

# Optimierung von MIS-Inversionsschichtsolarzellen

Von der Fakultät für Mathematik und Physik der Universität Hannover  
zur Erlangung des Grades  
Doktor der Naturwissenschaften  
Dr. rer. nat.  
genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Phys. Carsten Peters  
geboren am 26. Mai 1968 in Duisburg

2005

Referent: Rudolf Hezel  
Korreferent: Herbert Pfnür  
Tag der Promotion: 05.07.2005

# Kurzzusammenfassung

Gegenstand der Arbeit ist die Optimierung von Metall-Isolator-Halbleiter (MIS) -Inversionsschicht-Solarzellen. Hierfür wurden sowohl die MIS-Kontakte sowie das Zwischenfingergebiet untersucht und modifiziert.

Durch Einfügen einer dünnen ( $\sim 1,5$  nm) aufgedampften CsCl-Schicht in den Al/SiO<sub>x</sub>/p-Si-Kontakt konnte eine deutliche Verringerung der Sättigungssperrstromdichte  $J_0$  erreicht werden, welche unmittelbar zu einer erhöhten Leerlaufspannung  $V_{oc}$  führt. Als Ursache wurde zum einen die verstärkte Bandverbiegung im MIS-Kontakt aufgrund der sehr kleinen Austrittsarbeit der CsCl-Schicht nachgewiesen. Andererseits besitzen die modifizierten Kontakte auch eine erhöhte Temperaturstabilität, welche eine verlängerte Temperung nach der Herstellung der Kontakte ermöglicht und somit ebenfalls zu einer deutlichen Reduzierung von  $J_0$  führt.

Mittels GIR (grazing internal reflection) -Spektroskopie und numerischer Simulation wurde das Degradationsverhalten des MIS-Kontaktes untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass sich punktuell Al/Si-Schottky-Kontakte bilden, welche den MIS-Kontakt kurzschließen und so zu einem starken Anstieg von  $J_0$  führen. Durch Einfügen der CsCl-Schicht zwischen Aluminium und Siliziumoxid wird dieser Prozess verlangsamt, da zunächst die CsCl-Schicht durchdrungen werden muss.

Bei den Untersuchungen an Inversionsschichtemittern stand die Verbesserung der Oberflächenpassivierung im Vordergrund. Es wurde nachgewiesen, dass eine Temperung bei 300°C für das System SiN<sub>x</sub>/SiO<sub>x</sub>/p-Si mit einer deutlich verbesserten Passivierung verbunden ist. Mittels  $C(U)$ -Messung wurde auch gezeigt, dass diese verbesserte Passivierung aus einer deutlich reduzierten Grenzflächenzustandsdichte resultiert. Weiterhin zeigte sich durch die  $C(U)$ -Messungen, dass die dünne ( $\sim 1,5$  nm) Oxidschicht sowohl eine deutliche Erhöhung der Grenzflächenladungsdichte bewirkt als auch einen starken Anstieg der Grenzflächenzustandsdichte und somit eine geringere Passivierung. Das üblicherweise verwendete Eintauchen in eine CsCl-haltige Lösung bewirkt eine zusätzliche deutliche Erhöhung der Grenzflächenladungsdichte, es konnte jedoch gezeigt werden, dass es nur in Verbindung mit einer SiO<sub>x</sub>-Schicht wirksam ist.

Daher wurden Alternativen zum bei 500°C im Quarzrohrföfen gewachsenen Oxid untersucht. Aus Prozessgründen ist eine Erhöhung der Oxidationstemperatur ausgeschlossen, daher wurde ein im N<sub>2</sub>O-Plasma gewachsenes Oxid betrachtet. Dieses weist eine hervorragende Passivierung auf, erwies sich jedoch als nicht langzeitstabil.

Für MIS-Inversionsschicht-Solarzellen, welche die in dieser Arbeit entwickelten Modifikationen aufweisen, konnte ein bester stabiler Wirkungsgrad von 19,6% gemessen werden. Zellen mit N<sub>2</sub>O-Oxid wiesen sogar einen Wirkungsgrad von 20,2% auf, degradierten jedoch auf Werte unter 19,0%.

**Schlagworte:** MIS-Kontakt, Inversionsschichtemitter, Cäsiumchlorid

# abstract

Subject of the work is the optimization of metal-insulator-semiconductor (MIS) -inversion-layer solar cells.

