeln hat die Entfernung des PSG keinen Einfluss. Dargestellt ist jeweils eine der größeren Schmelzkugeln pro Gruppe. Am unteren Rand ist in jedem Bild der mittlere Schmelzkugeldurchmesser D_{SK} mit Standardabweichung vermerkt. Es kann kein signifikanter Einfluss der Abrundung auf die Größe der Schmelzkugeln festgestellt werden. Für die drei Diffusionen liegt der Kugeldurchmesser zwischen $D_{SK} = (810 \pm 177) \mu\text{m}$ und $D_{SK} = (940 \pm 234) \mu\text{m}$. Damit ist gezeigt, dass die Abrundung der Pyramidenspitzen keinen positiven Einfluss auf das Aufschmelzverhalten der Pyramiden beim Laserdotieren besitzt.

Der Schichtwiderstand sinkt beim Laserdotieren für Diffusion 1 von $R_{\text{sheet}} = 103 \Omega/\text{sq}$ auf $78 \Omega/\text{sq}$ für die Gruppe, deren Pyramidenspitzen nicht abgerundet wurden und auf $79 \Omega/\text{sq}$ sowohl für die leicht abgerundeten als auch für die stark abgerundeten Pyramiden. Die gleiche Tendenz ist auch für die beiden anderen Diffusionen zu beobachten, jedoch weniger stark ausgeprägt. Für Diffusion 2 sinkt der Schichtwiderstand von $R_{\text{sheet}} = 98 \Omega/\text{sq}$ auf $91 \Omega/\text{sq}$ durch Laserdotierung ohne Abrundung, auf $93 \Omega/\text{sq}$ bei kleiner Abrundung und auf $92 \Omega/\text{sq}$ bei großer Abrundung. Die Laserdotierung bei Diffusion 3 senkt den Schichtwiderstand von $R_{\text{sheet}} = 155 \Omega/\text{sq}$ auf $138 \Omega/\text{sq}$ ohne Abrundung sowie $144 \Omega/\text{sq}$ und $145 \Omega/\text{sq}$ mit kleiner und großer Abrundung. Auch hier ist, ähnlich wie bei der Größe der Schmelzkugeln, kein signifikanter Einfluss der Abrundung auf die Änderung des Schichtwiderstandes durch Laserdotierung erkennbar. Eine Übersicht der Ergebnisse findet sich in Tabelle 4.1.

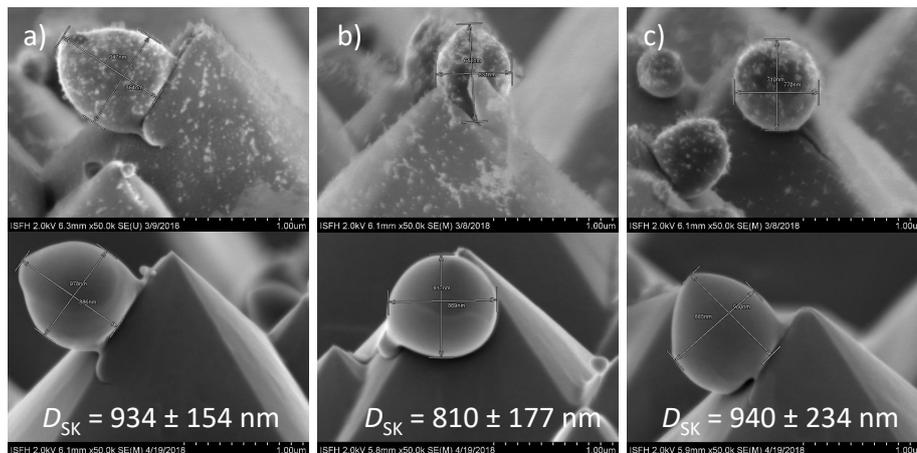


Abbildung 4.4.: REM Bilder der Schmelzkugeln nach Diffusion 1 und Laserdotierung. Die oberen Bilder zeigen den Zustand direkt nach Diffusion und Laserdotierung, mit dem noch vorhandenen PSG auf der Oberfläche, die unteren den Zustand nach nass-chemischer Entfernung des PSG in verdünnter HF Lösung. Am unteren Rand ist der mittlere Kugeldurchmesser D_{SK} über alle drei hier verwendeten Diffusionen angegeben. a) Unbehandelte Pyramidenspitzen ohne Abrundung, b) mit kleiner Abrundung und c) mit großer Abrundung.

Der Kontaktwiderstand verbessert sich für Diffusion 1 durch das Laserdotieren im Mittel von $R_c = 3,2 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ auf $2,0 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ für die Gruppen ohne abgerundete Pyramidenspitzen (siehe Abb. 4.5). Die beiden Gruppen mit Abrundungen erreichten nach Laserdotierung Kontaktwiderstände von $R_c = 1,4 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ für die kleine Abrundung und $1,6 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ für die Große. In diesem Fall scheint sich die Abrundung also positiv auf den Kontaktwiderstand auszuwirken. Betrachtet man jedoch die beiden anderen Diffusionen, bestätigt sich dieser Trend nicht. Auch in diesen Fällen sinkt der Kontaktwiderstand durch das Laserdotieren von $R_c = 2,9 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ auf $2,4 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ für Diffusion 2 ohne Abrundung und von $5,7 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ auf $4,2 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ für Diffusion 3 ohne Abrundung. Für Diffusion 2 steigt der Kontaktwiderstand für die starke Abrundung auf $R_c = 3,1 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ und damit über den Wert ohne Abrundung. Für Diffusion 3 steigt der Wert auf $R_c = 4,3 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ für die stark abgerundeten Pyramidenspitzen. Hinzu kommt, dass bisher nur die Mittelwerte betrachtet wurden, es jedoch eine große Streuung der Messdaten gibt. Im Rahmen der Messgenauigkeit sind die Unterschiede in den laserdotierten Bereichen nicht signifikant. Es lässt sich aus diesen Ergebnissen also keine klare Tendenz für die Abhängigkeit des Kontaktwiderstand von der Pyramidenbeschaffenheit ableiten. Trotzdem lässt sich festhalten, dass sich durch das Laserdotieren die Kontaktwiderstände deutlich senken lassen und sich bei Werten von $R_c < 2 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ sehr gute Kontaktwiderstände für die Anwendung in PERC+ Zellen erreichen lassen.

Tabelle 4.1.: Ergebnisse aus den Experimenten zum Laserdotieren. Angegeben werden der Durchmesser der Schmelzkugeln D_{SK} , der Schichtwiderstand R_{sheet} , sowie der Kontaktwiderstand R_C

Diffusion	Zustand Pyramiden	D_{SK} [nm]	R_{sheet} [Ω/sq]	R_C [$m\Omega\ cm^2$]
Diffusion 1	Ohne Abrundung, nicht laserdotiert	-	103	3,2
-	Ohne Abrundung, laserdotiert	951	78	2,0
-	Kleine Abrundung, laserdotiert	837	79	1,4
-	Große Abrundung, laserdotiert	932	79	1,6
Diffusion 2	Ohne Abrundung, nicht laserdotiert	-	153	5,7
-	Ohne Abrundung, laserdotiert	747	138	4,2
-	Kleine Abrundung, laserdotiert	731	145	4,2
-	Große Abrundung, laserdotiert	877	144	4,5
Diffusion 3	Ohne Abrundung, nicht laserdotiert	-	98	2,9
-	Ohne Abrundung, laserdotiert	1106	91	2,4
-	Kleine Abrundung, laserdotiert	861	93	zerbrochen
-	Große Abrundung, laserdotiert	1011	92	3,1

Die Reflexion der texturierten Oberflächen im Wellenlängenbereich zwischen 300 nm und 1200 nm wird an jeweils einem Wafer pro Gruppe in den 4 Ecken des Wafers gemessen und aus diesen eine mit dem AM1,5G - Spektrum gewichtete Gesamtreflexion des Wafers berechnet. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.6 dargestellt. Über alle Gruppen betrachtet steigt die Reflexion durch die Abrundung der Pyramidenspitzen leicht an. Eine Ausnahme bildet die Gruppe mit Diffusion 1 und kleiner Abrundung. Hier sinkt die Reflexion von 3,2% ohne Abrundung auf 3,15% mit kleiner Abrundung. Mit einer großen Abrundung der Pyramidenspitzen steigt die

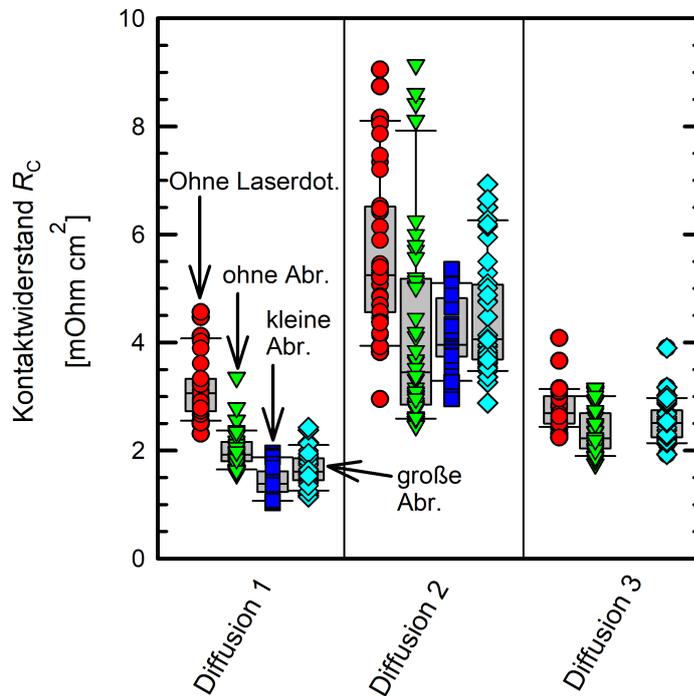


Abbildung 4.5.: Darstellung der Kontaktwiderstände über die Splitgruppen. Die roten Punkte entsprechen dem Kontaktwiderstand der nicht behandelten Pyramidenschpitzten ohne Laserdotierung, die grünen Dreiecke den nicht behandelten Pyramidenschpitzten mit Laserdotierung, die blauen Quadrate den leicht abgerundeten Pyramidenschpitzten mit Laserdotierung und die hell blauen Rauten den stark abgerundeten Pyramidenschpitzten mit Laserdotierung.

Reflexion auf 3,3% an. Diffusion 2 weist eine Reflexion von 3,2% ohne Abrundung auf, welche mit kleiner Abrundung auf 3,3% und 3,4% mit großer Abrundung ansteigt. Das gleiche Verhalten zeigt sich auch bei Diffusion 3. Die Reflexion stieg hier im Mittel von 2,9% ohne Abrundung auf 3,1% sowohl mit kleiner Abrundung als auch mit große Abrundung. Der maximale Anstieg in der Reflexion beträgt also etwa 0,2%_{abs.}. Für eine angenommene Kurzschlussstromdichte von $J_{SC} = 40 \text{ mA/cm}^2$ ohne Abrundung ergäbe dies einen Verlust von 0,1 mA/cm² und damit einen Effizienzverlust von ungefähr 0,05%_{abs.}. Wäre es möglich gewesen, das Aufschmelzen durch die Abrundung der Pyramidenschpitzten und damit den Kontaktwiderstand deutlich zu verbessern, hätte der Verlust im J_{SC} möglicherweise überkompensiert werden können.

Die Auswertung der $J_{0,e}$ Daten zeigt, dass insbesondere die Diffusionsparameter einen großen Einfluss haben, während der Einfluss der Pyramidenschpitzte deutlich geringer ist. Dies ist dadurch zu erklären, dass das Aufschmelzen durch Laserdotierung bei allen Pyramiden, unabhän-

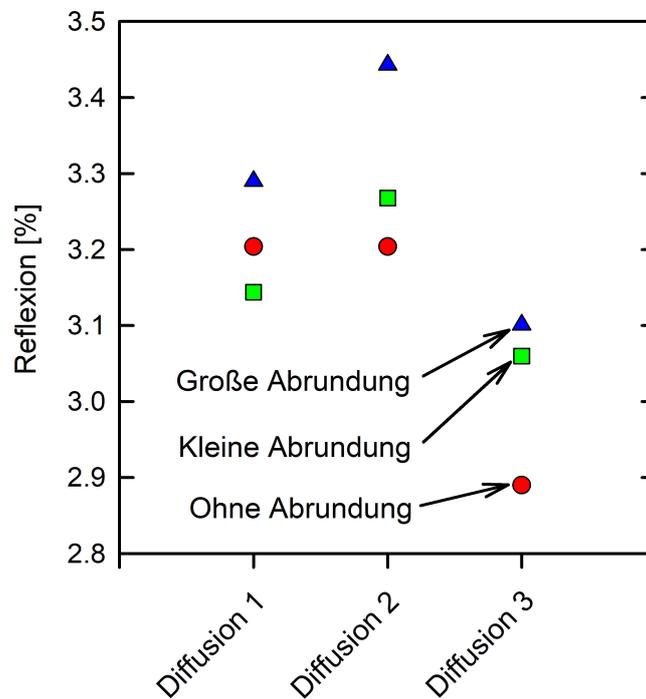


Abbildung 4.6.: Darstellung der mit dem AM1,5G-gewichteten Reflexion über die Splitgruppen ohne Laserdotierung. Die roten Kreise zeigen die Reflexion an Proben mit Pyramidenspitzen ohne Abrundung, grüne Vierecke die Reflexion nach kleiner nass-chemischer Abrundung und die blauen Dreiecke die Reflexion nach großer nass-chemischer Abrundung.

gig vom Zustand der Spitze, auftritt. Es lässt sich dennoch erkennen, dass die Rekombination im Emitter mit einer stärkeren Abrundung der Pyramidenspitzen gesenkt werden kann. Dies trifft sowohl für die Daten ohne Laserdotierung (siehe Abb. 4.7 a)) als auch auf die Daten mit Laserdotierung (Abb. 4.7 b)) zu. Da die Schichtwiderstände unabhängig vom Zustand der Pyramidenspitzen sind (vergleiche Tabelle 4.1), kann es sich hier nicht um einen Effekt handeln, der durch eine höhere Konzentration von aktiv in den Siliziumkristall eingebautem Phosphor hervorgerufen wird (Auger-Rekombination). Eine mögliche Erklärung könnte eine erhöhte Konzentration von elektrisch nicht aktivem Phosphor in der Pyramidenspitze bieten, welche zu stärkerer Shockley-Read-Hall-Rekombination führt. Da an der Pyramidenspitze durch die vier Pyramidenflanken Phosphor in ein begrenztes Volumen diffundiert, könnte hier die Löslichkeitsgrenze von P in Si überschritten werden, wenn die Emittertiefe größer als die Dicke des Siliziumkristalls an der Pyramidenspitze ist. Tiefer an der Pyramidenflanke, wo der Si Kristall

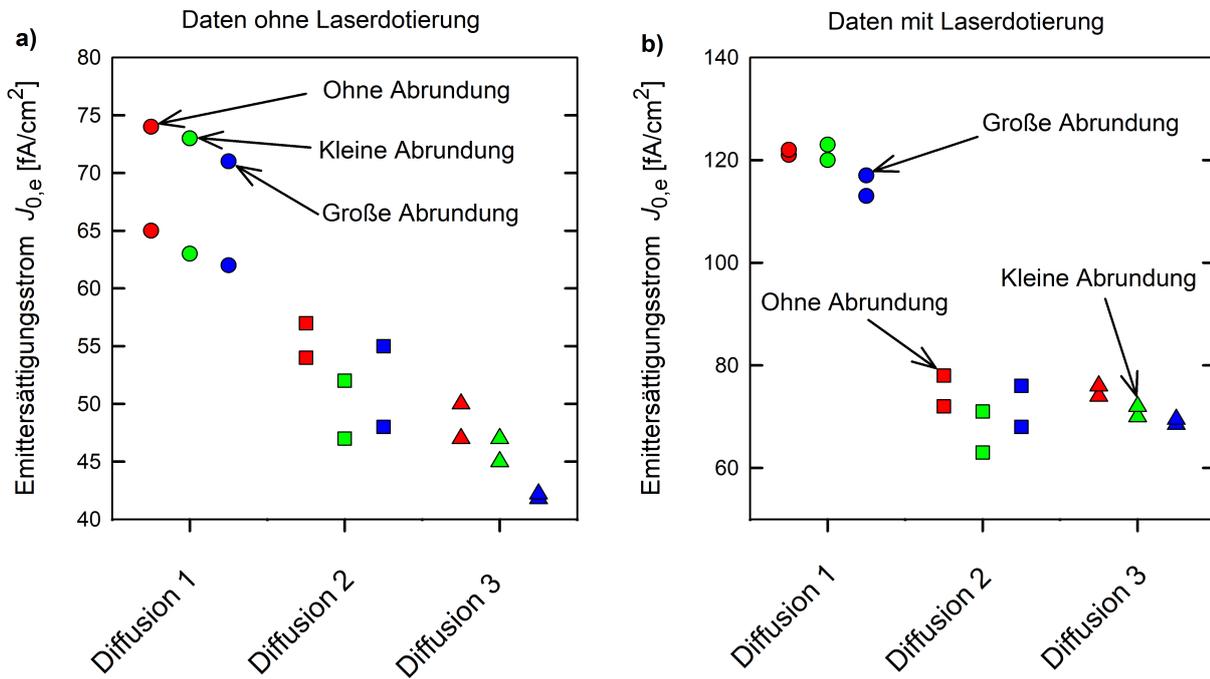


Abbildung 4.7.: $J_{0,e}$ Werte der drei Diffusionen a) ohne Laserdotierung und b) mit Laserdotierung. Die roten Symbole zeigen die Werte ohne Abrundung der Pyramiden, die grünen Symbole Werte nach kleiner Abrundung und die blauen Symbole nach großer Abrundung. Pro Gruppe sind zwei Werte aufgetragen. Jeder Wert entspricht dem Mittelwert von fünf Messpunkten auf jeweils einem Testwafer.

dicker als die Emittertiefe ist, ist die Wahrscheinlichkeit für die Ausbildung von elektrisch inaktivem P oberhalb der Löslichkeitsgrenze deutlich geringer. Durch die Abrundung der obersten Spitze der Pyramiden könnte der Anteil an elektrisch inaktivem, oberhalb der Löslichkeitsgrenze liegendem Phosphor möglicherweise verringert werden (Vergleiche Abb. 4.8).

Eine weitere mögliche Erklärung für die Senkung des $J_{0,e}$ könnte in einer besseren Passivierung der Pyramidenspitzen liegen. Diese erfolgt hier durch das Aufbringen eines PECVD Siliziumnitrides (SiN_y). Dieses scheidet sich auf den Pyramidenflanken mit einer relativ gleichmäßigen Dicke ab, wird jedoch an der obersten Pyramidenspitze deutlich dünner. Diese extrem dünne SiN_y Schicht könnte eine schlechte Passivierung der Pyramidenspitze im Vergleich zur Pyramidenflanke verursachen. Durch die Abrundung erhält die Pyramide eine „Fläche“ an der Spitze, auf welcher sich das Nitrid homogener abscheidet und so zu einer verbesserten Passivierung im Vergleich zur spitzen Pyramide führen kann.

Aus diesen Ergebnissen lässt sich schließen, dass zumindest für die hier verwendete Abrundung von maximal 200 nm kein positiver Effekt auf die Effizienz von PERC+ Si Solarzellen zu

4.2. LASERDOTIERUNG MIT WELLENLÄNGEN VON $\lambda = 532 \text{ nm}$ UND $\lambda = 355 \text{ nm}$ FÜR DIE AUSBILDUNG DES SELEKTIVEN EMITTERS

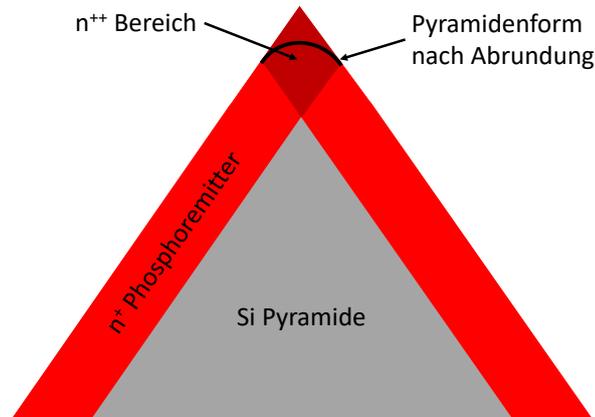


Abbildung 4.8.: n^+ Phosphoremitter in einer durch Textur erhaltenen Si Pyramide. An der Spitze diffundiert Phosphor aus allen 4 Pyramidenflanken ein, was zu einer deutlich höheren P Konzentration (n^{++}) führt. Durch Abrundung der Pyramidenspitze wird der Bereich höchster P Konzentration deutlich verkleinert, was zu geringeren $J_{0,e}$ Werten führen kann.

erwarten ist. Es muss jedoch angemerkt werden, dass die Stärke der Abrundung im Vergleich zur Pyramidengröße gering ausgefallen ist. Eine Abrundung, die einen Kreisdurchmesser von 200 nm verursacht, entspricht einer Verringerung der Pyramidenhöhe von 100 nm, was bei einer angenommenen Pyramidengröße von 3000 nm nur 3,3% entspricht. Es ist nicht auszuschließen, dass bei einer noch stärkeren Abrundung von mehreren 100 nm ein stärkerer Einfluss auf die untersuchten Parameter erreicht werden kann. Zu erwarten ist allerdings auch, dass in diesem Fall zumindest die Reflexion stark negativ beeinflusst würde.

4.2. Laserdotierung mit Wellenlängen von $\lambda = 532 \text{ nm}$ und $\lambda = 355 \text{ nm}$ für die Ausbildung des selektiven Emitters

Wie bereits in den Kapiteln 2.5 und 4.1 beschrieben, kommt es bei der Ausbildung des selektiven Emitters durch Laserdotierung bei hoher Laserfluenz zum teilweisen Aufschmelzen der Pyramiden, wodurch sich Schmelzkugeln an den Pyramidenspitzen ausbilden. Da Licht verschiedener Wellenlängen unterschiedlich tief in Si eindringen kann, bevor es vollständig absorbiert wird (vergleiche den Absorptionsgrad in Abb. 2.2), sollen zwei Laser mit den Wellenlängen $\lambda = 355 \text{ nm}$ und $\lambda = 532 \text{ nm}$ untersucht werden. Wie bereits im letzten Kapitel liegt der Fokus dabei auf der Pyramidenspitze. Die Laserstrahlung dringt an der Pyramidenspitze aus allen vier Seiten gleichzeitig ein. Da die grüne Strahlung weit tiefer in das Silizium ein-

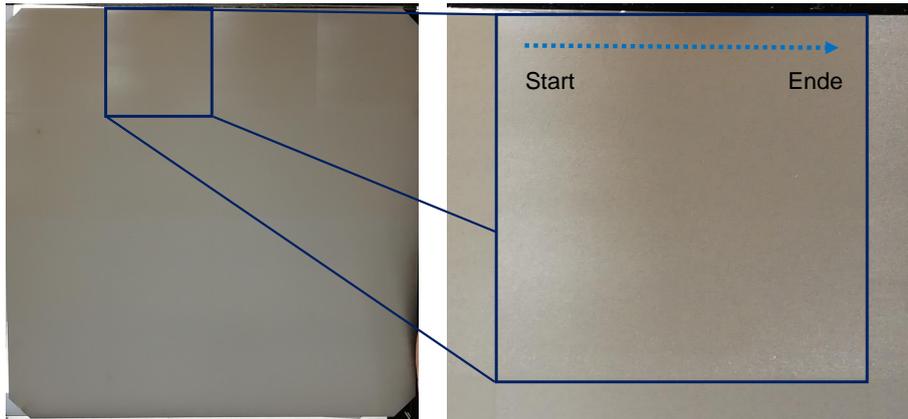


Abbildung 4.9.: Inhomogenität des Laserdotierens durch den Laser der Wellenlänge $\lambda = 355 \text{ nm}$. Links ist der gesamte Wafer mit einem Verlauf der Fluenz von $3,8 \text{ J/cm}^2$ oben links nach $1,6 \text{ J/cm}^2$ unten rechts gezeigt. Das rechte Bild zeigt den vergrößerten Bereich, der mit $3,6 \text{ J/cm}^2$ dotiert wurde. Deutlich zu erkennen ist die Inhomogenität auf der Waferoberfläche verursacht durch Schwankungen in der Laserfluenz.

dringt, ist das Volumen, in welches aus vier Richtungen Strahlung eindringt, deutlich größer, als bei Strahlung im UV Bereich. Dadurch wird die Energie des Laserpulses auf ein kleineres Volumen konzentriert und die Größe der Schmelzkugeln könnte durch das geringere Volumen, das erhitzt wird, verringert werden. Im Folgenden werden deshalb zwei unterschiedliche Laser zur Dotierung verwendet und die Auswirkung auf die Pyramidenspitzen und den Schichtwiderstand verglichen. Beim ersten handelt es sich um den gleichen Laser der Firma „Innolas Laser“, der auch in Kapitel 4.1 verwendet wurde, mit einer Wellenlänge von $\lambda = 532 \text{ nm}$ und einer Eindringtiefe der Strahlung von wenigen μm . Der zweite Laser, bereitgestellt von der Firma „Coherent“, besitzt eine Wellenlänge von $\lambda = 355 \text{ nm}$ und einer um Größenordnungen geringeren Eindringtiefe im zweistelligen nm Bereich. Bei beiden verwendeten Lasern handelt es sich um ns-Laser, wobei die Spotgröße beider Laser bei ca. $55 \mu\text{m}$ liegt. Als Teststrukturen wurden RCA gereinigte und texturierte Wafer verwendet. Zur Ausbildung des Emitters wird Diffusion 1 aus vorigem Kapitel 4.1 genutzt, welche ohne Laserdotierung einen Schichtwiderstand von $R_{\text{sheet}} = 119 \Omega/\text{sq}$ liefert. Die Wafer werden im Anschluss laserdotiert und die Pyramidenspitzen im REM untersucht sowie nach Abnahme des PSG der Schichtwiderstand mittels Vierspitzenmessung bestimmt. Wie bereits im vorigen Kapitel werden auch hier die Durchmesser der Schmelzkugeln horizontal und vertikal bestimmt, an mindestens 15 Kugeln pro Splitgruppe.

Zum Vergleich der beiden Laser werden die Testwafer in $3 \times 3 \text{ cm}^2$ große Flächen aufgeteilt

4.2. LASERDOTIERUNG MIT WELLENLÄNGEN VON $\lambda = 532$ NM UND $\lambda = 355$ NM FÜR DIE AUSBILDUNG DES SELEKTIVEN EMITTERS

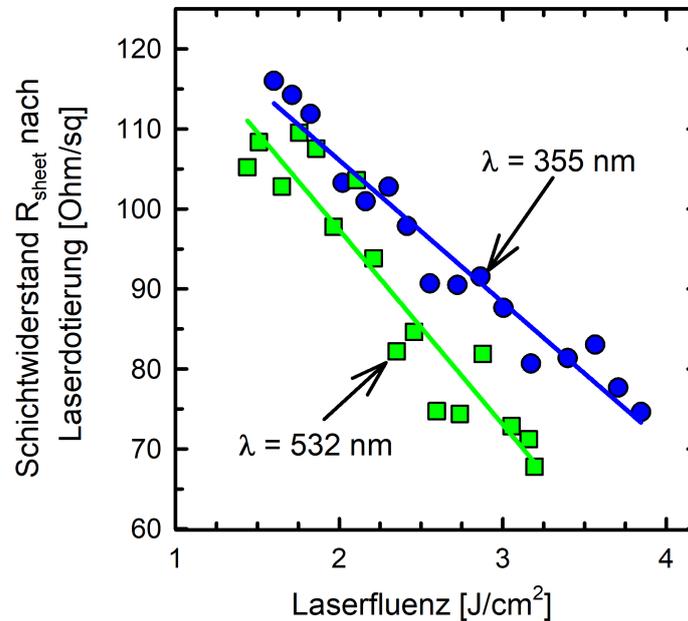


Abbildung 4.10.: Änderung des Schichtwiderstandes über die Laserfluenz für den Laser mit der Wellenlänge $\lambda = 532$ nm (grüne Quader) und mit der Wellenlänge $\lambda = 355$ nm (blaue Kreise).

und flächig laserdotiert. Dabei besteht, für einen besseren Vergleich zu anderen Versuchen wie im vorigen Kapitel, ein Überlapp der Laserspots von 50% in x-Richtung und ein Abstand der Laserspot von 50 μm in y-Richtung. Im Anschluss wird das PSG nass-chemisch in einer verdünnten HF Lösung ($c = 1\%$) entfernt und die Wafer wie oben beschrieben untersucht. Es wird beobachtet, dass die Laserfluenz des UV Lasers eine Inhomogenität über die Laserlinie aufweist. Die Veränderung in der Oberfläche des Wafers ist für hohe Laserfluenzen bereits mit bloßem Auge zu erkennen. In Abb. 4.9 ist auf der linken Seite der mit dem UV Laser dotierte Wafer dargestellt. Die Laserfluenz verläuft von oben links mit 3,8 J/cm² nach 1,6 J/cm² unten rechts. Auf der rechten Seite ist der Bereich des Wafers vergrößert, der mit 3,6 J/cm² dotiert wurde. Die Laserspots werden dabei von links (Start) nach rechts (Ende) aufgebracht. Die hellen Bereiche auf den ersten mm der Laserdotierung zeigen ein deutlich stärkeres Aufschmelzverhalten als die dunkleren.

Die Messung des Schichtwiderstandes zeigt, dass beide Laser in der Lage sind, aus dem PSG eine zusätzliche P Dotierung des Wafers für die Ausbildung des selektiven Emitters zu erreichen. Der Laser mit der Wellenlänge $\lambda = 532$ nm erzeugt dabei eine etwas stärkere Do-

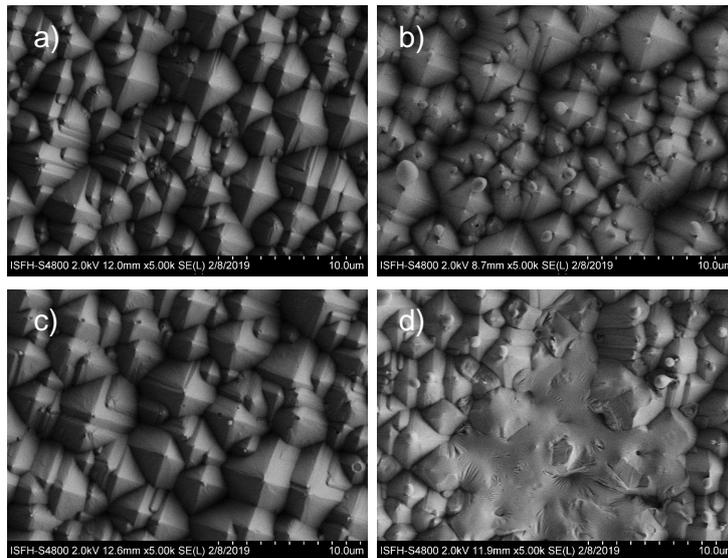


Abbildung 4.11.: REM Aufnahmen der Pyramidenspitzen als Draufsicht nach Laserdotierung mit a) $\lambda = 532$ nm und $1,4 \text{ J/cm}^2$. Es sind nur sehr kleine Schmelzkugeln zu erkennen. b) $\lambda = 532$ nm und $3,8 \text{ J/cm}^2$ mit deutlich erkennbaren, großen Schmelzkugeln. c) $\lambda = 355$ nm mit $1,6 \text{ J/cm}^2$ und kleinen Schmelzkugeln. d) $\lambda = 355$ nm und $3,4 \text{ J/cm}^2$. In diesem Fall zeigt sich eine großflächige, vollständige Auflösung der Pyramidenstruktur und an den nicht zerstörten Stellen wiederum große Schmelzkugeln.

tierwirkung als der Laser mit der Wellenlänge $\lambda = 355$ nm (siehe Abb. 4.10). Ersterer ist in der Lage, den Schichtwiderstand bereits bei einer Laserfluenz von $3,2 \text{ J/cm}^2$ von vorher $R_{\text{sheet}} = 119 \text{ } \Omega/\text{sq}$ auf $R_{\text{sheet}} = 68 \text{ } \Omega/\text{sq}$ zu senken, während der Laser mit der Wellenlänge $\lambda = 355$ nm selbst bei einer maximalen Fluenz von $3,8 \text{ J/cm}^2$ nur eine Senkung auf $R_{\text{sheet}} = 75 \text{ } \Omega/\text{sq}$ erreicht.

Bei der Untersuchung der Schmelzkugelgröße zeigt sich, dass bei gleicher Laserfluenz die Schmelzkugeln nach Laserdotierung mit $\lambda = 532$ nm durchschnittlich rund 100 nm größer sind, als nach Laserdotierung mit $\lambda = 355$ nm, dargestellt in Abb. 4.12 a). Dies könnte mit der Beobachtung korrelieren, dass der Schichtwiderstand bei $\lambda = 532$ nm stärker gesenkt werden kann, als mit $\lambda = 355$ nm. Das stärkere Aufschmelzen scheint die Dotierwirkung positiv zu beeinflussen. Was sich zunächst wie ein vorteilhaftes Ergebnis für den Laser mit $\lambda = 355$ nm darstellt, hat bei genauerer Betrachtung jedoch keinen Bestand. Bei Verwendung des grünen Lasers steigt D_{SK} mit stärkerer Laserfluenz an (siehe REM Bilder in Abb. 4.11 a) und b), sowie in der Auftragung von D_{SK} über die Laserfluenz in Abb. 4.12 a)). Bei Verwendung des UV Lasers zeigen sich bei niedrigen Fluenzen ebenfalls nur kleine Schmelzkugeln (siehe Abb. 4.11 c)). Doch bereits bei mittleren Laserfluenzen kann eine vollständige Zerstörung der Pyrami-

4.2. LASERDOTIERUNG MIT WELLENLÄNGEN VON $\lambda = 532$ nm UND $\lambda = 355$ nm FÜR DIE AUSBILDUNG DES SELEKTIVEN EMITTERS

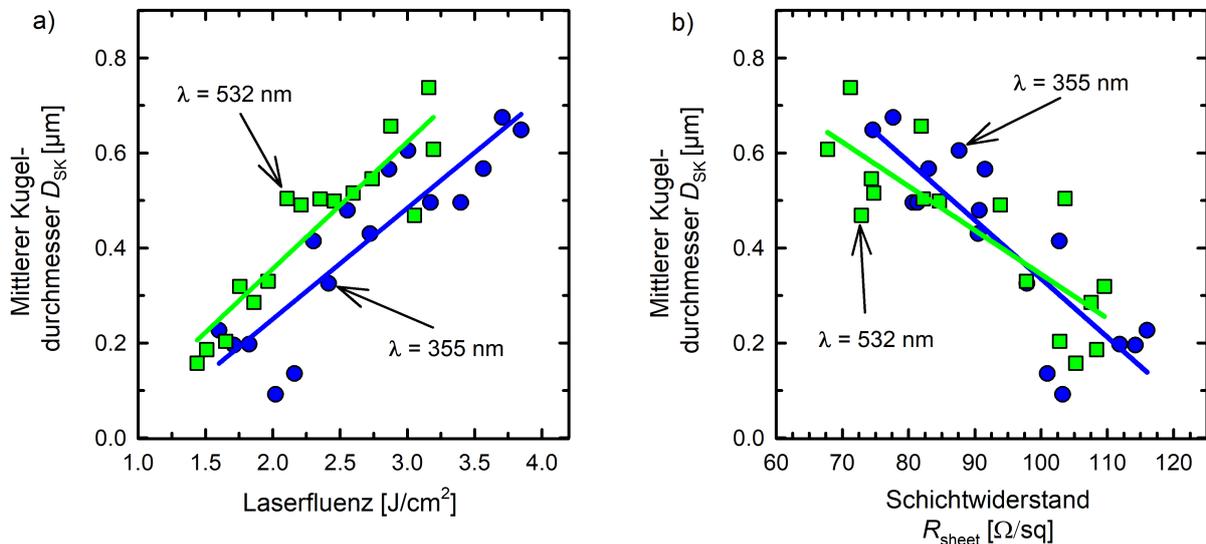


Abbildung 4.12.: Auftragung des Durchmessers der Schmelzkugeln a) über die Laserfluenz und b) über den Schichtwiderstand. Jeder der Datenpunkte entspricht dem Mittelwert aus 30 Einzelmessungen. Diese wurden jedoch aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht alle dargestellt. Bereits ab einer Laserfluenz von $2,7 \text{ J/cm}^2$ zeigt sich für den Laser mit der Wellenlänge $\lambda = 355$ nm lokal eine vollständige, durch Schmelzen verursachte Zerstörung der Pyramidenstruktur (Vergleiche Abb. 4.11 d)

denstruktur beobachtet werden (siehe Abb. 4.11 d)). Dies ist höchstwahrscheinlich der bereits beschriebenen Inhomogenität der einzelnen Laserspots geschuldet.

Diese Zerstörung der Pyramidenstruktur ist ein Ausschlusskriterium für die Verwendung in PERC Solarzellen, da sowohl die Reflexionseigenschaften, als auch die Kontaktausbildung zur Silberpaste stark beeinträchtigt wird.

Es konnte gezeigt werden, dass die Verwendung des von Coherent bereitgestellten Lasers mit $\lambda = 355$ nm keine Vorteile gegenüber der Verwendung des Lasers von Innolas mit $\lambda = 532$ nm bietet. Die Schmelzkugeln sind zwar im Durchschnitt etwas kleiner bei gleicher Laserfluenz, doch die Auftragung des Kugeldurchmessers D_{SK} über den Schichtwiderstand in Abb. 4.12 b) zeigt, dass die bessere Dotierwirkung bei $\lambda = 532$ nm die größeren Kugeldurchmesser kompensiert. Für hohe Fluenzen, die zu den niedrigsten R_{sheet} -Werten führen, scheint der Laser von Innolas sogar graduell bessere Ergebnisse für die Änderung der Kugelgröße über den Schichtwiderstand zu liefern. Hinzu kommt, dass der Laser von Coherent starke Schwankungen in der Laserfluenz aufweist, welche zu lokaler, flächiger Zerstörung der Pyramidenstruktur

führt. Dieser Laser kommt deshalb für die Ausbildung eines selektiven Emitters für POCl_3 diffundierte PERC Zellen nicht infrage. Für die Weiterentwicklung des selektiven Emitters mittels Laserdotierung wurde von nun an auf den grünen Laser von Innolas zurückgegriffen.

5. Einfluss von Oxidationsschritten während der POCl_3 Diffusion und nach Abnahme des PSG auf den pseudo Füllfaktor

5.1. $J_{0,e}$ und iV_{OC} Optimierung durch Oxidationsschritte während und nach der POCl_3 Diffusion

Die PERC Technologie ist der heutige Industriestandard für Silizium-Solarzellen mit einem Marktanteil von 80% [26]. Zum Zeitpunkt der Erstellung der hier präsentierten Ergebnisse war der Wirkungsgrad von Silizium-Solarzellen hauptsächlich durch Ladungsträgerrekombination im POCl_3 diffundierten Emitter limitiert [48]. In den letzten Jahren wurden Möglichkeiten untersucht, diesen Verlustkanal zu minimieren, indem man die POCl_3 Diffusionsrezepte um Oxidationsschritte erweitert hat [75]. Darunter fallen die in-situ Oxidation, welche im Diffusionsrohr während des Eintriebs durchgeführt wird, sowie die ex-situ Oxidation, welche nach Abnahme des PSG in einem separaten Oxidationsrohr stattfindet. Eine ausführliche Beschreibung dieser Prozesse findet sich in Kapitel 2.4. In diesem Kapitel werden in-situ und ex-situ Oxidationen entwickelt und optimiert mit der Intention, den Emittersättigungsstrom $J_{0,e}$ zu verringern und damit die Effizienz von Solarzellen zu verbessern. Es zeigt sich, dass diese Maßnahmen zwar den $J_{0,e}$ -Wert und die offene Klemmspannung V_{OC} verbessern, allerdings auch einen starken, negativen Einfluss auf den pFF und damit auf den FF der Solarzellen haben. Beide Effekte werden sowohl an Teststrukturen als auch an Zellen untersucht. Die verwendeten Rezeptparameter finden sich in Tabelle 5.1.

Es werden industrietypische, bifaziale PERC+ Zellen entsprechend den schematischen Darstellungen in Abb. 5.1 hergestellt. Dafür wird $1,5 \Omega \cdot \text{cm}$ p -Typ Cz Material verwendet, welches auf der Vorderseite eine Textur, einen n^+ Emitter sowie eine Passivierung aus PECVD SiN_y (Abb. 5.1 a)) oder einem Schichtstapel aus thermischem SiO_2 und PECVD SiN_y (Ab. 5.1 b)) besitzt.

Tabelle 5.1.: Prozessparameter für die Diffusionsrezepte und ex-situ Oxidationen. Ein * am Rezeptnamen zeigt an, dass die Zellen ohne Busbars und ein +, dass die Zellen mit einem Schutznitrid auf der Zell-Rückseite prozessiert wurden. Die PSG Belegung sowie Eintrieb in N_2 und in-situ Oxidationen wurden bei 829 °C durchgeführt.

Splitgruppe	PSG Belegung	In-situ O_2 (1)	In-situ N_2	In-situ O_2 (2)	Ex-situ O_2 für 15 min	Ex-situ N_2 für 15 min
Ohne Ox. 1	30 min	-	70 min	-	-	-
Ohne Ox. 2*+	30 min	-	70 min	-	-	-
In-situ Ox.	30 min	5 min	70 min	30 min	-	-
Ex-situ Ox. 1	30 min	5 min	70 min	30 min	900 °C	900 °C
Ex-situ Ox. 2	30 min	5 min	70 min	30 min	950 °C	950 °C
Ex-situ Ox. 3*	30 min	5 min	70 min	30 min	850 °C	850 °C

Auf der Rückseite befindet sich ein $\text{AlO}_x/\text{SiN}_y$ Schichtstapel mit linienförmigen Laserkontaktöffnungen. Die Vorderseite ist mit siebgedruckten Ag-Fingern und die Rückseite mit siebgedruckten Al-Fingern kontaktiert. Die Zellen werden abschließend bei einer Set-Peak-Temperatur von 830 °C in einem Durchlaufofen gefeuert.