The first issue of the work is the improvement of the MIS contact. By inserting a thin ( $\sim 1.5$  nm) evaporated CsCl-layer in the Al/SiO<sub>x</sub>/*p*-Si contact we achieved a remarkable reduction of the saturation current density  $J_0$ . This results in an increased open circuit voltage  $V_{oc}$ . It could be shown that the reason is a stronger band bending in the MIS-contact and a better thermal stability, which allows a longer annealing of the device after fabrication.

By means of grazing internal reflection (GIR) -spectroscopy and numerical simulation we investigated the degradation of MIS-contacts. We observed punctual growth of Al/Si-Schottky-contacts, which shortcuts the MIS-diode, leading to a strong increase of  $J_0$ . By inserting the CsCl-layer this process is decelerated, because at first the CsCl-layer must be penetrated.

The improvement of the surface passivation properties of the inversion layer emitter was another subject of the work. It was shown, that annealing at 300°C yields a remarkable reduced surface recombination velocity. By means of  $C(V)$ -measurement it could be demonstrated, that this reduction results from a strongly decreased surface state density. Furthermore the  $C(V)$ -measurements revealed, that the thin ( $\sim 1.5$  nm) oxide layer increases the charge density, but also the surface state density, resulting in a poorer surface passivation. The standard process of immersion in a CsCl -containing solution causes a further strong increase of the charge density, but only in combination with an oxide layer.

Since the thin oxide layer is the main reason for the only moderate passivation properties, we examined an alternative to the furnace oxidation at 500°C. Due to the cell process a higher oxidation temperature is impossible, so we used an oxide grown in a N<sub>2</sub>O plasma. This showed excellent passivation properties, but unfortunately the long term stability was very poor.

The best cell result of a MIS inversion layer solar cell processed in this work has a stable efficiency of 19.6%. A cell with N<sub>2</sub>O oxide even had an efficiency of 20.2%, but due to the stability problem it degraded to values below 19%.

**key words:** MIS contact, inversion layer, cesium chloride

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>7</b>
1.1	Motivation . . . . .	7
1.2	Entwicklung von MIS-Inversionsschichtsolarzellen . . . . .	7
<b>2</b>	<b>Grundlagen der Photovoltaik</b>	<b>9</b>
2.1	Optische und elektrische Eigenschaften von Silizium . . . . .	9
2.1.1	Absorption von Licht in Silizium . . . . .	9
2.1.2	Ladungsträgergenerationsprozesse . . . . .	11
2.1.3	Ladungsträgerrekombination . . . . .	13
2.2	Analytisches MIS-Dioden-Modell . . . . .	18
2.2.1	Allgemeine Basisgleichungen . . . . .	18
2.2.2	Analytisches Modell einer MIS-Diode . . . . .	19
2.3	Solarzelleneigenschaften . . . . .	24
<b>3</b>	<b>Messmethoden</b>	<b>27</b>
3.1	Strom-Spannungs-Kennlinienmessung . . . . .	27
3.1.1	Hellkennlinienmessung . . . . .	28
3.1.2	Dunkelkennlinien . . . . .	29
3.1.3	Strom-Spannungs-Kennlinien . . . . .	29
3.2	Kapazitäts-Spannungs-Messung . . . . .	30
3.2.1	Bestimmung der Austrittsarbeitdifferenz . . . . .	31
3.2.2	Untersuchung der Grenzflächeneigenschaften . . . . .	32
3.3	Spektrale Empfindlichkeit . . . . .	33
3.4	Hemisphärische Reflektion . . . . .	35
3.5	Messung der Ladungsträgerlebensdauer . . . . .	36
3.5.1	Quasistatische Messung (QSSPC) . . . . .	37
3.5.2	Mikrowellendetektiertes Photoleitfähigkeitsabklingen . . . . .	38
3.5.3	Bestimmung der Emittersperrstromdichte $J_{0e}$ . . . . .	39
3.6	GIR-Spektroskopie . . . . .	42
<b>4</b>	<b>Modifizierte MIS-Kontakte</b>	<b>45</b>
4.1	Herstellung von Punktkontaktproben . . . . .	45
4.2	$I(U)$ -Kennlinien verschiedenartiger MIS-Dioden . . . . .	47
4.2.1	MIS-Dioden mit CsCl-Schicht . . . . .	47
4.2.2	Variation der CsCl-Schichtdicke . . . . .	52
4.2.3	MIS-Dioden mit Nickel als Kontaktmetall . . . . .	53
4.2.4	MIS-Kontakte auf texturierten Oberflächen . . . . .	55
4.3	Bestimmung der Austrittsarbeitdifferenz verschiedenartiger MIS-Proben . . . . .	56