Insgesamt werden 6 verschiedenen Splitgruppen, wie in Tabelle 5.1 dargestellt, miteinander verglichen. Die Zellen, welche nach den Rezepten „Ohne Ox. 1“ und „Ohne Ox. 2“ sowie „In-situ Ox“ prozessiert werden, besitzen nach Fertigstellung einen Aufbau entsprechend Abb. 5.1 a). Das Rezept „Ohne Ox. 1“ wird dabei sowohl ohne in-situ, als auch ohne ex-situ Oxidation prozessiert. Sowohl die PSG Belegung von 30 min als auch der Eintrieb in N_2 Atmosphäre von 70 min werden bei 829 °C durchgeführt. Die Wafer werden beidseitig texturiert und diffundiert und die Rückseite anschließend an einer InPolish Anlage der Firma „RENA“ mit einem einseitigen Ätzprozess poliert, um den Emitter und die Textur wieder zu entfernen. Im Gegensatz dazu wird die Rückseite der Gruppe „Ohne Ox. 2“ mit einem PECVD SiN_y vor Texturierung und POCl_3 Diffusion geschützt, sodass nur die Vorderseite texturiert und diffundiert wird. Nach Abnahme des Schutznitrids erfolgt die weitere Prozessierung wie die der Gruppe „Ohne Ox. 1“. Ein weiterer Unterschied besteht darin, dass diese Gruppe ohne Busbars prozessiert werden.

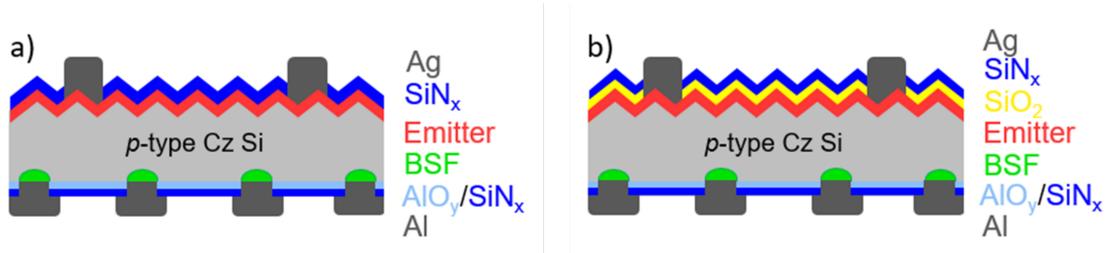


Abbildung 5.1.: a) Struktur der PERC+ Zellen ohne ex-situ Oxidation. Die passivierende Nitridschicht wird direkt auf dem Emitter abgeschieden. b) Struktur der PERC+ Zellen mit ex-situ Oxidation. Zwischen Emitter und Nitridschicht befindet sich die durch den zusätzlichen Oxidationsschritt entstandene SiO_2 Schicht.

Die Gruppe „In-situ Ox.“ wird wie die Gruppe „Ohne Ox. 1“ mit Rückseitenpolitur prozessiert, erhält jedoch zusätzlich eine 5 minütige in-situ Oxidation vor und eine 30 minütige in-situ Oxidation nach dem 70 minütigen Eintrieb in N_2 . Nach der PSG Ätze wird die Vorderseiten dieser drei Gruppen mit einem PECVD SiN_y mit einem Brechungsindex von $n = 2,05$ beschichtet. Die Gruppe „Ex-situ Ox. 1“ erhält ebenso wie die Gruppe „In-situ Ox.“ die beiden in-situ Oxidationsschritte und zusätzlich nach Abnahme des PSG eine ex-situ Oxidation für 15 min bei $900\text{ }^\circ\text{C}$ mit einem sich direkt anschließenden Prozessschritt bei gleicher Temperatur in N_2 für ebenfalls 15 min. Das dabei gewachsene thermische Oxid wird auf der Vorderseite belassen und auf dieses ein PECVD SiN_y wie auf die ersten Gruppen aufgebracht. Die Gruppe „Ex-situ Ox. 2“ wird identisch prozessiert, jedoch werden die 15 min ex-situ Oxidation ebenso wie der anschließende 15 minütige Schritt in N_2 bei $950\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Bei der letzten Gruppe „Ex-situ Ox. 3“ wird die ex-situ Oxidation ebenso wie der anschließende Schritt in N_2 bei $850\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Außerdem wird diese Gruppe, genau wie die Gruppe „Ohne Ox. 2“, ohne Busbars prozessiert. Die unterschiedlichen Ex-situ Oxidationstemperaturen werden gewählt, da die Temperatur einen entscheidenden Einfluss auf das Wachstum und damit auf die Dicke der SiO_2 Schicht hat. Da das SiO_2 die Oberfläche des Wafers oxidiert, also in den Wafer hineinwächst, entfernt sie auch die oberste Schicht des Emitters. Da im PSG die P Konzentration deutlich höher ist, als die Löslichkeitsgrenze von P in Si (Vergleiche dazu beispielhaft die SIMS Messung in Kapitel 6, Abb. 6.7), befindet sich in der obersten Schicht des Si Wafers Präzipitate aus inaktivem P. Diese Schicht wird auch als „Dead layer“ bezeichnet, da in dieser Schicht Ladungsträger, die durch absorbierte Photonen mit kurzer Wellenlänge erzeugt werden, sehr schnell rekombinieren [79]. Diese Ladungsträger tragen nicht zur Erhöhung Stromfluss bei. Die Quantenausbeute der Solarzellen für kurze Wellenlänge wird durch diese Schicht verringert. Zum Einen entfernt die Oxidation einen Teil dieser Schicht, zum anderen diffundiert P

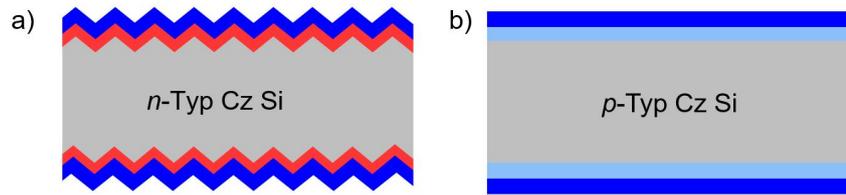


Abbildung 5.2.: Teststrukturen zur Untersuchung des Beitrages zum *iFF* a) des Emitters und b) des Si Materials

von der Oberfläche tiefer in den Wafer, ohne das weitere P aus dem bereits entfernten PSG nachdiffundieren kann, wodurch die Konzentration an der Oberfläche ebenfalls sinkt. Dieser Effekt sollte für unterschiedliche Temperaturen untersucht werden.

Da die Oxidationsschritte die P-Konzentration an der Waferoberfläche senken, würde sich ein hoher Kontaktwiderstand zu den Ag-Fingern ergeben. Deshalb werden alle Gruppen mit Oxidationsschritten mit einem selektivem Emitter durch Laserdotierung prozessiert. Dafür wird nach der POCl_3 Diffusion das PSG linienförmig an den Stellen mit einem Laser beschossen, wo später die Ag-Finger aufgedruckt werden. Auf diese Weise wird lokal die P Konzentration, um so einen besseren Kontaktwiderstand zu erreichen. Für eine genauere Beschreibung des Prozesses vergleiche Kapitel 2.5.

Die Zellen der Gruppen mit Busbars werden mithilfe des LOANA IV-Testers von „PV-Tools“ und diejenigen ohne Busbars mit einem SpotLight-Tester von „Meyer-Burger“ gemessen. Um den Einfluss der Oxidationsschritte auf die Zellen und insbesondere auf den *pFF* zu untersuchen, werden zusätzlich zu vollständigen PERC+ Zellen zwei unterschiedliche Teststrukturen ohne Metallisierung wie in Abb. 5.2 hergestellt.

Zur Charakterisierung des Emitters werden symmetrische Proben aus $3,3 \Omega \cdot \text{cm}$ *n*-Typ Cz-Wafer beidseitig mit Textur, POCl_3 Diffusion und der den Zellen entsprechenden Vorderseitenpassivierung ohne bzw. mit thermischem Oxid (letztere nicht dargestellt in Abb. 5.2, vergleiche dazu die Vorderseite der Zelle in Abb. 5.1 b)) hergestellt. Zur Untersuchung des Volumens, also des Si Wafermaterials, werden Teststrukturen beidseitig POCl_3 diffundiert, der Emitter von beiden Seiten mit KOH entfernt und anschließend eine RCA Reinigung durchgeführt. Beide Waferoberflächen wurden entsprechend der Zellrückseite mit einem $\text{AlO}_x/\text{SiN}_y$ Schichtstapel passiviert. Es wird davon ausgegangen, dass dieser Schichtstapel eine hervorragende Passivierung liefert und die Limitierung der Lebensdauer deshalb vom Volumen dominiert wird. Ein Einfluss der beiden passivierten Oberflächen ist jedoch nicht auszuschließen. Die erhaltenen Teststrukturen werden auf einem Sinton Lifetime Tester unter Verwendung der Photo-

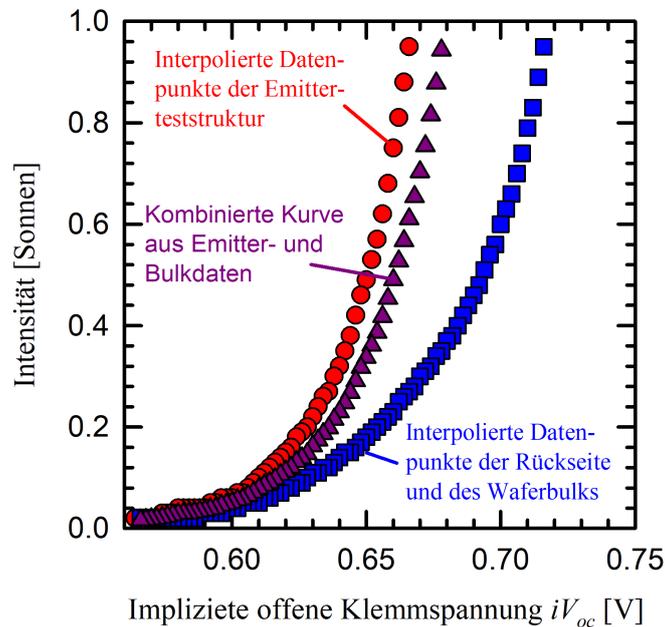


Abbildung 5.3.: Beispielhafte Darstellung der interpolierten $suns-iV_{OC}$ -Kurven aus der Emitterteststruktur (rote Punkte), der Bulkteststruktur (blaue Vierecke) sowie der berechneten, kombinierten Kurve aus beiden Datensätzen (lila Dreiecke).

Leitfähigkeitsmethode nach Sinton, Cuevas und Stuckings gemessen [80]. Mithilfe der Formeln (4) und (6) aus [80] wurden die $suns-iV_{OC}$ -Kurven von beiden Teststrukturen berechnet, um aus diesen einen kombinierten, impliziten Füllfaktor iFF aus beiden Teststrukturen zu bestimmen. Zu diesem Zweck mussten die Messdaten interpoliert werden, um die iV_{OC} -Daten beider Teststrukturen kombinieren zu können. Eine beispielhafte Darstellung einer solchen Auswertung ist in Abb. 5.3 dargestellt. Die roten Punkte entsprechen den durch Interpolation der Messdaten erhaltenen Datenpunkte der Teststruktur, welche den Emitter widerspiegelt. Die blauen Vierecke entsprechen den durch Interpolation der Messdaten erhaltenen Datenpunkten der Teststruktur, die das Volumen und die Rückseite repräsentiert. Die lila Dreiecke entsprechen der kombinierten, aus beiden Teststrukturen berechneten iV_{OC} Kurve.

Es wird angenommen, dass das n -Typ Material der in Abb. 5.2 a) dargestellte Teststruktur nur geringes Rekombinationsverhalten zeigt und deshalb der Emitter die Rekombinationsverluste und damit die Lebensdauer in dieser Teststruktur dominiert. Da der Emitter beidseitig aufgebracht wurde, jedoch nur einer davon in die Berechnung mit einbezogen werden sollte, wurde diese Teststruktur mit dem Faktor 0,5 gewichtet. Für die zweite Teststruktur in Abb. 5.2 b) wird die Annahme getroffen, dass die aufgebrachte AlO_x/SiN_y Passivierung annähernd

optimal ist und deshalb die Lebensdauer zum Großteil durch Rekombination im Wafervolumen (Bulk) limitiert ist. Da das gesamte Wafervolumen in die Berechnung mit einfließen soll, wird diese Teststruktur mit dem Faktor 1 gewichtet. Diese letzte Annahme beinhaltet einen gewissen Fehler, da auch eine sehr gute Passivierung mit $\text{AlO}_x/\text{SiN}_y$ Rekombination an der Oberfläche nicht vollständig unterbinden kann. Nun wird eine kombinierte $\text{suns-}iV_{\text{OC}}$ Kurve aus beiden Teststrukturen berechnet, welche die vollständige PERC+ Solarzelle ohne Metallisierung repräsentiert. Die iFF der beiden Teststrukturen sowie die kombinierten iFF Werte, welche die gesamte Zelle repräsentieren, werden mit den aus IV-Messungen der vollständigen PERC+ Zellen bestimmten pFF verglichen.

Zusätzlich werden die Lebensdauern von unmetallisierten PERC+ Strukturen mittels QSSPC vermessen, die ohne Laserkontaktöffnung und ohne gedruckte Metallfinger prozessiert werden. Aus diesen wird die implizite offene Klemmspannung iV_{OC} bestimmt, welche das V_{OC} Potential der PERC+ Zellen darstellt. Abschließend werden PERC+ Zellen und Teststrukturen aus Abb. 5.2 mit 5 unterschiedlichen Cz Wafermaterialien und dem Rezept „In-situ Ox.“ hergestellt, um zu untersuchen, welchen Einfluss das Bulkmaterial auf den pFF hat. Es werden drei Materialien mit Bor- und zwei mit Galliumdotierung verwendet. Das erste Bor-dotierte Material, welches bereits für die vollständigen PERC+ Zellen verwendet wurde, besitzt einen Basiswiderstand von $1,5 \Omega\cdot\text{cm}$. Die beiden anderen bordotierten Wafermaterialien besitzen Basiswiderstände von $1,1 \Omega\cdot\text{cm}$ und $1,7 \Omega\cdot\text{cm}$, während die Gallium-dotierten Wafer Basiswiderstände von $1,0 \Omega\cdot\text{cm}$ und $1,4 \Omega\cdot\text{cm}$ aufweisen.

Wird die POCl_3 Diffusion ohne Oxidation durchgeführt (Rezept „Ohne Ox.“), so erhält man eine Oberflächenkonzentration von $N_{\text{surface}} = 3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, was der Festkörperlöslichkeit von P in Si für die verwendete Temperatur von $829 \text{ }^\circ\text{C}$ entspricht [46]. Es bildet sich ein etwa 20 nm tiefes Plateau aus, auf dem sich diese Konzentration konstant hält. Da die Löslichkeitsgrenze erreicht wurde, muss davon ausgegangen werden, dass zusätzlich zum elektrisch aktiven, ins Si Gitter eingebauten P, weiterer elektrisch inaktiver P im Si vorliegt. Dieser führt zu hohen Rekombinationsströmen und kann die Effizienz der Solarzelle empfindlich beeinträchtigen. Werden dem Rezept nun eine in-situ Oxidation von 5 min nach der Belegungsphase und eine weitere von 30 min nach Eintrieb in N_2 hinzugefügt, so sinkt die Oberflächenkonzentration um 40% auf $N_{\text{surface}} = 1,7 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Durch einen weiteren Oxidationsschritt nach dem Entfernen des PSG, der ex-situ Oxidation, kann die P Konzentration an der Oberfläche im Vergleich zum Rezept „Ohne Oxidation“ um eine Größenordnung auf $N_{\text{surface}} = 3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ gesenkt werden. Die ECV Profile sind in Abb. 5.4 a) dargestellt und zeigen neben der eben beschriebenen, sinkenden Konzentration an der Oberfläche, dass durch das höhere Temperaturbudget der P tiefer

in den Wafer eingetrieben wird. Entsprechend dem Trend der sinkenden Oberflächenkonzentration von P verbessert sich auch die Emittersättigungsstromdichte von $J_{0,e} = 106 \text{ fA/cm}^2$ ohne Oxidation auf $J_{0,e} = 60 \text{ fA/cm}^2$, wenn eine in-situ Oxidation angewandt wird und auf $J_{0,e} = 28 \text{ fA/cm}^2$ nach zusätzlicher ex-situ Oxidation sowohl bei $900 \text{ }^\circ\text{C}$ als auch bei $950 \text{ }^\circ\text{C}$. Für die dritte ex-situ Oxidation bei $850 \text{ }^\circ\text{C}$ wird ein Wert von $J_{0,e} = 22 \text{ fA/cm}^2$ erreicht, was für einen $POCl_3$ Emitter mit 133 Ohm/sq ein hervorragendes Ergebnis darstellt. Durch die geringeren $J_{0,e}$ Werte verbessert sich die implizite offene Klemmspannung von ursprünglich $iV_{OC} = 664 \text{ mV}$ für die Gruppe „Ohne Oxidation“ auf $iV_{OC} = 692 \text{ mV}$ für die Gruppe „In-situ Oxidation“ und auf maximal $iV_{OC} = 712 \text{ mV}$ für das Rezept „Ex-situ Ox. 1“ (siehe auch Abb. 5.4 b)). Dieser Wert ist für eine Teststruktur mit $POCl_3$ Emitter in der Literatur bisher nicht erreicht worden.

Beim Vergleich der Effizienzen der Zellen, welche mit Busbars prozessiert sind, zeigt sich ein Anstieg von $\eta = 20,7\%$ für die Gruppe „Ohne Oxidation 1“ auf $\eta = 21,0\%$ für die Gruppe „In-situ Ox.“ und auf einen maximalen Wert von $\eta = 21,3\%$ für die Gruppe „Ex-situ Ox. 1“, deren ex-situ Oxidation bei $900 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt worden ist (siehe Abb. 5.5). Diese Verbesserung der Effizienz wird vorrangig durch einen deutlichen Anstieg der offenen Klemmspannung von $V_{OC} = 655 \text{ mV}$ auf maximal $V_{OC} = 678 \text{ mV}$ verursacht, doch auch die Kurzschlussstromdichte stieg leicht von $J_{SC} = 39,3 \text{ mA/cm}^2$ auf $J_{SC} = 39,7 \text{ mA/cm}^2$. Gleichzeitig wird jedoch mit steigendem thermischem Budget ein sinkender Füllfaktor von $FF = 81,0\%$ für die Gruppen „Ohne Oxidation“ mit dem niedrigsten thermischen Budget auf $FF = 79,2\%$ für die Gruppe „Ex-situ Oxidation 2“, welche dem höchsten thermischen Budget ausgesetzt wurde, festgestellt (siehe FF in Abb. 5.5). Während der Serienwiderstand der Zellen annähernd konstant bleibt und nur für einen Abschlag im FF von $0,5\%_{\text{abs.}}$ verantwortlich ist, zeigt sich, dass der Hauptanteil von $1,5\%_{\text{abs.}}$ FF Verlust durch einen mit steigendem thermischen Budget sinkenden pFF verursacht wird (Vergl. rote Sterne in Abb. 5.6). Diese Reduzierung des FF entspricht einem Effizienzverlust von etwa $0,5\%_{\text{abs.}}$

Der Vergleich der J_{SC} Werte der Gruppe „Ohne Oxidation 1“ mit der Gruppe „Ohne Oxidation 2“, welche mit Ausnahme der Busbars identisch prozessiert worden sind, zeigt einen Anstieg von $\Delta J_{SC} = +1,2 \text{ mA/cm}^2$ für die Gruppe ohne Busbars, was insbesondere auf die verringerte Abschattung durch die fehlenden Busbars auf der Vorderseite zurückzuführen ist. Beim Vergleich der J_{SC} Werte der Gruppen mit ex-situ Oxidation kann ein Anstieg von $\Delta J_{SC} = +0,5 \text{ mA/cm}^2$ durch die Prozessierung ohne Busbars beobachtet werden. Diese Ergebnisse sind jedoch nicht direkt vergleichbar, da die Proben nicht identisch prozessiert sind, sondern bei unterschiedlichen ex-situ Oxidationstemperaturen. Wie in Abb. 5.5 dargestellt, konnten durch die Pro-

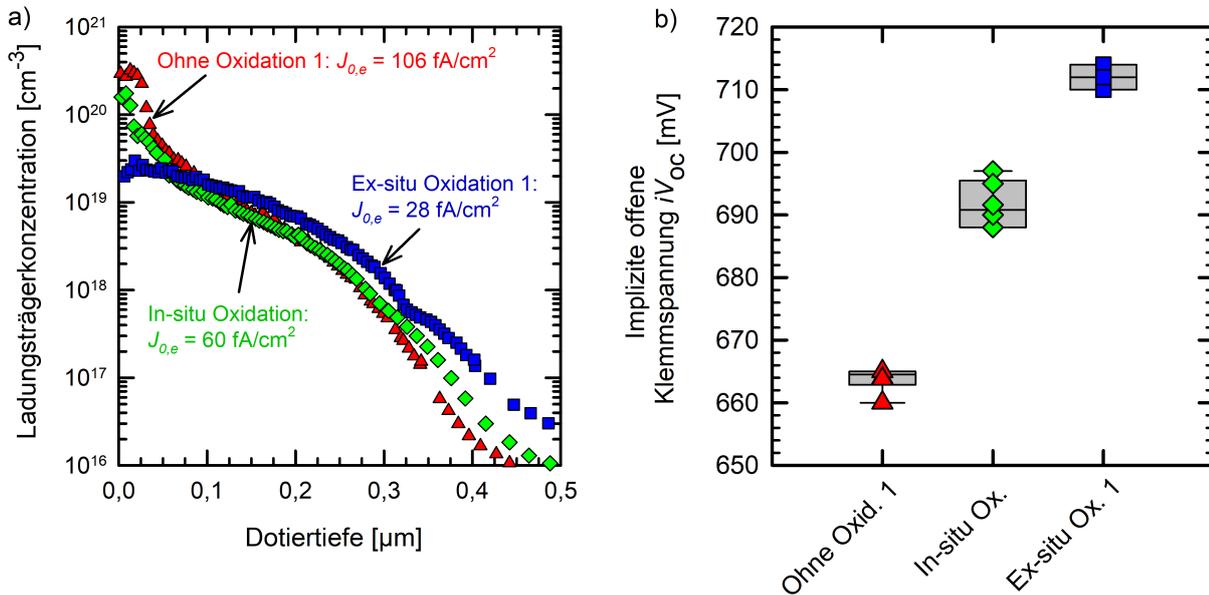


Abbildung 5.4.: a) ECV Profile der Rezeptre „Ohne Oxidation 1“ (rote Dreiecke), „In-situ Oxidation“ (grüne Rauten) und „Ex-situ Oxidation 1“ (blaue Quadrate). Mit längerer Oxidationszeit, sowohl in-situ als auch ex-situ, sinkt die Oberflächenkonzentration von P und dieser wird tiefer in den Wafer eingetrieben. b) Entwicklung der iV_{oc} Werte ohne Oxidation (rote Dreiecke), nach in-situ Oxidation (grüne Rauten) und nach ex-situ Oxidation (blaue Quadrate). Mit sinkender P Konzentration an der Oberfläche (Vergleiche ECV Profile in a)), steigt der iV_{oc} deutlich an [54]

zessierung ohne Busbars Effizienzen von $\eta = 21,9\%$ für die Gruppe „Ohne Oxidation 2“ und $\eta = 21,8\%$ für die Gruppe „Ex-situ Oxidation 3“ erzielt werden.

Durch Modellierung der IV Kurven der PERC+ Zellen mithilfe eines zwei-Diodenmodells mit den Idealitätsfaktoren $n_1 = 1$ und $n_2 = 2$ kann gezeigt werden, dass der pFF -Verlust durch einen Anstieg der Sättigungsstromdichte der zweiten Diode von $J_{02} = 4 \text{ fA/cm}^2$ auf $J_{02} = 9 \text{ fA/cm}^2$ mit steigendem Temperaturbudget verursacht wird.

Als mögliche Ursache des pFF Verlustes durch Anstieg des Sättigungsstromes der zweiten Diode kommt zum einen die Veränderung des p - n -Überganges durch die Abflachung und Vertiefung des Dotierprofils durch die Oxidationsschritte infrage. Die Stärke des elektrischen Feldes E_{\max} hängt nach Formel 5.1 von der Stärke der n - und p -Dotierung $N_{Dop,A}$ und $N_{Dop,D}$ ab [19]:

$$E_{\max} = \sqrt{\frac{2q}{\epsilon\epsilon_0} V_0 \left(\frac{1}{N_{Dop,D}} + \frac{1}{N_{Dop,A}} \right)^{-1}} \quad (5.1)$$

Die Senkung des maximalen $N_{Dop,D}$ Wertes durch die Oxidationen kann zu einer Abschwä-

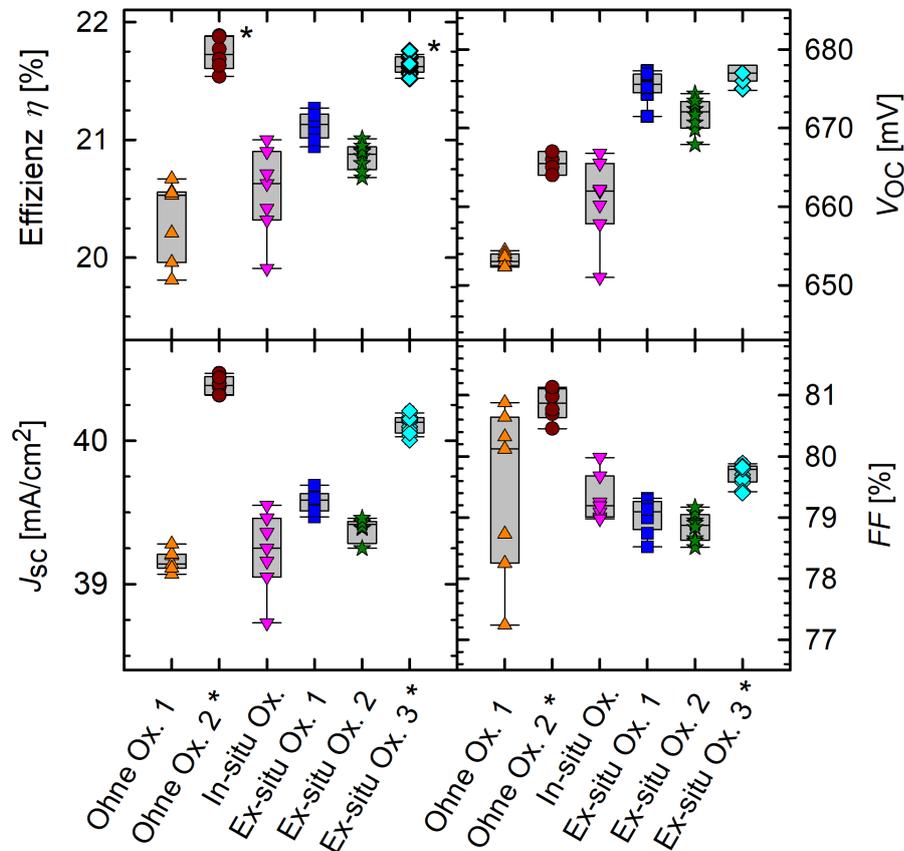


Abbildung 5.5.: Darstellung der IV Parameter aller Gruppen entsprechend Tabelle 5.1. * zeigen an, dass diese Zellen ohne Busbars prozessiert wurden. Dies führt zu einem Anstieg des J_{SC} und damit auch zu einem Anstieg der Effizienz. Der Einsatz der Oxidationsschritte verbessert den V_{OC} , führt jedoch gleichzeitig zu einer Senkung des FF .

chung des elektrischen Feldes führen. Dies wiederum verringert die Kraft, mit der Elektronen und Löchern voneinander getrennt werden, was zu einem Anstieg der Rekombinationsgeschwindigkeit in der Raumladungszone führen könnte.

Eine weitere Ursache könnte in der Ausbildung von Sauerstoffpräzipitaten im Wafervolumen liegen, welche sich durch das höhere Temperaturbudget und das große Angebot von O_2 durch die Oxidationsschritte ausbilden oder wachsen. Diese Präzipitate verursachen SRH-artige Störstellen in der Bandlücke und sorgen auf diese Weise für erhöhte Rekombinationsströme.

5.2. Analyse des Verlustes im pseudo-Füllfaktor in Abhängigkeit vom Temperaturbudget

Um den Ursprung des pFF Verlustes zu ergründen, werden die iFF der Lebensdauer-Teststrukturen aus Abb. 5.2 mit den in Abschnitt 5.1 beschriebenen Methoden untersucht. Abb. 5.6 a) zeigt den Vergleich der pseudo Füllfaktoren, welche aus IV Messungen der vollständigen PERC+ Zellen ermittelt worden sind, mit den iFF Werten des Emitters, den iFF Werten des Bulks sowie dem berechneten, kombinierten iFF Werten aus Emitter und Bulk. Die Gewichtung erfolgt mit einem Faktor von 0,5 für die Emittertesstruktur und einer Gewichtung von 1 für die Bulkteststruktur (zur Begründung vergleiche die Beschreibung im vorigen Abschnitt). Die dabei erhaltenen kombinierten iFF Werte reproduzieren den Verlauf der pFF Werte der PERC+ Zellen sehr gut (vergleiche orange Dreiecke mit roten Sternen in Abb. 5.6). Dabei liegen die kombinierten iFF Werte systematisch 0,5 - 0,8%_{abs} über den pFF Werten der PERC+ Zellen. Die iFF Werte des Bulks liegen mit 80,2 - 81,3% deutlich unter denen der iFF Werte des Emitters zwischen 83,5% und 84,7%, womit gezeigt wird, dass der pFF insbesondere durch den Bulk limitiert ist. Andererseits ist eine klar sinkende Tendenz der iFF Werte mit höherem Temperaturbudget nur für den Emitter zu beobachten. Dies könnte dafür sprechen, dass die Ursache des Verlustes im pFF der PERC+ Zellen im Emitter liegt. Dies würde der im vorigen Kapitel 5.1 aufgestellte These zur verringerten Feldstärke durch eine niedrigere Peak-Konzentration von P widersprechen.

Um den Einfluss des Wafermaterials auf den pFF der Zellen zu untersuchen, werden die pFF und iFF entsprechend dem vorigen Abschnitt für unterschiedliche Wafermaterialien mit unterschiedlichen Dotierungen (Bor und Gallium) und Basiswiderständen verglichen, wie in Abschnitt 5.1 beschrieben. Abb. 5.6 b) zeigt die hierbei erhaltenen iFF von Emitter und Bulk, den berechneten, kombinierten iFF Wert aus beiden Teststrukturen, sowie den gemessenen pFF der Zellen. Da für alle Gruppen das gleiche POCl_3 Diffusionsrezept verwendet worden ist („In-situ Oxidation“), um einen Einfluss des thermischen Budget auszuschließen, ist der iFF für den Emitter für alle Gruppen mit 84,6% identisch (grüne Punkte). Die berechneten, kombinierten iFF Werte reproduzieren den Verlauf der pFF Werte der Zellen recht gut. Die drei Materialien mit Bor-Dotierung zeigen iFF des Bulks zwischen 80,7% und 81,6%, wobei keine Korrelation mit der Stärke der Basisdotierung (Basiswiderstand) erkennbar ist. Der berechnete, kombinierte iFF liegt in diesem Fall zwischen 82,9% und 83,5%. Verwendet man dagegen mit Ga dotiertes Material, so erhält man leicht höhere iFF Werte des Bulks von 82,5% bis 83%. Dadurch steigt auch der berechnete, kombinierte iFF auf 84,2% ($1,0 \Omega \cdot \text{cm}$) und damit 0,7%_{abs} über dem maximal mit Bor-Dotierung erreichbaren Wert ($1,7 \Omega \cdot \text{cm}$). Auf Zellen gemessen ist

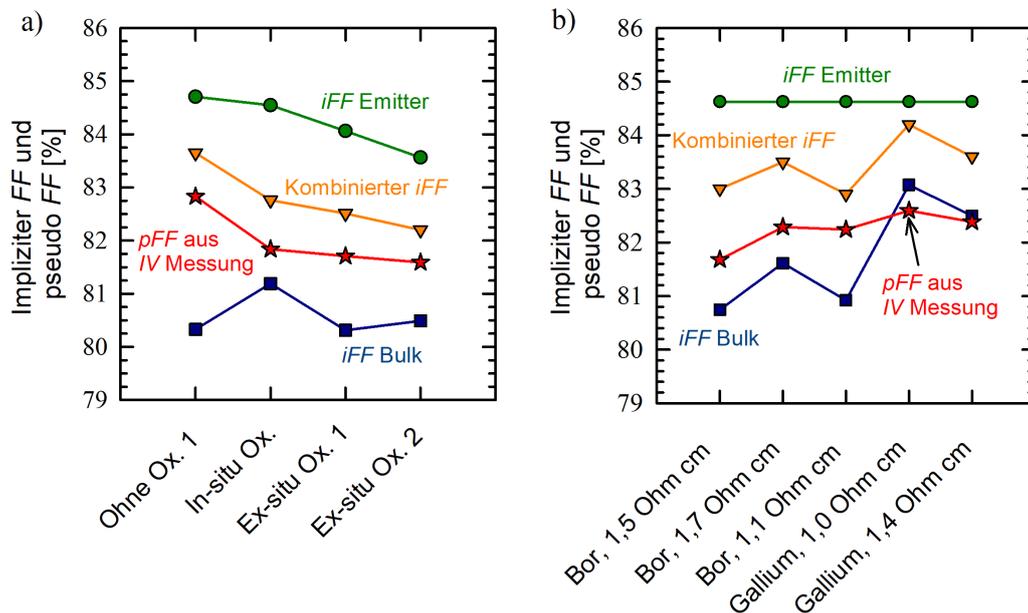


Abbildung 5.6.: Vergleich der *pFF* aus vollständigen PERC+ Zellen mit den *iFF* aus Teststrukturen und dem berechneten kombinierten *iFF* aus beiden Teststrukturen. Die *pFF* werden aus *IV*-Messungen vollständiger Zellen gewonnen, während die *iFF* aus Lebensdauer-messungen erhalten werden. a) Vergleich der unterschiedlichen Emittersrezepte laut Tabelle 5.1. Verwendet wurde das Material mit dem Basiswiderstand von 1,5 Ω·cm . b) Vergleich der unterschiedlichen Wafer Materialien. Verwendet wurde das POCl₃ Rezept „Ohne Oxidation“. Die Linien, welche die Punkte verbinden, dienen der Orientierung.

der Unterschied im *pFF* nicht mehr ganz so deutlich, mit einem Anstieg von 0,3%_{abs}.

Zusammenfassend ist es nicht klar zu bestimmen, welcher Teil der Solarzelle für den *pFF* Verlust durch das erhöhte Temperaturbudget verantwortlich ist. Einerseits liegen die *iFF* Werte der Teststrukturen, die den Waferbulk repräsentieren, unterhalb der gemessenen *pFF* der Zellen, sind also für die Limitierung des maximalen *FF* verantwortlich. Andererseits ist eine sinkende Tendenz der *iFF* nur für die Emittersstrukturen zu beobachten. Der Anstieg im J_{02} , welcher definitionsgemäß Rekombination im *p-n*-Übergang beschreibt, könnte ebenfalls ein Hinweis darauf sein, dass die Ursache im POCl₃ diffundierten Emitters zu suchen ist, beispielsweise durch eine Abflachung des Emitters (niedrigere Oberflächenkonzentration und tieferer *p-n*-Übergang). Beim Vergleich der Wafermaterialien zeigt sich, dass Ga Material insgesamt höhere *pFF* ermöglicht. Für höchste Wirkungsgrade sollte deshalb besser auf das Gallium-dotierte Material mit der Basisdotierung von 1,0 Ω · cm zurückgegriffen werden.

6. Auswirkung von Eintrialschritten in O₂ und N₂ auf die Phosphordiffusion und die Entwicklung der SiO₂ Schichtdicke

Wie in Kapitel 2.4 ausführlich beschrieben, ist der Mechanismus der P-Diffusion aus dem PSG ins Si während des Eintriebs in N₂- und während der in-situ Oxidation in O₂-Atmosphäre nicht vollständig geklärt. Um die Vorgänge während der Eintriebsphasen zu untersuchen, werden zwei unterschiedliche Gruppen von POCl₃ Diffusionsrezepten verwendet. Für die erste Gruppe erfolgt der Schritt nach Belegung ausschließlich als Oxidation in O₂, die zweite Gruppe erhält die gleichen Oxidationszeiten in O₂ und im direkten Anschluss einen Eintrieb in N₂-Atmosphäre. Dadurch soll das Diffusionsverhalten von P aus dem PSG ins Si in Abhängigkeit der Atmosphäre im Diffusionsofen unterschieden werden können.

Die verwendeten Wafer werden in der industriellen Reinigungsanlage Batchlab von „RENA“ gereinigt. Dafür werden diese in einer KOH Lösung schadensgeätzt um den Sägeschaden, der bei der Waferherstellung entsteht, zu entfernen und anschließend RCA gereinigt. Die Wafer werden dafür zunächst in einer wässrigen Lösung aus Wasserstoffperoxid (H₂O₂) und Ammoniak (NH₃) von organischen Verunreinigungen befreit. Das durch die Reaktion von H₂O₂ und Si entstehende SiO₂ wird durch einen Dip in Flusssäure (HF) entfernt. Dem folgt eine Reinigung in wässriger Lösung aus H₂O₂ und Salzsäure (HCl), welche metallischen Verunreinigungen vom Wafer entfernt. Auch hier wird das entstehende SiO₂ anschließend mit einem Dip in HF entfernt. Die hier verwendete RCA weicht insofern vom ursprünglichen Rezept ab, als dass die Konzentrationen der Chemikalien in DI-Wasser deutlich niedriger gehalten werden, als von „Radio Corporation of America“ vorgeschlagen. Im Weiteren wird diese Reinigung, trotz der Abweichungen zum ursprünglichen Rezept, als RCA-Reinigung bezeichnet, wie in der Literatur üblich. Die POCl₃ Diffusionen werden in einem konventionellen Diffusionsofen TS 81004 von „Tempress“ bei Atmosphärendruck durchgeführt. Für alle Rezepte wird eine PSG-Belegungszeit von 30 Minuten mit einem N₂-POCl₃-Fluss von 400 sccm, einem O₂-Fluss von 1,5 slm und einem N₂-Fluss von 7,5 slm gewählt. Der Belegung schließt sich direkt der Eintrieb an, ohne dass das Diffusionsrohr mit N₂ gespült wird. Wie schon beschrieben, werden die Rezepte nun

Tabelle 6.1.: Splitplan für die POCl₃ Diffusionsrezepte

Rezeptnummer	Temperatur [°C]	Eintriebszeit in O ₂ [min]	Eintriebszeit in N ₂ [min]
A1	829	0	0
A2	829	5	0
A3	829	20	0
A4	829	60	0
A5	829	120	0
A6	829	0	120
A7	829	5	115
A8	829	20	100
A9	829	60	60
B1	900	0	0
B3	900	20	0
B5	900	120	0
B6	900	0	120
B8	900	20	100

in zwei Gruppen getrennt, dargestellt in Abb. 6.1. In der ersten Gruppe wird der Eintrieb nach der PSG Belegung für Zeiten von 0 bis 120 min ausschließlich in O₂ durchgeführt (siehe Abb. 6.1 a)). Der O₂ Fluss beträgt hier 2,0 slm, ohne zusätzlichen N₂ Fluss. In der zweiten Gruppe werden die gleichen Eintriebszeiten in O₂ verwendet, jedoch folgt direkt im Anschluss ein Eintriebschritt in N₂, schematisch dargestellt in Abb. 6.1 b). Die beiden Eintriebschritte summieren sich in dieser Gruppe immer zu 120 min. Die Prozesse werden zunächst bei $T_{\text{POCl}_3} = 829 \text{ °C}$ für die gesamte Prozessdauer durchgeführt (Rezepte A1 bis A9) und einige davon zusätzlich bei $T_{\text{POCl}_3} = 900 \text{ °C}$ (B1 bis B8) (siehe auch Tabelle 6.1). Gleiche Nummern am Ende der Rezeptnamen zeigen identische Eintriebszeiten bei unterschiedlichen Temperaturen an. Aufheiz- und Abkühlrampen werden in reiner N₂-Atmosphäre durchgeführt und sind prinzipiell für alle A- und B-Rezepte identisch. Da die Wafer bei ca. 700 °C in den Ofen sowohl hinein als auch hinaus gefahren werden, sind die Rampen und damit auch die Gesamtprozesszeit für die B-Rezepte mit einer Prozesstemperatur von 900 °C entsprechend länger, als bei 829 °C.