---

4.4	Thermische Stabilität . . . . .	59
4.4.1	Dreiodenmodell . . . . .	62
4.5	Kennliniensimulation von MIS- und Schottkydioden . . . . .	64
4.5.1	Simulation von Shuntdioden . . . . .	66
4.6	GIR-Messungen . . . . .	70
<b>5</b>	<b>Untersuchungen an Inversionsschichtemittern</b>	<b>75</b>
5.1	Emitterstruktur und Herstellung . . . . .	75
5.2	Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeiten . . . . .	78
5.2.1	Temperverhalten der Siliziumnitridpassivierung . . . . .	78
5.2.2	Vergleich unterschiedlicher Inversionsschichtemitter . . . . .	80
5.3	$C(U)$ -Messungen . . . . .	82
5.4	Plasmaunterstützte $N_2O$ -Oxidation . . . . .	86
5.5	Füllfaktorproblem . . . . .	88
<b>6</b>	<b>Zellergebnisse</b>	<b>93</b>
6.1	Zellstruktur und Prozessierung . . . . .	93
6.1.1	Der Herstellungsprozess . . . . .	94
6.2	Zellergebnisse planarer MIS-IL-Solarzellen . . . . .	98
6.3	Zellergebnisse für texturierte Solarzellen . . . . .	99
6.4	Zellen mit $N_2O$ -Oxid . . . . .	101
6.5	Spektrale Empfindlichkeit . . . . .	103
6.5.1	MIS-IL- und MINP-Solarzellen . . . . .	103
6.5.2	EQE größer 1 . . . . .	104
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>107</b>
	<b>Verwendete Symbole und Abkürzungen</b>	<b>111</b>
	<b>Literatur</b>	<b>120</b>
	<b>Veröffentlichungen</b>	<b>121</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>122</b>
	<b>Lebenslauf</b>	<b>123</b>

# 1 Einleitung

## 1.1 Motivation

Betrachtet man den gegenwärtigen (2002) weltweiten Photovoltaikmarkt, so besitzen Solarzellen aus kristallinen Siliziumwafern mit einem Marktanteil von mehr als 80% eine absolut dominierende Stellung. Die Ursachen hierfür sind neben anderen insbesondere die bewährte, aus der Mikroelektronik bekannte Technologie und die Zuverlässigkeit der auf dieser Basis hergestellten Solarzellen. Aufgrund des Bestrebens hin zu kostengünstigeren Solarzellen wird wegen des relativ teuren Siliziumwafers jedoch trotz der erwähnten Vorteile nach Alternativen gesucht. Materialien wie Cadmiumtellurid und Kupferindiumdiselenid zeigen dabei ebenso wie kristallines Dünnschichtsilizium zwar bereits vielversprechende Ansätze, dennoch ist ihr Marktanteil bisher zu vernachlässigen und ihre zukünftige Bedeutung noch unklar.

Amorphes Silizium dagegen dominiert aufgrund seiner leichten Serienerschaltbarkeit bei Anwendungen mit geringem Strombedarf, z.B. elektronischen Geräten, scheint jedoch trotz intensiver Entwicklungsbemühungen über mehr als 20 Jahre im Bereich der Energieerzeugung kristallinem Silizium unterlegen zu sein.

Kristallines Silizium dürfte somit noch jahrelang das vorherrschende Solarzellenmaterial darstellen, wodurch die Notwendigkeit alternativer, kostengünstiger Zellkonzepte basierend auf Siliziumwafertechnologie deutlich wird.