Für die Charakterisierung der Emitter werden 1,0 Ω·cm *p*-Typ Cz-Wafer verwendet, um den Emitterschichtwiderstand R_{sheet} mittels 4-Spitzen-Messung (siehe Kapitel 3.1) zu bestimmen. Dafür werden mit einem 4-Spitzen Messgerät der Firma „Four Dimensions Inc.“ mit einer au-

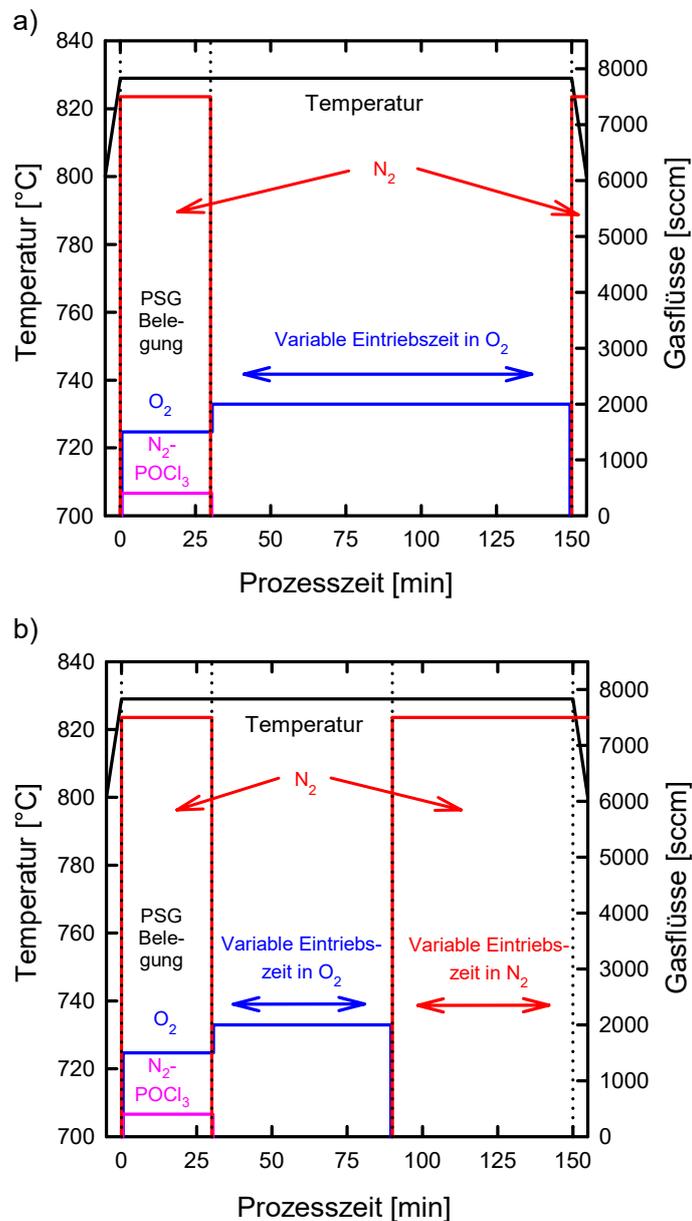


Abbildung 6.1.: Rezeptdetails für die beiden verwendeten Gruppen von Ofenprozessen für die POCl_3 Diffusion: a) Rezepte A1 - A5: Nach der PSG Belegung erfolgte der Prozess für 0 bis 120 min ausschließlich in O_2 Atmosphäre (Rezepte B1 - B5 gleiche Gasflüsse und Prozesszeiten, jedoch bei $900\text{ }^\circ\text{C}$); b) Rezepte A6 - A9: Nach der PSG Belegung erfolgte ein Eintrialschritt in O_2 und anschließend ein Eintrialschritt in N_2 . Die addierten Prozesszeiten in O_2 und N_2 ergeben zusammen immer 120 min (Rezepte B6 + B8 gleiche Gasflüsse und Prozesszeiten, jedoch bei $900\text{ }^\circ\text{C}$).

tomatisierten Messroutine 117 Punkte auf der Waferoberfläche gemessen. Die Messdaten werden als Mittelwert \pm der Standardabweichung angegeben. Außerdem wird das Dotierprofil des elektrisch aktiven Phosphors im Wafer mittels ECV Messung (siehe Kapitel 3.6) gemessen. Diese Messung gibt Aufschluss über Oberflächenkonzentration und Dotiertiefe des P im Wafer. Zusätzlich wird aus diesen Dotierprofilen durch Integration über die Messkurve die Phosphordosis D_{Phosphor} im Wafer bestimmt. Die ECV Messung wird nach nass-chemischer Entfernung des PSG in verdünnter HF einmalig in der Wafermitte durchgeführt. Aufgrund der Messgenauigkeit der ECV Messung von ca. 10% und der hohen Standardabweichung des Schichtwiderstandes und damit auch der P-Konzentration über den Wafer, kann diese Messung nur als Zusatzinformation verwendet werden. Die Auswertung der Phosphordotierung basiert in dieser Arbeit deshalb größtenteils auf den Mittelwerten der gemessenen Schichtwiderstände. Die Schichtdicke von PSG und SiO₂ wurden durch schrittweises Abätzen und Bestimmung der Ätzrate, wie in Kapitel 3.5 ausführlich beschrieben, ermittelt. Für die Bestimmung der Emitter-Sättigungsstromdichte $J_{0,e}$, welche ein Maß für die Rekombination und damit die Qualität des Emitters ist, werden symmetrisch prozessierte Wafer aus 3,05 $\Omega\cdot\text{cm}$ *n*-Typ Cz Material verwendet. Diese werden zunächst ebenfalls RCA gereinigt, beidseitig texturiert und der POCl₃ Diffusion unterzogen. Der entstehende PSG/SiO₂ Schichtstapel wird mit HF entfernt und die Wafer erneut RCA gereinigt. Anschließend werden die beiden Oberflächen des Wafers mit einer plasma-unterstützten chemischen Gasphasenabscheidung (PECVD = Plasma enhanced chemical vapor deposition) mit Siliziumnitrid (SiN_x) beschichtet, gefeuert und dadurch passiviert. Vergleiche zu diesem Thema auch Rekombinationspfade und Passivierung in Kapitel 2.1.4. Die resultierenden Emitter-Sättigungsstromdichten werden mithilfe eines Sinton Lifetime Testers mit der Photo-Leitfähigkeitsmethode (PC = photoconductance) nach Sinton [80] an fünf Punkten auf dem Wafer gemessen. Messmethode und die Art der Auswertung der Messung findet sich in Kapitel 3.4.

6.1. Eintrieb in O₂-Atmosphäre

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Rezepte A1 - A5 und B1 - B3, deren Prozessierung nach der PSG Belegung ausschließlich in O₂ durchgeführt wurde, vorgestellt. In Abb. 3.8 b) ist beispielhaft die Auftragung der Änderung der Schichtdicke Δd_{ges} über die Ätzzeit für Rezept A1 dargestellt. Die blauen Punkte stehen dabei für eine schnelle Ätzrate in HF Lösung (0,1%) und damit für das PSG, die roten Punkte repräsentieren eine langsame Ätzrate in HF Lösung (0,1%) und entsprechen damit dem SiO₂. Aus der Steigung der Ausgleichsgeraden durch

Tabelle 6.2.: Schichtdicken von SiO₂ und PSG der POCl₃-Diffusionen bei 829 °C und 900 °C und unterschiedlichen N₂ und O₂ Gasflüssen in den Eintriebphasen

Rezeptnummer	SiO ₂ Dicke in [nm]	PSG Dicke in [nm]	SiO ₂ + PSG Dicke in [nm]
A1	2,8 ± 0,5	25,9 ± 1	28,7 ± 1,5
A2	1,8 ± 0,5	29,7 ± 1	31,5 ± 1,5
A3	2,8 ± 0,5	33,7 ± 1	36,5 ± 1,5
A4	6,9 ± 0,5	37,6 ± 1	44,5 ± 1,5
A5	10,3 ± 0,5	40,0 ± 1	50,3 ± 1,5
A6	4,8 ± 0,5	23,6 ± 1	28,4 ± 1,5
A7	4,9 ± 0,5	26,6 ± 1	31,5 ± 1,5
A8	4,6 ± 0,5	32,8 ± 1	37,4 ± 1,5
A9	4,9 ± 0,5	38,5 ± 1	43,4 ± 1,5
B1	4,6 ± 0,5	48,6 ± 1	53,2 ± 1,5
B3	8,9 ± 0,5	63,0 ± 1	71,9 ± 1,5
B5	44,9 ± 0,5	71,7 ± 1	116,6 ± 1,5
B6	12,8 ± 0,5	46,7 ± 1	59,5 ± 1,5
B8	16,6 ± 0,5	59,8 ± 1	76,4 ± 1,5

die beiden Schichtarten erhält man die Ätzrate von ca. 8 nm/min für das PSG und 0,1 nm/min für SiO₂. Für alle verwendeten Rezepte (nicht explizit dargestellt) ergeben sich Ätzraten für das PSG von 6 - 10 nm/min und für das SiO₂ von 0,05 - 0,3 nm/min. Die Werte befinden sich damit in guter Übereinstimmung mit Werten von Werner et al. [55].

Abb. 6.2 zeigt die aus den Ätzraten bestimmten SiO₂ Dicken über die Eintriebszeit. Die blauen Punkte zeigen die Entwicklung der Schichtdicke, wenn der Eintrieb bei $T_{\text{POCl}_3} = 829 \text{ °C}$ ausschließlich in O₂ Atmosphäre durchgeführt wird. Die Oxiddicke nimmt dabei von 2 nm auf 10 nm zu, während der Schichtwiderstand, dargestellt durch die blauen Punkte in Abb. 6.3, annähernd unverändert um 500 Ω/sq bleibt. Der leichte Anstieg von 450 Ω/sq auf 515 Ω/sq mit längerer Oxidationszeit liegt zwar deutlich innerhalb der Standardabweichung, ist aber möglicherweise auf die Oxidation der Waferoberfläche durch den Sauerstoff während der in-situ Oxidation zurückzuführen. Durch diese geht auch elektrisch aktiver P verloren, der dadurch nicht mehr für die Leitfähigkeit des Emitters zur Verfügung steht (siehe blaue Punkte in Grafik 6.3). Das Phänomen der Erhöhung der SiO₂ Schichtdicke mit längerem Eintrieb in O₂ kann ebenfalls beobachtet werden, wenn man die Diffusionen bei $T_{\text{POCl}_3} = 900 \text{ °C}$ durchführt. Die

Tabelle 6.3.: Schichtwiderstand, Oberflächenkonzentration von Phosphor, Phosphordosis und Emittersättigungsstromdichte der POCl₃-Diffusionen bei 829 °C und 900 °C und unterschiedlichen N₂ und O₂ Gasflüssen in den Eintriebsphasen

Rezeptnummer	R_{sheet} in [Ω/sq]	N_{surface} in [cm^{-3}]	D_{Phosphor} in 1×10^{18} [cm^{-2}]	$J_{0,e}$ in [fA/ cm^2]
A1	455 ± 138	2×10^{19}	0,26 ± 0,1	44
A2	481 ± 152	1×10^{19}	0,18 ± 0,07	49
A3	502 ± 150	1×10^{19}	0,22 ± 0,09	56
A4	510 ± 126	1×10^{19}	0,29 ± 0,1	48
A5	525 ± 63	1×10^{19}	0,37 ± 0,08	41
A6	62 ± 2	3×10^{20}	9,0 ± 1,2	140
A7	75 ± 2	3×10^{20}	8,5 ± 2,2	111
A8	153 ± 6	2×10^{20}	4,0 ± 0,6	40
A9	548 ± 138	1×10^{19}	0,35 ± 0,12	42
B1	54 ± 10	3×10^{20}	7,7 ± 2,2	126
B3	61 ± 22	7×10^{19}	3,6 ± 1,7	59
B5	49 ± 19	5×10^{19}	4,6 ± 2,2	55
B6	14 ± 4	4×10^{20}	49 ± 11	273
B8	29 ± 2	3×10^{20}	23 ± 8	135

Änderung der Oxiddicke ist mit einer Steigerung von 5 auf 45 nm deutlicher ausgeprägt als bei 829 °C, während der Schichtwiderstand mit 49 bis 61 Ω/sq ebenfalls relativ konstant, aber deutlich niedriger als bei 829 °C liegt (siehe Tab. 6.1 Rezepte B1 bis B5). Die konstanten Schichtwiderstände zeigen, dass während des Eintriebs in O₂ kein P aus dem PSG in den Wafer diffundiert und dass die Unterdrückung der P-Diffusion unabhängig von der Schichtdicke des SiO₂ ist. Grafisch dargestellt ist dieser Zusammenhang durch die blauen Punkte in Abb. 6.4, in welcher der Schichtwiderstand über die SiO₂ Dicke aufgetragen ist.

Die ECV Profile in Abb. 6.5 zeigen die Emitter der Rezepte B1, B3 und B5, welche bei $T_{\text{POCl}_3} = 900$ °C durchgeführt wurden und 0 min, 20 min und 120 min Drive-in in O₂ erhalten haben. Mit längerer Eintriebszeit in O₂ sinkt die P Konzentration an der Oberfläche von $N_{\text{surface}} = 3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ direkt nach der Belegung auf $N_{\text{surface}} = 7 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ nach 20 min Eintriebszeit und auf $N_{\text{surface}} = 5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ nach 120 min Eintriebszeit. Gleichzeitig wird der im Wafer vorhandene P tiefer ins Wafervolumen eingetrieben. Der gleiche Effekt ist auch für die Profile bei 829 °C zu beobachten, jedoch insbesondere bei der Senkung der Oberflächen-

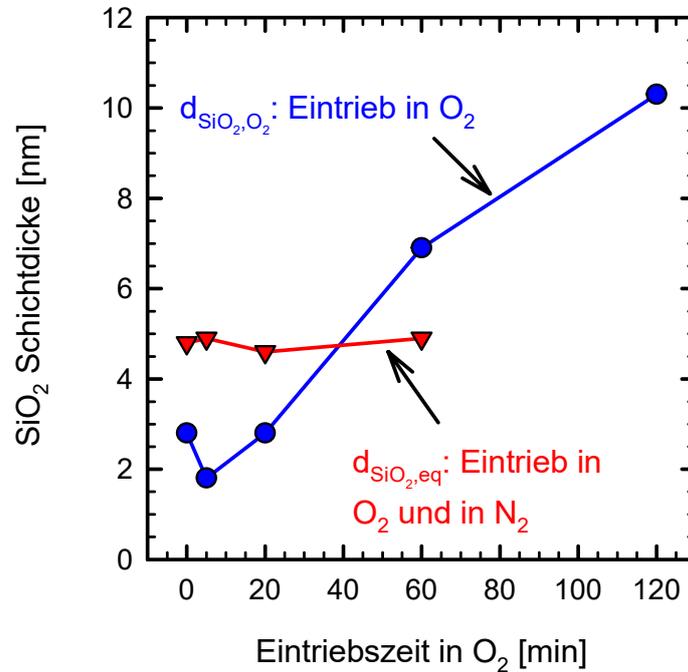


Abbildung 6.2.: Abhängigkeit der SiO₂ Schichtdicke d_{SiO_2} von den Eintriebsparametern bei 829 °C. Die blauen Punkte zeigen eine ansteigende Schichtdicke von 2 auf 10 nm mit längerem Eintrieb ausschließlich in O₂ ($d_{\text{SiO}_2, \text{O}_2}$). Folgt dem Eintrieb in O₂ ein Eintrieb in N₂, so ändert sich die Schichtdicke zu einem Gleichgewichtswert von $d_{\text{SiO}_2, \text{eq}} = 4,7$ nm, dargestellt durch die roten Dreiecke.

konzentration deutlich weniger ausgeprägt (Vergleiche N_{surface} der Rezepte A1 bis A5 in Tabelle 6.3).

Die Senkung der P Konzentration an der Waferoberfläche für längere Eintriebszeiten in O₂ bei $T_{\text{POCl}_3} = 900$ °C sorgt für eine Verringerung der Ladungsträgerrekombination. Dies führt zu einer positiven Beeinflussung der Emitter-Sättigungsstromdichte $J_{0,e}$, welche von 126 fA/cm² nach Belegung auf 55 fA/cm² nach 120 min Eintrieb in O₂ sinkt. Da der Effekt auf die Oberflächenkonzentration bei $T_{\text{POCl}_3} = 829$ °C nicht so stark ausgeprägt ist, wie bei $T_{\text{POCl}_3} = 900$ °C, ist hier keine positive Auswirkung auf den $J_{0,e}$ - Wert zu beobachten (siehe $J_{0,e}$ in Tabelle 6.3). Das Wachstum der SiO₂ Zwischenschicht ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Werner et al. [55]. Allerdings ist die Unterdrückung der P Diffusion während der gesamten Drive-in Zeit in O₂ gegeben, unabhängig von der Dicke der SiO₂ Schicht. Dies ist ein erster Hinweis darauf, dass der Vorschlag von Werner et al., dass die SiO₂ Schicht ab einer bestimmten

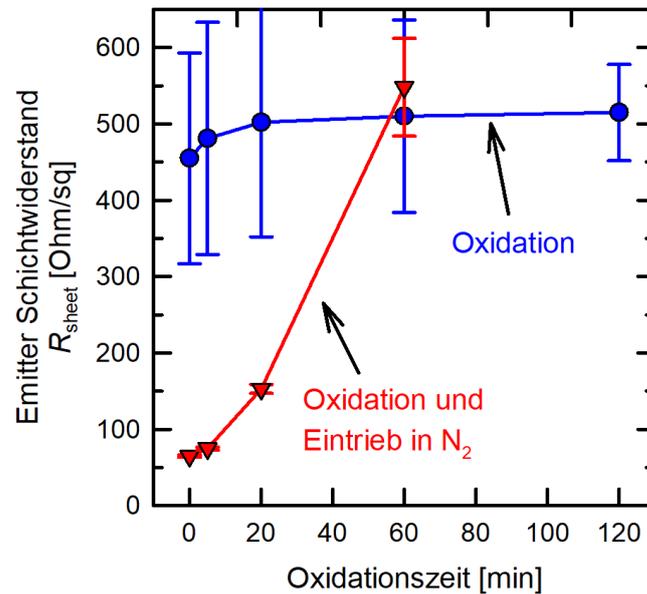


Abbildung 6.3.: Auftragung des Emitter Schichtwiderstandes über die Oxidationszeit bei 829 °C. Die blauen Kreise zeigen dabei Werte nach ausschließlicher Oxidation (Rezepte A1 bis A5). Der konstante Schichtwiderstand zeigt, dass kein P aus dem PSG in den Wafer diffundiert. Die roten Dreiecke zeigen die Daten der Rezepte A6 bis A9, die zunächst in O₂ prozessiert wurden und direkt im Abschluss einen Eintrialschritt in N₂ erhalten haben. Für kurze Oxidationszeiten und entsprechend längere Eintrialszeiten in N₂ sinkt der Schichtwiderstand deutlich. Nur bei längerer Oxidationszeit von 60 min bleibt der Schichtwiderstand auch nach weiteren 60 min Eintrieb in N₂ konstant und kein P diffundiert aus dem PSG ins Si.

Grenzdicke als Diffusionsbarriere dient [55], nicht als alleinige Erklärung erhalten kann. Nur die Anwesenheit von O₂ im Diffusionsrohr ist ausschlaggebend für die Unterdrückung der P Diffusion. Ein auf diesen Ergebnissen aufbauendes, ausführliches chemisches Modell wird im folgenden Kapitel 7.1 beschrieben.

6.2. Eintrieb in O₂-Atmosphäre mit anschließendem Eintrieb in N₂-Atmosphäre

Folgt direkt nach dem Eintrialschritt in O₂-Atmosphäre ein Eintrieb in inerte N₂-Atmosphäre (schematisch dargestellt in Abb. 6.1), ändert sich die SiO₂ Schichtdicke für die Rezepte bei $T_{POCl_3} = 829$ °C von den ursprünglich $d_{SiO_2,O_2} = 2$ bis 10 nm auf konstante $d_{SiO_2,eq} = (4,7 \pm 0,2)$ nm,

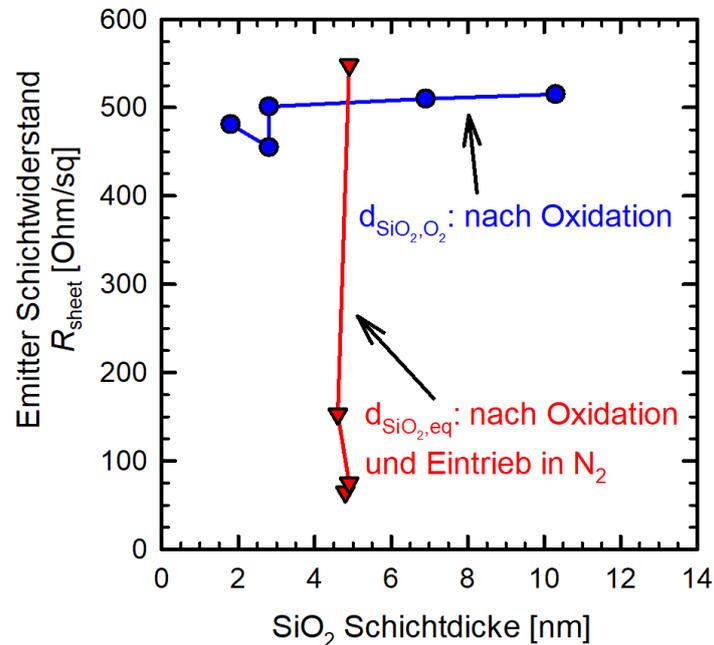


Abbildung 6.4.: Entwicklung des Schichtwiderstandes mit der SiO₂ Schichtdicke. Während des Eintriebs in O₂ (Rezepte A1 bis A5) wächst die SiO₂ Schichtdicke $d_{\text{SiO}_2, \text{O}_2}$ von 2 auf 10 nm an (blaue Kreise). Der Schichtwiderstand bleibt dabei konstant um 500 Ω/sq. Schließt sich an den Eintrieb in O₂ ein Eintrieb in N₂ an (Rezepte A6 bis A9, dargestellt durch die roten Dreiecke), so sinkt der Schichtwiderstand bei einer konstanten SiO₂ Dicke $d_{\text{SiO}_2, \text{eq}} = 4,7$ nm von 500 Ω/sq auf bis zu 65 Ω/sq.

dargestellt durch die roten Dreiecke in Abb. 6.2. Für $T_{\text{POCl}_3} = 900$ °C wird nach Eintrieb in N₂ eine SiO₂ von Gleichgewichts-Schichtdicke $d_{\text{SiO}_2, \text{eq}} = (14,7 \pm 2)$ nm erreicht. Dies zeigt, dass das Schichtsystem PSG/SiO₂/Si bei Eintrieb in N₂-Atmosphäre einem Gleichgewichtszustand, ähnlich dem von nativem SiO₂ auf Si in O₂, zustrebt. Für Proben mit kurzen Oxidationszeiten, deren SiO₂ Schichtdicke $d_{\text{SiO}_2, \text{O}_2}$ mit 1,8 - 2,8 nm dünner war, als die Gleichgewichtsdicke $d_{\text{SiO}_2, \text{eq}}$ nach Eintrieb in N₂ von 4,7 nm, sinkt der Schichtwiderstand von ca. 500 Ω/sq auf bis zu 65 Ω/sq bei 829 °C. Dies ist dargestellt in Abb. 6.3 und Abb. 6.4 durch die roten Dreiecke mit Schichtwiderständen < 200 Ω/sq. Für Proben, die bei 900 °C prozessiert wurden, sinkt der Schichtwiderstand von 61 Ω/sq auf 14 Ω/sq (siehe Tabelle 6.3). Die zugehörigen ECV Profile zeigen, dass sich nach Eintrieb in N₂ deutlich mehr P im Wafer befindet als nach dem Eintrieb in O₂. Sowohl die Oberflächenkonzentration als auch die Dotiertiefe steigen stark an, sowohl bei 829 °C (siehe Abb. 6.5 b)) als auch bei 900 °C. Nicht grafisch dargestellte Daten finden sich