Ein solches alternatives Konzept stellt die Metall-Isolator-Halbleiter-Inversionsschicht-solarzelle (MIS-IL, **M**etal **I**nsulator **S**emiconductor **I**nversion **L**ayer) dar, welche das Thema dieser Arbeit ist. Sie weist im Gegensatz zu den meisten anderen Solarzellen aus kristallinem Silizium keinen phosphordotierten eindiffundierten Emitter auf, sondern einen Inversionsschichtemitter, welcher durch feste Ladungen an der Siliziumoberfläche erzeugt wird. Die Kontaktierung erfolgt über einen MIS-Kontakt, welcher im Halbleiter aufgrund der Austrittsarbeitsdifferenz zwischen Kontaktmetall und Silizium ebenfalls Inversion erzeugt. MIS-IL-Solarzellen stellen somit ein vereinfachtes Zellkonzept dar, welches dennoch das Potential zu vergleichbar hohen Wirkungsgraden wie herkömmliche Siliziumsolarzellen hat.

## 1.2 Entwicklung von MIS-Inversionsschicht-solarzellen

Die Grundlage der elektrischen Energiewandlung aller Solarzellen beruht auf dem photovoltaischen Effekt, welcher zuerst 1839 von Becquerel beschrieben wurde. Er beobachtete eine beleuchtungsabhängige Spannung zwischen zwei in einen Elektrolyten eingetauchten Elektroden. Die erste Siliziumsolarzelle wurde 1941 vorgestellt [OHL 1941] und bereits

ab 1958 wurden Solarzellen zur Stromversorgung im Weltraum verwendet [WOLF 1976]. Die in dieser Arbeit vorgestellten MIS-IL Solarzellen zeichnen sich einerseits durch den MIS-Kontakt aus, welcher um 1970 von verschiedenen Arbeitsgruppen als Alternative zum herkömmlichen diffundierten pn-Übergang vorgeschlagen wurde [GREEN et al. 1974] [SHEWCHUN et al. 1972] [CHARLSON und LIEN 1975]. Das zweite Charakteristikum dieses Solarzellenkonzeptes stellt der influenzierte Inversionsschichtemitter dar, der durch feste positive Ladungen an der Grenzfläche zwischen Silizium und einer Isolatorschicht, z.B. thermisch gewachsenes Siliziumoxid, erzeugt wird [SALTER und THOMAS 1975]. Probleme aufgrund einer geringen Langzeitstabilität führten bei vielen Arbeitsgruppen zur Einstellung der Entwicklung von MIS-IL Solarzellen.

Erst durch Verwendung eines Inversionsschichtemitters, welcher aus einer dünnen ( $\sim 1.5$  nm) Siliziumoxidschicht und einer mittels Plasmaabscheidung aufgetragenen Siliziumnitridschicht besteht, sowie durch Einfügen von CsCl zwischen diese beiden Schichten zur Erhöhung der Dichte der festen Ladungen, gelang es, das Problem der Langzeitstabilität zu lösen [HEZEL und SCHOERNER 1981] [JAEGER und HEZEL 1985]. Die Weiterentwicklung dieses Zellkonzeptes führte bis zum Beginn der vorliegenden Arbeit zu Wirkungsgraden von bis zu 18,5% [METZ et al. 1997] für konventionelle MIS-IL Solarzellen sowie von über 19% für ART MIS-IL (**A**braded **R**idge **T**op) Zellen [MEYER et al. 1998]. Letztere zeichnen sich durch eine verbesserte Passivierung des Inversionsschichtemitters aus, welche durch eine Abscheidung der Siliziumnitridschicht vor Herstellung der MIS Kontakte und der damit möglichen höheren Abscheidetemperatur erreicht wird. Nachteilig bei dieser Technik ist, dass die Öffnungen für die MIS Kontakte nachträglich durch einen Polierprozess erzeugt werden müssen, was einerseits einen zusätzlichen Prozessschritt bedeutet und andererseits eine spezielle Oberflächenstruktur erfordert, welche mit gewissen optischen Einbußen verbunden ist.

In dieser Arbeit werden nun Modifikationen der konventionellen MIS-IL Solarzelle vorgestellt, welche zu einem stabilen Wirkungsgrad von bis zu 19.6% geführt haben, was gegenwärtig den weltweit höchsten berichteten Wirkungsgrad einer MIS kontaktierten Inversionsschicht solarzelle darstellt.