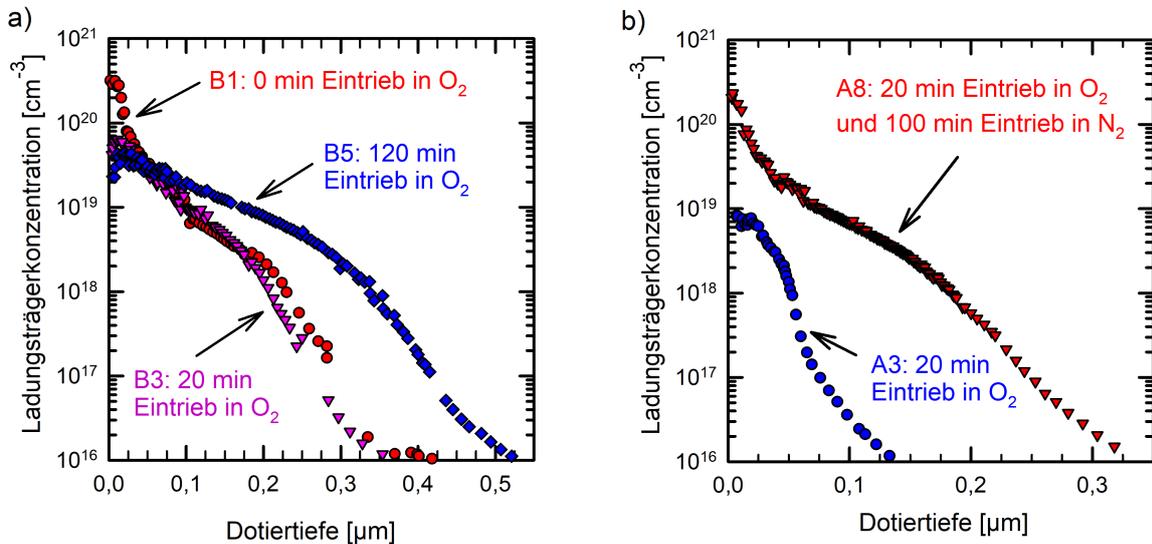


Abbildung 6.5.: Vergleich von ECV Profilen a) der Rezepte B1 (rote Punkte), B3 (lila Dreiecke) und B5 (blaue Quadrate) mit 0 min, 20 min und 120 min Eintrieb in O₂ bei 900 °C. Die Oberflächenkonzentration sinkt mit steigender Eintriebzeit in O₂, während der P tiefer in den Wafer eingetrieben wird. b) ECV Profile der Rezepte A3 (rote Punkte) mit 20 min Eintrieb in O₂ und A8 mit 20 min Eintrieb in O₂ und anschließend 100 min Eintrieb in N₂ (blaue Dreiecke) bei 829 °C. Deutlich zu erkennen ist die stark angestiegene P-Konzentration sowohl an der Oberfläche als auch in der Tiefe des Wafers nach dem Eintrieb in N₂.

in Tab. 6.3 in den Spalten R_{sheet} , D_{Phos} und $N_{\text{Oberfläche}}$. Im Gegensatz dazu zeigen Proben, die einer langen Eintriebzeit in O₂ unterzogen wurden und eine SiO₂ Schichtdicke $d_{\text{SiO}_2, \text{O}_2}$ größer als die Gleichgewichtsdicke $d_{\text{SiO}_2, \text{eq}}$ besitzen, ein völlig anderes Verhalten. Der Schichtwiderstand für diese Proben bleibt konstant um 500 Ω/sq, auch nach 60 min Eintrieb in N₂, dargestellt in Abb. 6.3 durch die Datenpunkte bei 60 min. Dies zeigt, dass wenn die SiO₂ Schicht nach Eintrieb in O₂ $d_{\text{SiO}_2, \text{O}_2}$ dicker ist, als die Gleichgewichtsdicke $d_{\text{SiO}_2, \text{eq}}$, die Diffusion von P aus dem PSG in den Wafer auch bei Eintrieb in N₂ vollständig unterdrückt wird. Anschaulich dargestellt ist der Zusammenhang zwischen der Änderung der SiO₂ Schichtdicke und der P Diffusion in Abb. 6.6. In dieser ist der Schichtwiderstand nach Eintrieb in N₂ aufgetragen über die Änderung der SiO₂ Schichtdicke während des Eintriebs in N₂ im Vergleich zur Schichtdicke nach Eintrieb in O₂. Ist die Differenz negativ, also die SiO₂ Schicht nach Oxidation dicker als die Gleichgewichtsdicke ($d_{\text{SiO}_2, \text{eq}} - d_{\text{SiO}_2, \text{O}_2} < 0$), so bleibt der Schichtwiderstand konstant bei 500 Ω/sq. Ist die Differenz dagegen positiv, die SiO₂ Schicht nach Oxidation also dünner als die Gleichgewichtsdicke ($d_{\text{SiO}_2, \text{eq}} - d_{\text{SiO}_2, \text{O}_2} > 0$), dann sinkt der Schichtwiderstand in Abhängigkeit

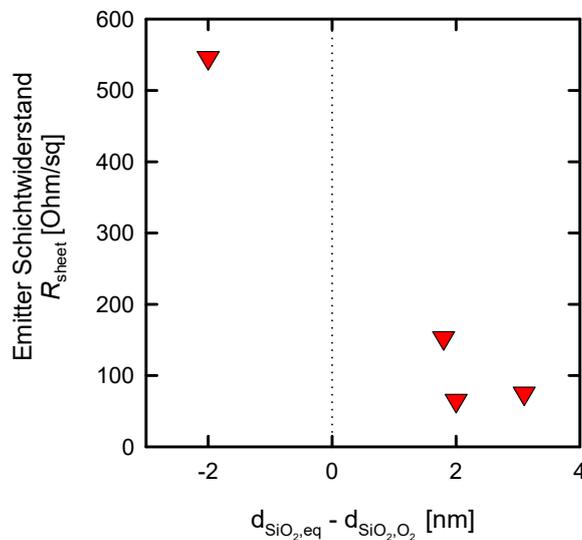


Abbildung 6.6.: Auftragung des Emitterschichtwiderstandes R_{sheet} über die Differenz der SiO₂ Schichtdicke nach Eintrieb in O₂ und zusätzlichem Eintrieb in N₂ ($d_{\text{SiO}_2,\text{eq}}$) und der SiO₂ Schichtdicke nach Eintrieb ausschließlich in O₂ ($d_{\text{SiO}_2,\text{O}_2}$). Ist die Differenz positiv, also $d_{\text{SiO}_2,\text{eq}}$ ist dicker als $d_{\text{SiO}_2,\text{O}_2}$, sinkt der Schichtwiderstand deutlich unter 500 Ω/sq , was zeigt, dass hier P aus dem PSG in den Wafer diffundiert. Ist die Differenz negativ, also $d_{\text{SiO}_2,\text{eq}}$ dünner als $d_{\text{SiO}_2,\text{O}_2}$, bleibt der Schichtwiderstand konstant um 500 Ω/sq . In diesem Fall diffundiert kein zusätzlicher P in den Wafer [49].

von der Eintriebzeit in N₂ auf Werte deutlich unter 500 Ω/sq . Diese Ergebnisse lassen sich weder alleine mit der Hypothese von Li et al. [56], nach welcher das SiO₂ eine konstante Dicke hat und der freie P in O₂ Atmosphäre oxidiert wird, noch alleine mit dem Modell von Werner et al. [55], nach welchem die wachsende Si₂ Schicht ab einer Grenzdicke eine Diffusionsbarriere für P darstellt, erklären. Im folgenden Kapitel 7 wird ein Modell vorgestellt, welches alle oben beschriebenen Ergebnisse gleichzeitig beschreiben kann.

6.3. Untersuchung des PSG/SiO₂ Schichtstapels mittels Sekundärionen Massenspektroskopie

Um die Zusammensetzung von PSG und SiO₂ zu analysieren, werden Sekundärionen Massenspektroskopien (SIMS) der Rezepte A5 bis A9 vorgenommen, beispielhaft dargestellt in Abb. 6.7 für Rezept A5. Aus diesen kann geschlossen werden, in welchem Bereich des Phasendiagramms von SiO₂/P₂O₅ nach Eldridge und Balk [44] die Reaktionen während der POCl₃

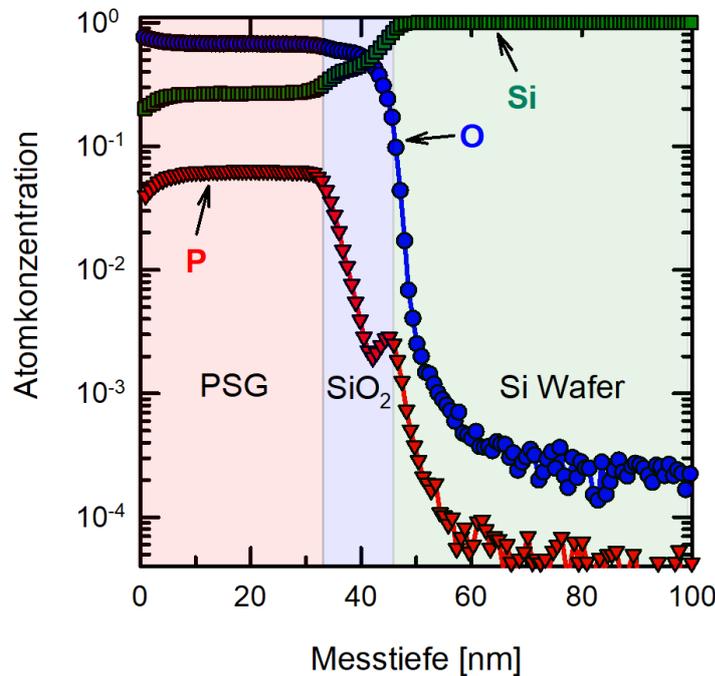


Abbildung 6.7.: SIMS Messung von PSG (roter Bereich), SiO₂ (blauer Bereich) und Si-Wafer (grüner Bereich) für das Rezept A5 mit 120 min Eintrieb in O₂. Gezeigt sind die Konzentrationen von P, Si und O über die Messtiefe.

Diffusion stattfinden. Die Messungen zeigen eine konstante P Konzentration im gesamten PSG von $(6 \pm 0,3)$ at.% für alle gemessenen Rezepte. Aus der P Konzentration lässt sich die P₂O₅ Konzentration im PSG zu $(9,9 \pm 0,5)\%$ berechnen. Während der Oxidation wächst das PSG von 25,9 nm (A1) auf 40 nm (A5) durch Diffusion von SiO₂ ins PSG (siehe Tabelle 6.2). Dies entspricht einer Verdünnung der P₂O₅ Konzentration von 54%. Da während der Oxidation kein P aus dem PSG in den Wafer diffundiert, ändert sich die P₂O₅ Konzentration im PSG in diesem Prozessschritt nicht. Damit ergibt sich eine P₂O₅ Konzentration direkt nach der Belegungsphase (Rezept A1) von $ca. 9,9\% \times 1,54 = 15\%$. Sowohl für diesen Konzentrationsbereich, also auch für beide Prozesstemperaturen von 829 °C und 900 °C befindet sich das SiO₂/P₂O₅ System deutlich unterhalb der Liquiduskurve des Phasendiagramms nach Eldrige and Balk [44]. Das PSG kann dementsprechend als mit flüssigem $(xP_2O_5 \cdot ySiO_2)$ durchzogenes, festes SiO₂ nach Ghoshtagore [81] identifiziert werden. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass das für flüssiges PSG formulierte Modell von Kooi [45] für die in dieser Arbeit angewandten, niedrigeren Temperaturen angepasst werden muss.

Die SIMS Messung zeigt deutlich den drastischen Abfall der P Konzentration innerhalb des

SiO₂ von 6 at.% an der PSG/SiO₂ Grenzfläche auf 0,25 at.% als niedrigste Konzentration, in der Mitte der SiO₂ Schicht. Allerdings können SIMS Messungen nicht aufklären, ob es sich beim vorliegenden P um freien, also atomaren P oder um eine oxidierte Form des P, wie P₂O₅, handelt. Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS = X-Ray Photoelectron Spectroscopy) Messungen von Li et al. [57] [56] zeigen, dass innerhalb des SiO₂ die Konzentration von oxidiertem P in Richtung des Si Wafers absinkt, während die Konzentration von freiem, nicht oxidiertem P ansteigt. Die Spitzenkonzentration von freiem P liegt an der SiO₂/Si Grenzfläche. Auch in der in Abb. 6.7 gezeigten SIMS Messung ist ein lokaler P Konzentrationspeak an der SiO₂/Si Grenzfläche zu erkennen, welcher möglicherweise ebenfalls in Einklang mit den Ergebnissen von Li et al. durch Segregation von freiem P an der Grenzfläche erklärt werden kann.

Zusätzlich werden aus den SIMS Messungen die Dicken der PSG und SiO₂ Schichten bestimmt. Die Dicke des PSG zeigt sich um 15 - 20% dünner im Vergleich zur Dickenbestimmung über die Ätzrate, wie in Tabelle 6.3 aufgeführt. Die Dicke des SiO₂ wird dagegen 10 - 20% dicker gemessen, als über die Ätzrate. Die beiden Messmethoden befinden sich damit in guter Übereinstimmung. Für die Berechnung des Tiefenprofils der SIMS Messung wurden identische Sputterraten für PSG und SiO₂ angenommen. Diese Annahme könnte aufgrund der unterschiedlichen Dichte von PSG und SiO₂ nicht zutreffen. Eine schnellere Sputterrate von PSG im Vergleich zu der von SiO₂ würde die PSG Dicke überschätzen und gleichzeitig die Dicke der SiO₂ Schicht unterschätzen. Dies könnte die geringen Unterschiede in den durch die beiden Methoden bestimmten Schichtdicken erklären. Hinzu kommt, dass bei der SIMS Messung eine Messungengenauigkeit von ± 3 nm angenommen werden kann, welche ebenfalls zur Abweichung zwischen den beiden Messmethoden beitragen kann.

7. Chemisches Modell zur Diffusion von Phosphor während der Oxidation und während des Eintriebs in N₂ Atmosphäre

7.1. Ein detailliertes chemische Modell zur P Diffusion und zur Entwicklung der SiO₂ Schichtdicke in O₂ und N₂ Atmosphäre

In diesem Abschnitt wird ein erweitertes chemisches Modell vorgestellt, welches die im Vorigen gezeigten experimentellen Ergebnisse erklärt. In Abb. 7.1 a) sind die Diffusions- und Reaktionsvorgänge gezeigt, welche in O₂ Atmosphäre ablaufen. Wie in Kapitel 6.1 gezeigt, bleibt der Schichtwiderstand konstant, während die SiO₂ Schichtdicke zunimmt. Si von der Waferoberfläche diffundiert durch die SiO₂ Schicht in Richtung der PSG/SiO₂ Grenzfläche und reagiert mit O₂ zu SiO₂, wodurch sich die SiO₂ Schichtdicke erhöht. Das Si steht in diesem Fall nicht zur Reduzierung des P₂O₅ nach Reaktion 2.4.4 zur Verfügung. Es entsteht also kein freier P und kein P diffundiert in den Si-Wafer. Gleichzeitig diffundiert O₂ durch PSG und SiO₂ an die Waferoberfläche und oxidiert dort das Si des Wafers. Aufgrund der deutlich höheren Diffusionsgeschwindigkeit von O₂ in SiO₂ [41] als Si in SiO₂ [42], hat die Diffusion von O₂ vermutlich den weitaus größeren Beitrag zu Reaktion 2.4.2 und damit dem SiO₂ Wachstum in diesem Prozessschritt. Im Gegensatz zur Darstellung von Li et al. [57] ist die Oxidation von freiem P nicht nötig, um die Unterdrückung der P Diffusion zu erklären. Wie aus Tabelle 6.3 ersichtlich, wächst in diesem Prozessschritt auch die PSG Dicke an. Dies wird der Auflösung von SiO₂ im PSG nach Reaktion 2.4.5 zugeschrieben. Da das Hauptaugenmerk dieser Arbeit auf dem Verhalten des SiO₂ und der P Diffusion liegt, wurde dieser Reaktionspfad aus Gründen der Übersichtlichkeit in Abb. 7.1 a) nicht inkludiert und nur beschrieben.

Reaktionen	Gas	PSG	SiO ₂	Si
<p>a)</p> $\text{Si} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2$ $\cancel{5\text{Si}} + 2\text{P}_2\text{O}_5 \cancel{\rightarrow} 5\text{SiO}_2 + 4\text{P}$				
<p>b)</p> $d_{\text{SiO}_2, \text{O}_2} < d_{\text{SiO}_2, \text{eq}}$ $5\text{Si} + 2\text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow 5\text{SiO}_2 + 4\text{P}$				
<p>c)</p> $d_{\text{SiO}_2, \text{O}_2} > d_{\text{SiO}_2, \text{eq}}$ $\text{SiO}_2 + x\text{SiO}_2 \cdot y\text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow (x+1)\text{SiO}_2 \cdot y\text{P}_2\text{O}_5$ $\cancel{5\text{Si}} + 2\text{P}_2\text{O}_5 \cancel{\rightarrow} 5\text{SiO}_2 + 4\text{P}$				
<p>d)</p> $d_{\text{SiO}_2, \text{eq}}$ $5\text{Si} + 2\text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow 5\text{SiO}_2 + 4\text{P}$ $\text{SiO}_2 + x\text{SiO}_2 \cdot y\text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow (x+1)\text{SiO}_2 \cdot y\text{P}_2\text{O}_5$				



Abbildung 7.1.: Diffusionsprozesse und Reaktionen, die a) während der Oxidation, b) während der Eintreibphase in N₂ bei dünnem SiO₂ mit $d_{\text{SiO}_2, \text{O}_2} < d_{\text{SiO}_2, \text{eq}}$, c) während der Eintreibphase in N₂ bei dickem SiO₂ mit $d_{\text{SiO}_2, \text{O}_2} > d_{\text{SiO}_2, \text{eq}}$ und d) während der Eintreibphase in N₂ bei SiO₂ im Gleichgewicht ($d_{\text{SiO}_2, \text{eq}}$) stattfinden [49] [82].

Völlig anders liegen die Dinge, wenn der Oxidation ein weiterer Eintrialschritt folgt, der in N₂ durchgeführt wird. Für kurze Oxidationszeiten mit daraus resultierenden dünnen SiO₂ Schichten $d_{\text{SiO}_2, \text{O}_2} < d_{\text{SiO}_2, \text{eq}}$ (entsprechend den Rezepten A1 bis A3 sowie B1 und B3) wächst die SiO₂ Schichtdicke an, obwohl dieser Schritt in N₂ Atmosphäre und ohne die Anwesenheit von O₂ in der Atmosphäre durchgeführt wird. Für diesen Fall sinkt der Schichtwiderstand mit längerer Eintriebszeit in N₂ (siehe Kapitel 6.2). In diesem Fall ist Si in der Lage, durch die dünne SiO₂ Schicht zur SiO₂/PSG Grenzfläche zu diffundieren (siehe Abb. 7.1 b)). Dort reduziert das Si das P₂O₅ entsprechend Reaktion 2.4.4 zu freiem P und SiO₂. Durch diese Reaktion wächst die SiO₂ Schicht in Richtung der Gleichgewichtsdicke $d_{\text{SiO}_2, \text{eq}}$ an. Der freie P ist nun, im Gegensatz zum P₂O₅, in der Lage, durch die SiO₂ Schicht in den Si Wafer zu diffundieren. Reaktion 2.4.4 findet laut diesem Modell an der PSG/SiO₂ Grenzfläche statt, da XPS Messungen von Li et al. [56] [57] gezeigt haben, dass P in oxidiert Form, wie P₂O₅, nur dort und im PSG selbst vorhanden ist, jedoch nicht an der SiO₂/Si Grenzfläche. Reaktion 2.4.4 kann deshalb nicht an der SiO₂/Si Grenzfläche stattfinden, sondern nur grenznah am PSG oder im PSG selbst.

Ein anderes Bild ergibt sich wiederum, wenn die Oxidation vor Eintrieb in N₂ sehr lang gewählt wird mit entsprechend dicken SiO₂ Schichten mit $d_{\text{SiO}_2, \text{O}_2} > d_{\text{SiO}_2, \text{eq}}$ (entsprechend den Rezepten A4 und A5 sowie B5). Der zugehörige Mechanismus ist dargestellt in Abb. 7.1 c). In diesem Fall verringert sich die SiO₂ Schichtdicke in Richtung der Gleichgewichtsdicke $d_{\text{SiO}_2, \text{eq}}$, während der Schichtwiderstand konstant bleibt. In diesem Fall diffundiert SiO₂ entsprechend Reaktion 2.4.5 aus der SiO₂ Schicht ins PSG, was zu einer Verringerung der SiO₂ Schichtdicke führt. Gleichzeitig ist Si von der Waferoberfläche nicht in der Lage, die dicke SiO₂ Schicht zu durchdringen. Somit steht kein Si an der PSG/SiO₂ Grenzfläche zur Verfügung, um P₂O₅ zu reduzieren. Dementsprechend wird auch kein freier P gebildet, der in den Si Wafer diffundieren könnte. Damit wird eindeutig gezeigt, dass es auch ohne das Vorhandensein von O₂ während des Eintriebs und der von Li et al. [56] [57] postulierten freien P Oxidation möglich ist, die Eindiffusion von P in den Si Wafer zu unterbinden. Die Vermutung, dass ein dickes SiO₂ die Diffusion von Si zur PSG/SiO₂ limitieren könnte, wurde bereits durch Li et al. aufgestellt, hier jedoch zum ersten Mal durch experimentelle Ergebnisse belegt.

Wird nun während des Eintriebs in N₂ die Gleichgewichtsdicke $d_{\text{SiO}_2, \text{eq}}$ erreicht (Vergleiche Abb. 7.1 d)), so ändert sich die Schichtdicke des SiO₂ nicht mehr, während der Schichtwiderstand weiter sinkt. Die beiden zuvor beschriebenen Prozesse, nämlich die Bildung von SiO₂ durch Reaktion 2.4.4 und die Auflösung von SiO₂ im PSG durch Reaktion 2.4.5, befinden sich in einem dynamischen Gleichgewicht. Durch die Diffusion von Si durch die SiO₂ Schicht und die Reduzierung von P₂O₅ wird im Gleichgewicht weiterhin freier P gebildet, welcher in den Si

Wafer diffundieren kann. Dies wird deutlich, wenn man die Schichtwiderstände der mittels der Rezepte A7 und A8 erzeugten Emitter vergleicht (siehe Tabelle 6.2), welche beide die Gleichgewichtsdicke $d_{\text{SiO}_2, \text{eq}}$ aufweisen. Nach 20 min Oxidation und 100 min Eintrieb in N₂ liegt der Schichtwiderstand von Rezept A8 bei 153 Ω/sq, während er bei Rezept A7 mit 15 min kürzerer Oxidation und 15 min längerem Eintrieb in N₂ bei 75 Ω/sq liegt. Durch den längeren Eintrieb in N₂ verdoppelt sich die P-Dosis, was zu einer Halbierung des Schichtwiderstandes führt.

Es muss angemerkt werden, dass die in diesem Kapitel beschriebenen Reaktionen und Diffusionsprozesse aus Gründen der Übersichtlichkeit stark vereinfacht betrachtet werden. Dies trifft auch auf die grafische Darstellung des Modells in Abb. 7.1 zu. Es werden jeweils nur die Prozesse dargestellt, die essenziell für die Erklärung der beobachteten Phänomene sind. Beispielsweise wird im Falle der Oxidation nur das Wachstum des SiO₂ durch Oxidation von Si betrachtet (Abb. 7.1 a)). Aus Tabelle 6.2 ist jedoch zu erkennen, dass auch während der Oxidation die PSG Dicke zunimmt. Auch hier findet also eine Auflösung von SiO₂ im PSG statt, welche aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht betrachtet und dargestellt wird. Das gleiche gilt für den Eintrieb in N₂ bei dünnem SiO₂ in Abb. 7.1 b). Hier wird ausschließlich der Prozess des SiO₂ Wachstums durch die Reaktion von Si mit P₂O₅ dargestellt und diskutiert. Die Auflösung von SiO₂ im PSG, wie in Abb. 7.1 c) dargestellt, findet hier natürlich ebenfalls statt. Das hier präsentierte Modell geht davon aus, dass der Mechanismus der Auflösung von SiO₂ deutlich langsamer abläuft, als die Bildung von neuem SiO₂. Auch hier wurde zum Zwecke der Übersichtlichkeit auf die Darstellung dieses Prozesses verzichtet.

7.2. Diskussion und Einordnung des detaillierten chemischen Modells

Die experimentellen Ergebnisse zeigen, dass nicht die Dicke der SiO₂ Schicht entscheidend für die Unterdrückung der P Diffusion während des Eintriebs ist und dass es keine Grenzdicke gibt, ab der kein P mehr in den Wafer diffundieren kann, wie von Werner et al. [55] vorgeschlagen. Selbst bei SiO₂ Schichten von 2 nm ist es möglich, die Diffusion von P vollständig zu unterbinden, wenn man O₂ Atmosphäre anwendet, sprich eine Oxidation durchführt. Die von Li et al. [56] [57] vorgeschlagene Oxidation dieses freien P in O₂ Atmosphäre ist damit nicht widerlegt. Sie ist jedoch für die Erklärung der experimentellen Ergebnisse nicht notwendig. Stattdessen besagt das hier vorgestellte Modell, dass es darauf ankommt, ob Si in seiner atomaren Form an der PSG/SiO₂ Grenzfläche vorliegt, um den als Oxid gebundenen P zu reduzieren. Aus diesen

Ergebnissen kann geschlussfolgert werden, dass ausschließlich freier P in den Si Wafer diffundieren kann. Die P Diffusion wird immer dann unterbunden, wenn Si nicht an der PSG/SiO₂ Grenzfläche vorhanden ist. Dies ist entweder der Fall, wenn das Si in O₂ Atmosphäre zu SiO₂ oxidiert wird oder wenn die SiO₂ Schichtdicke oberhalb der Gleichgewichtsdicke $d_{\text{SiO}_2, \text{eq}}$ liegt und verhindert, dass das Si zum PSG gelangen kann.

Es muss angemerkt werden, dass dieses Modell bisher nur für die Prozesse während der Eintrialschritte der POCl₃ Diffusion Gültigkeit besitzt. Die Diffusionsmechanismen während der PSG Belegung werden von dem Modell nicht abgedeckt. Denn obwohl die PSG Belegung in O₂ Atmosphäre erfolgt, kann Diffusion von P in den Wafer beobachtet werden, was dem hier vorliegenden Modell widerspricht. Andererseits ist der Partialdruck von O₂ während der Belegung durch das Einbringen von N₂ und POCl₃ geringer. Auch der geringere O₂ Fluss während der Belegung von 1500 sccm im Vergleich zu 2000 sccm während des Eintrials könnte einen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeiten haben.

Eine weitere Einschränkung des Modells könnte in der Stärke des O₂ Flusses liegen. In den hier präsentierten Experimenten belief sich O₂ Fluss während des Eintrials auf 2000 sccm. Für deutlich geringere O₂ Flüsse könnte die Inhibierung der P-Diffusion nicht standhalten, wenn nicht alle vom Wafer aus diffundierenden Si Atome durch Oxidation an der Reduzierung von P₂O₅ gehindert werden.

Auch ist nicht abschließend geklärt, warum die XPS Messungen von Li et al. [56] zeigen, dass die Konzentration von freiem P an der SiO₂/Si Grenzfläche am höchsten ist. Da nach dem hier präsentierten Modell die Bildung von freiem P an der PSG/SiO₂ Grenzfläche stattfindet, sollte das Konzentrationsmaximum von freiem P auch dort zu finden sein. Dies könnte mit einem Segregationsmechanismus an der SiO₂/Si Grenzfläche erklärt werden.

Der besondere Charme des präsentierten Modells liegt darin, dass es in der Lage ist, alle experimentellen Ergebnisse mit einem einzigen Mechanismus, nämlich der Diffusion von Si zur PSG/SiO₂ Grenzfläche, beziehungsweise dessen Unterdrückung, zu erklären. Das hier vorgestellte erweiterte Modell zeigt eine neue Methodik auf, die POCl₃-Diffusion für Silizium-Solarzellen, wie die industrietypische PERC+ Solarzelle, zukünftig weiter zu optimieren. Dafür wird der optimale Schichtwiderstand bereits während der PSG Belegung durch die Belegungsparameter wie Temperatur, POCl₃ Fluss und Belegungszeit festgelegt. Durch ausschließliche Anwendung einer Oxidation wird die Diffusion von P aus dem PSG in den Wafer unterbunden, während P, der sich im Wafer befindet, tiefer in den Wafer diffundiert. Dies führt zu einer Senkung der Oberflächenkonzentration und damit einer Senkung der Emittersättigungsstromdichte $J_{0,e}$ und letztendlich zu einem besseren Zellwirkungsgrad, ohne dass weitere Prozess-

schritte nach der POCl₃ Diffusion nötig sind. Insbesondere lässt sich das P Dotierprofil bereits während der POCl₃-Diffusion mit in-situ Oxidation einstellen, während eine ex-situ Oxidation und damit ein kosten- und zeitintensiver Ofenprozess eingespart werden kann.

8. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit werden Untersuchungen zur Verbesserung der Effizienz von Si-basierten PERC Zellen präsentiert. Zunächst wurde versucht, die Ausbildung des laserdotierten, selektiven Emitters zu verbessern, indem das Aufschmelzen von Pyramidenspitzen bei diesem Prozess unterbunden und zumindest verringert wird. Dafür wurden in einem ersten Ansatz die Pyramidenspitzen nass-chemisch in zwei Stärken abgerundet und anschließend die Wafer mit variabler Laserfluenz laserdotiert. Es zeigt sich, dass die Abrundung keinen Vorteil für das Aufschmelzverhalten besitzt. Der mittels REM gemessene Kugeldurchmesser lag sowohl für die Gruppe ohne Abrundung, als auch für die leichte sowie starke Abrundung bei sehr ähnlichen Werten. Gleichzeitig werden drei unterschiedliche Emitter verglichen, um den Einfluss der Abrundung auf den Kontaktwiderstand abschätzen zu können. Auch hier ist keine klare Tendenz zu erkennen. In einem Fall sinkt der Kontaktwiderstand durch die Abrundung, in den beiden anderen Fällen zeigt sich kein Einfluss oder sogar ein steigender Wert. Durch Abrundung der Pyramidenspitzen verschlechtert sich die Reflexion, während die Emittersättigungsstromdichte $J_{0,e}$ leicht verbessert werden konnte. Insgesamt lässt sich feststellen, dass sich aus den Ergebnissen keine universell geltenden Schlussfolgerungen ziehen lassen. Es sollte jedoch bedacht werden, dass die maximale Abrundung nur bei wenigen Prozent der Pyramidenhöhe lag. Es ist nicht auszuschließen, dass eine stärkere Abrundung durchaus einen Einfluss auf das Aufschmelzverhalten haben könnte.

In einem zweiten Versuch werden die Dotiereigenschaften von zwei verschiedene Laserquelle mit Wellenlängen von $\lambda = 532$ nm und $\lambda = 355$ nm miteinander verglichen. Bereits zu Beginn zeigt sich, dass der Laser mit eine starke Inhomogenität $\lambda = 355$ nm über die Laserpulse aufweist. So ist die Veränderung der Oberflächenbeschaffenheit zu Beginn jeder Laserlinie größer, als am Ende der Linie. Dies führt dazu, dass bereits bei mittlerer Laserfluenz eine vollständige Zerstörung der Pyramidenstruktur beobachtet wird. Zudem zeigt sich, dass die Dotierwirkung bei $\lambda = 532$ nm bei gleicher Laserfluenz größer ist, als bei $\lambda = 355$ nm. Insgesamt konnte so gezeigt werden, dass der Laser mit $\lambda = 355$ nm die deutlich schlechteren Ergebnisse liefert und nicht für die Laserdotierung von PERC+ Zellen infrage kommt.

Zur Optimierung des Emitters werde eine POCl_3 Diffusionen ohne Oxidationsschritt mit verschiedenen POCl_3 Diffusionen mit in-situ und ex-situ Oxidationen verglichen. Diese Oxidatio-

nen haben zum Ziel, die Oberflächenkonzentration von P im Si zu senken und im Falle der ex-situ Oxidation zusätzlich eine verbesserte Passivierung durch das aufgebrauchte SiO_2 im Vergleich zur reinen SiN_y Passivierung zu bieten. Durch die Senkung des Emittersättigungsstroms von $J_{0e} = 106 \text{ fA/cm}^2$ ohne Oxidationsschritt auf $J_{0e} = 22 \text{ fA/cm}^2$ durch die Anwendung von in-situ und ex-situ Oxidation kann die implizite offene Klemmspannung von $iV_{OC} = 665 \text{ mV}$ auf 712 mV gesteigert werden. Die dadurch erhöhte offene Klemmspannung V_{OC} sorgt für eine Steigerung der Effizienz der Solarzellen von $\eta = 20,7\%$ auf $\eta = 21,3\%$. Die Steigerung der Effizienz ist dabei limitiert durch einen Verlust im pFF , verursacht durch das von den Oxidationsschritten erhöhte thermische Budget. Durch Modellierung der IV -Kennlinie mit einem 2-Dioden-Modell kann gezeigt werden, dass dieser Anstieg im pFF durch eine Erhöhung des J_{02} Wertes verursacht wird. Nicht abschließend geklärt werden konnte, wodurch diese erhöhte Rekombination verursacht wird.

Zur Untersuchung des Einflusses der Gasatmosphäre auf das Diffusionsverhalten von Phosphor aus dem PSG in den Si Wafer während der Erzeugung des Emitters wird der Eintrieb für unterschiedliche Zeiten in N_2 und O_2 durchgeführt. Es kann gezeigt werden, dass während des Eintriebs in O_2 die SiO_2 Schicht zwischen PSG und Si Wafer wächst und dass diese bei einem anschließenden Eintrieb in N_2 eine konstante, temperaturabhängige Dicke annimmt. Der Schichtwiderstand R_{sheet} bleibt bei Eintrieb in O_2 Atmosphäre konstant und keine P Diffusion in den Si Wafer findet statt. Bei anschließendem Eintrieb in N_2 müssen dagegen zwei Fälle unterschieden werden. Für den Fall, dass der Eintrieb in O_2 kurz war und sich ein dünnes SiO_2 gebildet hat, dessen Dicke unterhalb der Gleichgewichtsdicke liegt, so wächst dieses bei Eintrieb in N_2 an und der Schichtwiderstand sinkt. In diesem Fall diffundiert also P aus dem PSG ins Si. Falls der Eintrieb in O_2 ausreichend lang ist, um ein SiO_2 oberhalb der Gleichgewichtsdicke zu erzeugen, verringert sich die Dicke beim anschließenden Eintrieb in N_2 , bis ebenfalls die Gleichgewichtsdicke erreicht wird. Für diesen Fall bleibt der Schichtwiderstand konstant und es diffundiert kein P aus dem PSG in den Wafer.

Aus diesen Ergebnissen wird ein erweitertes Modell aufgestellt, das die experimentellen Ergebnisse beschreiben kann. Es basiert insbesondere auf der An- oder Abwesenheit von atomarem Si an der PSG/ SiO_2 Grenzfläche. Atomares Si kann vom Si Wafer bis zum PSG diffundieren, dort mit P_2O_5 reagieren und so freies P und SiO_2 erzeugen. Dieser freie P ist nun in der Lage in den Si Wafer zu diffundieren. Im Falle des Eintriebs in O_2 wird das freie Si durch O_2 gebunden und steht darum für die gerade beschriebene Bildung von freiem P nicht zur Verfügung. Dies erklärt die Beobachtung, dass in O_2 der Schichtwiderstand konstant bleibt und gleichzeitig die SiO_2 Schichtdicke wächst. Für den Fall kurzer Eintriebszeit in N_2 , mit ausreichend dünner SiO_2

Schicht, kann das Si durch diese Schicht hindurch diffundieren und mit P_2O_5 reagieren. Der dabei entstehende freie P diffundiert in den Si Wafer und sorgt für eine Senkung des Schichtwiderstandes. Durch die Bildung des freien P entsteht zusätzlich SiO_2 . Dieses sorgt wiederum für ein Wachstum der SiO_2 Schichtdicke zwischen PSG und Si Wafer. Wird der Eintrieb in O_2 so lange durchgeführt, dass das entstandene SiO_2 dicker als die Gleichgewichtsdicke ist, so ist Si von der Waferoberfläche nicht in der Lage, diese zu durchdringen und das PSG zu erreichen. Dadurch wird kein freier P gebildet und der Schichtwiderstand bleibt konstant. Gleichzeitig löst sich SiO_2 im PSG, was zu einer Verringerung der SiO_2 Schichtdicke bis zum Erreichen der Gleichgewichtsdicke führt. Ist diese Gleichgewichtsdicke erreicht, laufen die beiden letzten beschriebenen Reaktionen mit der gleichen Geschwindigkeit ab: Si reagiert mit P_2O_5 zu freiem P, welches ins Si diffundiert und SiO_2 , welches zur Erhöhung der Schichtdicke führen würde. Gleichzeitig löst sich auch SiO_2 im PSG mit der gleichen Geschwindigkeit, wie neues gebildet wird. Dadurch bleibt die Schichtdicke des SiO_2 mit der Zeit konstant.

Mithilfe dieses Modells können also alle beobachteten Phänomene erklärt werden, wozu bestehende Modelle nicht in der Lage waren. Aus diesem Modell könnte nun die $POCl_3$ Diffusion so angepasst werden, dass der Schichtwiderstand während der Belegungsphase eingestellt wird und der weitere Prozess im Anschluss ausschließlich in O_2 erfolgt, um die Oberflächenkonzentration für optimierte Emittersättigungsströme anzupassen. Außerdem ist weitere Forschung nötig, um sich widersprechende Ergebnisse bezüglich der Phosphordiffusion aufzulösen. So wurde die Reaktion von Si mit P_2O_5 , welche freies P erzeugt, an der PSG / SiO_2 Grenzfläche verortet. Allerdings zeigen Ergebnisse von Li et al. [57], dass die Konzentration von freiem Phosphor an der SiO_2 / Si Grenzfläche am höchsten ist.

Literaturverzeichnis

- [1] United Nations Framework Convention on Climate Change. *Report of the Conference of the Parties on its fifteenth session*. Copenhagen, 2009. URL: <https://unfccc.int/documents/6103#beg>.
- [2] Greenpeace. *Erwärmung im Akkord*. 2020. URL: <https://www.greenpeace.de/themen/klimawandel>.
- [3] Intergovernmental Panel on Climate Change. *Klimaänderung 2014 - Synthesebericht: Zusammenfassung für politische Entscheidungsträger*. 2014. URL: https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2019/03/IPCC-AR5_SYR_SPM_deutsch.pdf.
- [4] United Nations Framework Convention on Climate Change. *KYOTO PROTOCOL TO THE UNITED NATIONS FRAMEWORK CONVENTION ON CLIMATE CHANGE*. Kyoto, 1996. URL: <https://unfccc.int/resource/docs/convkp/kpeng.pdf>.
- [5] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit. *Wissenschaftliche Grundlagen*. 2014. URL: <https://www.bmu.de/themen/klima-energie/klimaschutz/wissenschaftliche-grundlagen/>.
- [6] Umweltbundesamt. *Treibhausgas-Emissionen in Deutschland*. 6.07.2020. URL: <https://www.umweltbundesamt.de/daten/klima/treibhausgas-emissionen-in-deutschland#emissionsentwicklung-1990-bis-2018>.
- [7] A. Breitkopf. *Höhe der weltweiten Treibhausgasemissionen in den Jahren 1990 bis 2014*. Hrsg. von Statista GmbH. 2020. URL: <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/311924/umfrage/treibhausgasemissionen-weltweit/#statisticContainer>.
- [8] United Nations Framework Convention on Climate Change. *Historic Paris Agreement on Climate Change*. 2015. URL: <https://web.archive.org/web/20160117141004/http://newsroom.unfccc.int/unfccc-newsroom/finale-cop21/>.
- [9] H. Lehmann, K. Müschen, S. Richter und C. Mäder. *Und sie erwärmt sich doch*. Hrsg. von Umweltbundesamt. 2013. URL: https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/378/publikationen/und_sie_erwaermt_sich_doch_131201.pdf.

- [10] Greenpeace. *Ist der Klimawandel noch aufzuhalten?* Hrsg. von Greenpeace. 2012. URL: <https://www.greenpeace.de/themen/klima/klimawandel/ist-der-klimawandel-noch-aufzuhalten>.
- [11] Umweltbundesamt. *Atmosphärische Treibhausgas-Konzentrationen*. 2020. URL: <https://www.umweltbundesamt.de/daten/klima/atmosphaerische-treibhausgas-konzentrationen#kohlendioxid->.
- [12] Intergovernmental Panel on Climate Change. *CLIMATE CHANGE 2014: Impacts, Adaptation, and Vulnerability*. 2014. URL: https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/02/WGIIAR5-PartA_FINAL.pdf.
- [13] Konstantin Kumpfmüller. *Wer wie viel CO₂ ausstößt*. 2019. URL: <https://www.tagesschau.de/faktenfinder/co2-emissionen-103.html>.
- [14] B. Burger. *Nettostromerzeugung in Deutschland 2020: erneuerbare Energien erstmals über 50 Prozent*. 2021. URL: <https://www.ise.fraunhofer.de/de/presse-und-medien/news/2020/nettostromerzeugung-in-deutschland-2021-erneuerbare-energien-erstmals-ueber-50-prozent.html>.
- [15] M. Lödl, G. Kerber, R. Witzmann, C. Hoffmann und M. Metzger. „Abschätzung des Photovoltaik-Potentials auf Dachflächen in Deutschland“. In: *11. Symposium Energieinnovation (2010)*. URL: <https://mediatum.ub.tum.de/doc/969497/969497.pdf>.
- [16] A. Breitkopf. *Anzahl der Sonnenstunden im Jahr 2020 nach Bundesländern*. 2021. URL: <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/249925/umfrage/sonnenstunden-im-jahr-nach-bundeslaendern/>.
- [17] S. Trockel. *PV-Freiflächenanlagen: Potenziale, Rahmenbedingungen und Herausforderungen*. 2014. URL: <https://www.energieagentur.nrw/blogs/erneuerbare/beitraege/pv-freiflaechenanlagen-potenziale-rahmenbedingungen-und-herausforderungen/>.
- [18] C. Kost, S. Shammugam, V. Fluri, D. Peper, A. D. Memar und T. Schlegl. *Stromgestehungskosten erneuerbare Energien*. 2021. URL: https://www.ise.fraunhofer.de/content/dam/ise/de/documents/publications/studies/DE2018_ISE_Studie_Stromgestehungskosten_Erneuerbare_Energien.pdf.
- [19] A. Goetzberger, J. Knobloch und B. Voss. *Crystalline Silicon Solar*. Chichester, England (1998): John Wiley & Sons Ltd.