# 2 Grundlagen der Photovoltaik

*In diesem Kapitel werden die physikalischen Grundlagen von MIS-IL Siliziumsolarzellen vorgestellt. Dabei werden zunächst optische Aspekte wie Absorption betrachtet, anschließend elektrische Vorgänge im Silizium wie Ladungsträgergeneration und -rekombination erläutert. Während diese Eigenschaften für Siliziumsolarzellen allgemeingültig sind, müssen für den MIS-Kontakt eigenständige Betrachtungen erfolgen. Diese zeigen, dass die Theorie der pn-Diode auch für MIS-Dioden gültig ist, solange der Stromfluss durch den Tunnelisolator im Wesentlichen ein Minoritätsladungsträgerstrom ist [GREEN et al. 1974].*

## 2.1 Optische und elektrische Eigenschaften von Silizium

### 2.1.1 Absorption von Licht in Silizium

Die Eigenschaften eines Materials bezüglich Absorption und Reflektion elektromagnetischer Wellen können durch seinen komplexen Brechungsindex  $\hat{n}_c = \hat{n} - i\hat{k}$  beschrieben werden. Aus dem Extinktionskoeffizienten  $\hat{k}$  kann der Absorptionskoeffizient  $\alpha$  mit

$$\alpha = \frac{4\pi\hat{k}}{\lambda} \quad (2.1)$$

hergeleitet werden. Die Absorption kann damit durch das Lambert-Beersche Gesetz

$$\Phi(x, \lambda) = \Phi_0(\lambda)e^{-\alpha(\lambda)x} \quad (2.2)$$

beschrieben werden, wobei  $\Phi_0$  die in das Material eindringende Strahlungsleistung ist und  $x$  die Ausbreitungsstrecke im absorbierenden Stoff darstellt.

Der Absorptionskoeffizient  $\alpha(\lambda)$  hängt für Halbleiter entscheidend von der Bandstruktur ab. Da bei der Absorption eines Photons sowohl Energie als auch Impuls erhalten bleiben müssen, sind nur bestimmte Übergänge zwischen den Bändern im  $k$ -Raum möglich. Abb. 2.1 zeigt das Bänderdiagramm von kristallinem Silizium mit zwei möglichen Übergängen. Beim indirekten Übergang ändert das Elektron sowohl seine Energie als auch seinen Impuls. Da das absorbierte Photon jedoch nur einen sehr kleinen Impuls besitzt, muss die Impulsdifferenz von einem dritten Teilchen stammen, einem Phonon. Man spricht daher bei der indirekten Absorption von einem Drei-Teilchen-Prozess. Dieser ist erheblich unwahrscheinlicher als der Zwei-Teilchen-Prozess der direkten Absorption, bei welchem nur Energie, jedoch praktisch kein Impuls übertragen wird. Daher unterscheidet man zwischen direkten Halbleitern (z.B. GaAs), bei welchen Valenzbandmaximum und Leitungsbandminimum die gleiche Lage im  $k$ -Raum besitzen, und indirekten Halbleitern wie Silizium, wo die Bandextrema unterschiedlichen Wellenzahlvektoren zuzuordnen sind.

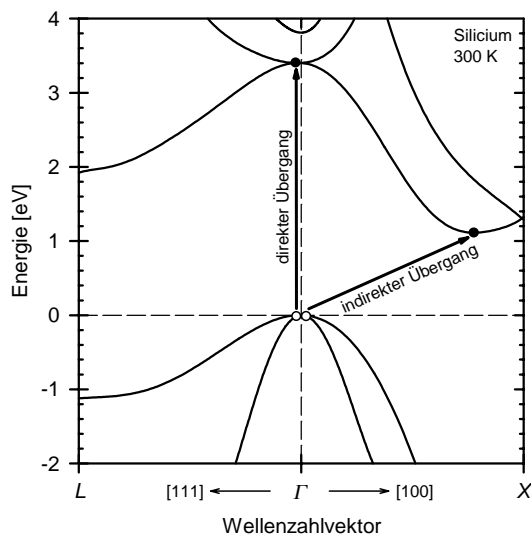


Abbildung 2.1: Bänderdiagramm von kristallinem Silizium. Die eingezeichneten Übergänge liegen energetisch an der indirekten bzw. an der direkten Absorptionskante. (aus [CHELIKOWSKY und COHEN 1976])

Hieraus resultiert auch die optimale Absorberdicke für verschiedene Solarzellenmaterialien. Für den direkten Halbleiter GaAs beispielsweise beträgt diese Dicke nur wenige  $\mu\text{m}$ , für Silizium dagegen mehrere 100  $\mu\text{m}$ .