- [20] Martin A. Green. „Self-consistent optical parameters of intrinsic silicon at 300K including temperature coefficients“. In: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* Vol. 92.11 (2008), S. 1305–1310. DOI: 10.1016/j.solmat.2008.06.009.
- [21] W. Shockley und H. Queisser. „Detailed Balance Limit of Efficiency of pn Junction Solar Cells“. In: *J. Appl. Phys.* Vol. 32 (1961), pp. 510–519.
- [22] Ali Sayigh. *Comprehensive Renewable Energy*. 1. Auflage. Elsevier, 2012. ISBN: 978-0-08-087873-7.
- [23] R. Brendel S. Schäfer. „Accurate Calculation of the Absorptance Enhances Efficiency Limit of Crystalline Silicon Solar Cells With Lambertian Light Trapping“. In: *IEEE J PHOTOVOLT* Vol. 8 (2018), pp. 1156 –1158.
- [24] R. M. Swanson. „Approaching the 29% limit efficiency of siliconsolar cells“. In: *Proceedings of the 31th IEEE Photovoltaik Specialist Conference Orlando* (2005), pp. 889–894.
- [25] K. Yoshikawa, H. Kawasaki, W. Yoshida, T. Irie, K. Konishi, K. Nakano, T. Uto, D. Adachi, M. Kanematsu, H. Uzu und K. Yamamoto. „Silicon Heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26%“. In: *Nature Energy* Vol. 2 (2017), S. 17032.
- [26] M. Fischer, M. Woodhouse, S. Herritsch und J. Trube. *International Technology Roadmap for Photovoltaic: Results 2019 including maturity report 2020*. 2020.
- [27] M. Fischer, M. Woodhouse, S. Herritsch und J. Trube. *International Technology Roadmap for Photovoltaik (ITRPV): 2020 Results*. Frankfurt am Main, 2021.
- [28] T. Dullweber, H. Schulte-Huxel, H. Hannebauer, S. Blankemeyer, U. Baumann, S. Schimanke, R. Witteck, M. Köntges, R. Brendel. „Present status and future perspectives of bifacial PERC+ solar cells and modules“. In: *Jpn. J. Appl. Phys.* 57 (2018), 08RA01.
- [29] *Ätzen von Silizium*. URL: http://www.microchemicals.de/technische_infos/silizium_aetzen.pdf.
- [30] W. Kern und D. Puotinen. „Cleaning Solutions Based on Hydrogen Peroxide“. In: *RCA Review - New Process Technologies for Microelectronics* Vol. 31 (1970), pp. 187–206.
- [31] G. J. M. Janssen, B. B. Van Aken, A. J. Carr und A. A. Mewe. „Outdoor performance of bifacial modules by measurements and modelling“. In: *Energy Procedia* Vol. 77 (2015), pp. 364–373.

- [32] S. Guo, T. M. Walsh, M. Peters. „Vertically mounted bifacial photovoltaic modules: a global analysis“. In: *Energy* Vol. 61 (2013), pp. 447–454.
- [33] A. Hangleiter and R. Häcker. „Enhancement of Band-to-Band Auger Recombination by Electron-Hole Correlations“. In: *Phys. Rev. Lett.* Vol. 65 (1990), pp. 215–218.
- [34] W. Shockley und W. T. Read, IR. „Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons“. In: *Phys. Rev.* Vol. 87 (1952), pp. 835–842.
- [35] A. Wolf, A. Kimmerle, S. Werner, S. Maier, U. Belledin, S. Meier und D. Biro. „Status and Perspective of Emitter Formation by POCl_3 -Diffusion“. In: *Proc. 31st EU PVSEC* (2015), pp. 414–419.
- [36] R.B. Fair und J. C. C. Tsai. „A Quantitative Model for the Diffusion of Phosphorus in Silicon and the Emitter Dip Effect“. In: *J. Electrochem. Soc.* Vol. 124 (1977).
- [37] S. M. Hu, P. Fahey und R. W. Dutton. „On models of phosphorus diffusion in silicon“. In: *J. Appl. Phys.* Vol. 54 (1983).
- [38] S. W. Jones. *Diffusion in Silicon*. IC Knowledge LLC, 2000.
- [39] V. V. Hung, P. T. T. Hong und B. V. Khue. „BORON AND PHOSPHORUS DIFFUSION IN SILICON: INTERSTITIAL, VACANCY AND COMBINATION MECHANISMS“. In: *Proc. Natl. Conf. Theor. Phys.* Vol. 35 (2010).
- [40] A. Ural, P. B. Griffin und J. D. Plummer. „Fractional contribution of microscopic diffusion mechanisms for common dopants and self-diffusion in silicon“. In: *J. Appl. Phys.* Vol. 85 (1999).
- [41] B. E. Deal and A. S. Grove. „General relationship for the thermal oxidation of silicon“. In: *J. Electrochem. Soc.* Vol. 111 (1964), pp. 1383–1387.
- [42] S. Fukatsu, T. Takahashi, K. M. Itoh, M. Uematsu, A. Fujiwara, H. Kageshima, Y. Takahashi, K. Shiraishi und U. Gösele. „Effect of the Si/SiO₂ interface on self-diffusion of Si in semiconductor-grade SiO₂“. In: *Appl. Phys. Lett.* Vol. 83 (2003), pp. 3897–3899.
- [43] T.-Y. Tien und F. A. Hummel. „The system SiO₂-P₂O₅“. In: *J. Amer. Ceram.* Vol. 45 (1962), pp. 422–424.
- [44] J. M. Eldridge und P. Balk. „Formation of Phosphosilicate Glass Films on Silicon Dioxide“. In: *Trans. Metall. Soc. AIME* Vol. 242 (1966), pp. 539–545.

- [45] E. Kooi. „Formation and Composition of Surface Layers and Solubility Limits of Phosphorus During Diffusion in Silicon“. In: *J. Electrochem. Soc.* Vol. 111 (1964), pp. 1383–1387.
- [46] V. E. Borisenko and S. G. Yudin. „Steady-state solubility of substitutional impurities in silicon“. In: *Phys. Status Solidi* Vol. 101 (1987), pp. 123–127.
- [47] C. Kranz, J. Petermann, T. Dullweber und R. Brendel. „Simulation-based efficiency gain analysis of 21.2%-efficient screen printed PERC solar cells“. In: *Energy Procedia* Vol. 92 (2016), pp. 109–115.
- [48] C. N. Kruse, K. Bothe, B. Lim, T. Dullweber and R. Brendel. „Synergistic efficiency gain analyses for the photovoltaic community: An easy to use SEGA simulation tool for silicon solar cells“. In: *Proc. 35th Eur. Photovolt. Sol. Energy Conf. Exhib.* (2018), pp. 249–253.
- [49] P. Jäger, V. Mertens, U. Baumann und T. Dullweber. „A Detailed Chemical Model for the Diffusion of Phosphorus Into the Silicon Wafer During POCl_3 Diffusion“. In: *IEEE J PHOTOVOLT* Vol. 11 (2021), pp. 50–57.
- [50] A. Cuevas. „A good recipe to make silicon solar cells“. In: *Proc. Conf. Rec. 22nd IEEE Photovolt. Spec. Conf.* (1991), pp. 466–470.
- [51] P. A. Basore, J. M. Gee, M. E. Buck, W. K. Schubert und D. S. Ruby. „Simplified high-efficiency silicon cell processing“. In: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* Vol. 34 (1994), pp. 91–100.
- [52] A. Piechulla, S. Denzer, V. D. Mihailetchi, T. Zhou, W. Jooß, S. Eisert. „Low Pressure Diffusions for High Quality Emitter Formation in Advanced p- and n-Type Solar“. In: *Proc. 31st EU PVSEC* (2015), pp. 420–424.
- [53] T. Dullweber, H. Hannebauer, S. Dorn, S. Schimanke, A. Merkle, C. Hampe und R. Brendel. „Emitter saturation current densities of 22 fA/cm^2 applied to industrial PERC solar cells pproaching 22% conversion efficiency“. In: *Prog. Photovolt. Res. Appl.* Vol. 25 (2016), pp. 509–514.
- [54] P. Jäger, U. Baumann und T. Dullweber. „Impact of the thermal budget of the emitter formation on the pFF of PERC+ solar cells“. In: *AIP Conference Proceedings* 2147.1 (2019), S. 140005. DOI: 10.1063/1.5123892.
- [55] S. Werner, S. Mourad, W. Hasan und A. Wolf. „Structure and composition of phosphosilicate glass formed by POCl_3 diffusion“. In: *Energy Procedia* Vol. 124 (2017), pp. 455–463.

- [56] H. Li, F.-J. Ma, Z. Hameiri, S. Wenham und M. Abbott. „On elimination of inactive phosphorus in industrial POCl_3 diffused emitters for high efficiency silicon solar cells“. In: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* Vol. 171 (2017), pp. 213–221.
- [57] H. Li, F.-J. Ma, Z. Hameiri, S. Wenham und M. Abbott. „An advanced qualitative model regarding the role of oxygen during POCl_3 diffusion in silicon“. In: *Phys. Status Solidi Rapid Res. Lett.* Vol. 11 (2017), Art. no. 1700046.
- [58] B. Min, J. Krügener, M. Müller, K. Bothe und R. Brendel. „Fundamental consideration of junction formation strategies for phosphorous-doped emitters with $J_{0e} < 10 \text{ fA/cm}^2$ “. In: *Energy Procedia* Vol. 124 (2017), pp. 126–130.
- [59] G. Schubert. *Thick Film Metallisation of Crystalline Silicon Solar Cells: Mechanisms, Models and Applications*. 2006. URL: www.ub.uni-konstanz.de/kops/volltexte/2007/2559/.
- [60] S. Werner, E. Lohmüller, S. Maier, S. Mourad und Andreas Wolf. „Challenges for lowly-doped phosphorus emitters in silicon solar cells with screen-printed silver contacts“. In: *Energy Procedia* Vol. 124 (2017), pp. 936–946.
- [61] D. Rudolph, K. Peter, A. Meijer, O. Doll und I. Köhler. „Etch Back Selective Emitter Process with Single POCl_3 Diffusion“. In: *Proc. 26th EU PVSEC, Hamburg, Germany* (2011), pp. 1349–1352.
- [62] H. Hannebauer, T. Dullweber, S. Wyczanowski, K. Weise, F. Delahaye, O. Doll, I. Köhler und R. Brendel. „Gas Phase Etch Back: A New Selective Emitter Technology for High-Efficiency PERC Solar Cells“. In: *Proc. 28th EU PVSEC, Paris, France* (2013), pp. 752–756.
- [63] H. Antoniadis, F. Jiang, W. Shan and Y. Liu. „All Screen Printed Mass Produced Silicon Ink Selective Emitter Solar Cells“. In: *Proc. of the 35th IEEE Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition* (2010). URL: <http://ieeexplore.ieee.org/servlet/opac?punumber=5604820>.
- [64] T. C. Röder, S. J. Eisele, P. Grabitz, C. Wagner, G. Kulushich, J. R. Köhler und J. H. Werner. „Add-on laser tailored selective emitter solar cells“. In: *Prog. Photovolt: Res. Appl.* Vol. 18 (2010), pp. 505–510.
- [65] F. M. Smits. „Measurement of Sheet Resistivities with the Four-Point Probe“. In: *Bell Labs Technical Journal* (1958), pp. 712–718.

- [66] *Sheet Resistance: A Guide to Theory*. URL: <https://www.ossila.com/pages/sheet-resistance-theory>.
- [67] Gary Tuttle. *Contact resistance and TLM measurements*. URL: http://tuttle.merc.iastate.edu/ee432/topics/metals/tlm_measurements.pdf.
- [68] C. Honsberg und S. Bowden. *Measurement of Solar Cell Efficiency*. URL: <https://www.pveducation.org/pvcdrom/characterisation/measurement-of-solar-cell-efficiency>.
- [69] E. Schneiderlöchner. *Laserstrahlverfahren zur Fertigung kristalliner Silizium-Solarzellen: Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades*. Freiburg, 2004.
- [70] Sinton Instruments. *WCT-120 - The Standard Offline Wafer-Lifetime Tool*. URL: <https://www.sintoninstruments.com/products/wct-120/>.
- [71] D. E. Kane und R. M. Swanson. „Measurement of the emitter saturation current by a contactless photoconductivity decay method“. In: *Proc. 18th IEEE Photovol. Spec. Conf.* (1985), pp. 578–583.
- [72] A. Cuevas und R. A. Sinton. „Prediction of the Open-circuit Voltage of Solar Cells from the Steady-state Photoconductance“. In: *Prog. Photovolt: Res. Appl.* Vol. 5 (1997), pp. 79–90.
- [73] T. Ambridge, M. M. Faktor. „An automatic carrier concentration profile plotter using an electrochemical technique“. In: *J. Appl. Electrochem.* Vol. 5 (1975), pp. 319–328.
- [74] A. Wolff. *Measurement theory for the Wafer Profiler CVP21*. 2003.
- [75] S. Werner, E. Lohmüller, J. Weber und A. Wolf. „Suitability of POCl_3 Diffusion Processes with in-situ Oxidation for Forming Laser-doped Selective Emitters with Low Carrier Recombination“. In: *Proc. 33rd EU PVSEC* (2017), pp. 631–636.
- [76] H. Hannebauer, M. Sommerfeld, J. Müller, T. Dullweber und R. Brendel. „Analysis of the Emitter Saturation Current Density of Industrial Type Silver Screen-Printed Front Contacts“. In: *Proc. 27th EU PVSEC, Frankfurt, Germany* (2012), pp. 1360–1363.
- [77] E. Cabrera, S. Olibet, J. Gatz-Reichenbach, R. Kopecek, D. Reinke und G. Schubert. „Current transport in thick film Ag metallization: Direct contacts at Silicon pyramid tips?“. In: *Energy Procedia* Vol. 8 (2011), pp. 540–545.
- [78] E. C. Campos. *Screen Printed Silver Contacting Interface in Industrial Crystalline Silicon Solar Cells: Dissertation*. Konstanz, 2013.

- [79] Y.-P. Pai, W.-C. Chou, C.-W. Lai und P.-T. Hsieh. „Analysis of the Emitter Dead Layer Uniformity on c-Si Solar Cell Performance“. In: *Proc. 28th EU PVSEC, Paris, France (2014)*, pp. 1268–1270.
- [80] R. A. Sinton, A. Cuevas, and M. Stuckings. „Quasi-steady-state photoconductance, a new method for solar cell material and device characterization“. In: *Proc. Conf. Rec. 25th IEEE Photovolt. Spec. Conf. Vol. 25 (1996)*, pp. 457–460.
- [81] R. N. Ghoshtagore. „Phosphorus diffusion processes in SiO₂ films“. In: *Thin Solid Films Vol. 25 (1975)*, pp. 501–513.
- [82] P. Jäger, V. Mertens, U. Baumann, T. Dullweber. „An Advanced Chemical Model for the Phosphorus Diffusion During Emitter Formation of Industrial Silicon Solar Cells“. In: *Proc. 37th EU PVSEC (2020)*, pp. 208–213.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die dazu beigetragen haben, dass diese Arbeit zustande kommen konnte:

Prof. Dr. Detlef Bahnemann, für die sehr gute wissenschaftliche Betreuung und die hilfreichen Diskussionen, die ein wesentlicher Baustein für den Erfolg dieser Arbeit waren.

Außerdem **Prof. Dr. Jan Schmidt** für die Übernahme des Zweitgutachtens sowie **Prof. Dr. Armin Feldhoff** für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Dr. Thorsten Dullweber, für die Betreuung der Arbeiten am Institut, lange Diskussionen über Phosphordiffusion und die Bereitschaft, jederzeit mit Rat und Tat zur Seite zu stehen. Außerdem **Dr. Verena Mertens** für die Leitung des GENESIS Projektes und ihre Hilfe bei Auswertemethoden, Splitplänen und Softwarebedienung.

Dem gesamten **Team des GENESIS Projektes** danke ich für die umfangreiche Hilfe bei der Probenprozessierung, Messung und Auswertung der Daten sowie das Einarbeiten in Geräte und Prozessanlagen.

Sarah Spätlich für das Schreiben von POCl_3 Rezepten und Diskussionen zu Parametern für die Phosphordiffusion.

David Sylla und **Tobias Neubert** für die schnelle und zuverlässige Unterstützung bei Laserprozessen.

Den **Antipasti** für regelmäßige Versorgung mit Mittagessen und privaten Gesprächen außerhalb wissenschaftlicher Themen.

Allen MitarbeiterInnen des ISFH für die tolle Kollegialität und Hilfsbereitschaft, viel Kaffee und Kuchen, Weihnachtsfeiern, Fußball, Bouldern, Grillen und so vielem mehr.

Ein ganz besonderer Dank geht an **meine liebe Familie** für die jahrelange Unterstützung in allen Lebenslagen.

Zu guter Letzt möchte ich **meiner Freundin** danken für emotionalen Support und viele schöne Stunden der Leichtigkeit, aber auch für sanften Druck, endlich fertig zu werden.

Liste der Veröffentlichungen

Philip Jäger, Ulrike Baumann und Thorsten Dullweber. „Impact of the thermal budget of the emitter formation on the pFF of PERC+ solar cells“. AIP Conference Proceedings 2147.1 (2019), 140005. DOI: 10.1063/1.5123892

Philip Jäger, Verena Mertens, Ulrike Baumann und Thorsten Dullweber. „An Advanced Chemical Model for the Phosphorus Diffusion During Emitter Formation of Industrial Silicon Solar Cells“. Conference Proceedings of the 37th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (2020), pp. 208 - 213. DOI: 10.4229/EUPVSEC 20202020-2BO.2.6

Philip Jäger, Verena Mertens, Ulrike Baumann und Thorsten Dullweber. „A Detailed Chemical Model for the Diffusion of Phosphorus Into the Silicon Wafer During POCl_3 Diffusion“. IEEE Journal of Photovoltaics, Vol. 11 (2021), pp. 50–57. DOI: 10.1109/JPHOTOV.2020.3038331

Robert Witteck, Philip Jäger, Martin Rudolph, Hans-Peter Sperlich, Marcel König, Gunnar Köhler, Dirk Landgraf, Heiko Mehlich, Mark Köntges, Thorsten Dullweber, Rolf Brendel und Henning Schulte-Huxel. „UV-stable surface passivation for crystalline silicon cells in solar modules with UV light transmitting encapsulation materials“. Conference Proceedings of the 46th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (2019), pp. 2238-2342. DOI:10.1109/PVSC40753.2019.8980612

Thorsten Dullweber, Maximilian Stöhr, Christian Kruse, Felix Haase, Birgit Beier, Philip Jäger, Verena Mertens, Robby Peibst und Rolf Brendel. „Evolutionary PERC+ solar cell efficiency projection towards 24% evaluating shadow-mask-deposited poly-Si fingers below the Ag front contact as next improvement step“. Solar Energy Materials & Solar Cells, Vol. 212 (2020), 110586. DOI: 10.1016/j.solmat.2020.110586

Hannes Wagner-Mohnsen, Sascha Esefelder, Bernhard Klöter, Bernhard Mitchell, Carsten

Schinke, Dennis Bredemeier, Philip Jäger und Rolf Brendel. „Combining Numerical Simulations, Machine Learning and Genetic Algorithms for Optimizing a POCl_3 Diffusion Process“. 48. IEEE PVSC, Onlinekonferenz (2021). DOI: 10.1109/PVSC43889.2021.9518450

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Philip Jäger
Geburtstag: 05.07.1987
Adresse: Riepenstraße 43
31789 Hameln
Telefon mobil: +4917643892052
E-Mail-Adresse: philip_jaeger@t-online.de
Business E-Mail: p.jaeger@isfh.de

Ausbildung und Studium

2017 - 2022: Promotionsstudium an der Leibniz Universität Hannover in Verbindung mit einer Anstellung als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Solarenergieforschung Hameln (ISFH)
2014 - 2016: Masterstudium Chemical Engineering an der Fachhochschule Münster mit dem Abschluss M. Sc. (Gesamtnote 1,6)
2011 – 2014: Bachelorstudium Chemical Engineering an der Fachhochschule Münster mit dem Abschluss B. Sc. (Gesamtnote 1,8)
2008 – 2011: Ausbildung zum Gesundheits- und Krankenpfleger am KlinikumDo
2007 – 2008: Zivildienst am St. Marien-Hospital in Lüdinghausen
1998 – 2007: Abitur am Städtischen Gymnasium Selm

Beruflicher Werdegang

01/2017 – heute:	Wissenschaftlicher Mitarbeiter / Doktorand am Institut für Solarenergieforschung Hameln (ISFH)
04/2016 – 10/2016:	Masterarbeit an der Fachhochschule Münster in der Arbeitsgruppe Tailored Optical Materials mit dem Titel „Konvertermaterialien mit Granatstruktur zur Optimierung von Siliziumsolarzellen“
09/2014 – 03/2016:	Wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Arbeitsgruppe Tailored Optical Materials von Prof. Dr. Thomas Jüstel
04/2014 – 09/2014:	Bachelorarbeit bei MERZ Pharmaceuticals zum Thema Photo-Biochemie
03/2013 – 08/2014:	Studentischer Mitarbeiter in der Arbeitsgruppe Tailored Optical Materials von Prof. Dr. Thomas Jüstel
08/2012 – 06/2013:	Leitung des Tutoriums für Mathematik 1 und 2 mit durchschnittlich 30 Teilnehmern
03/2012 – 03/2013:	Krankenpfleger in Teilzeit am St. Christophorus Krankenhaus in Werne
04/2011 – 09/2011:	Krankenpfleger in Vollzeit am St. Christophorus Krankenhaus in Werne

Sprachkenntnisse

Deutsch:	Muttersprache
Englisch:	Fließend in Wort und Schrift