Betrachtet man den Absorptionskoeffizienten  $\alpha(\lambda)$  von Silizium, so erkennt man jeweils anhand einer starken Abnahme der Absorption (Abb. 2.2) die energetische Lage der direkten Bandlücke bei etwa 375 nm und die der indirekten Bandlücke bei ca. 1100 nm. Unterhalb der Grenze für Ein-Phononen-Prozesse bei etwa 1180 nm sind weitere Phononen notwendig, um die Energiedifferenz der Bandlücke zu überschreiten. Da diese Prozesse aufgrund der notwendigen vier und mehr Teilchen entsprechend unwahrscheinlich sind, nimmt der Absorptionskoeffizient in diesem Wellenlängenbereich sehr stark ab.

Eine Möglichkeit, die optimale Absorberschichtdicke zu verringern und dennoch auch langwellige Photonen im Bereich der Bandlücke auszunutzen, besteht in der Anwendung von „light trapping“. In der einfachsten Form verwendet man einen Rückseitenreflektor, wodurch das Licht die Zelle zweimal durchlaufen kann und die effektive Absorberschichtdicke sich somit verdoppelt. Durch eine geeignete Oberflächenstruktur kann das Licht auch gebrochen werden und diagonal durch die Zelle laufen, so dass es zu mehrfacher Totalreflektion an den Zelloberflächen kommt. Auf diese Weise sind effektive Absorberschichtdicken vom bis zu 50-fachen der tatsächlichen Dicke möglich, wodurch die Empfindlichkeit von Solarzellen für Photonen mit Energien im Bereich der Bandlücke erheblich gesteigert werden kann.

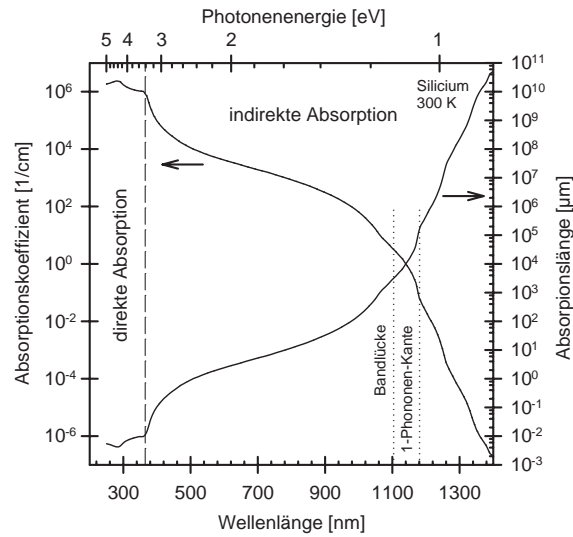


Abbildung 2.2: Verlauf des Absorptionskoeffizienten von kristallinem Silizium. Die Lage der direkten bzw. indirekten Absorptionskante ist durch Abknicken der Kurve deutlich zu erkennen. [KEEVERS und GREEN 1995]

### 2.1.2 Ladungsträgergenerationsprozesse

Das grundlegende Funktionsprinzip von Solarzellen ist die Erzeugung freier Ladungsträgerpaare durch Umwandlung der Energie absorbierten Photonen. Die drei dabei möglichen Prozesse sind in Abb. 2.3 dargestellt, wobei für reale Solarzellen unter Sonneneinstrahlung praktisch nur Interbandübergänge (Prozess Nr. 2) von Bedeutung sind. Nicht berücksichtigt sind in dieser Darstellung die Energien eventuell am Prozess beteiligter Phononen.

Unter der idealisierten Annahme, dass jedes absorbierte Photon genau ein Elektronen-Loch-Paar erzeugt, gilt für die Zahl der pro Zeit und Fläche generierten Ladungsträger

$$G(x, \lambda) = -\frac{d\Phi(\lambda)}{dx} = \alpha(\lambda)\Phi_0(\lambda)(1 - R(\lambda))e^{-\alpha(\lambda)x}, \quad (2.3)$$

wobei  $\Phi_0(\lambda)$  der einfallende Strahlungsfluss für Licht der Wellenlänge  $\lambda$  ist und  $R(\lambda)$  die Reflektion der Oberfläche. Mit Gl. 2.2 und durch Integration über die betrachteten Wellenlängen ergibt sich für die Ladungsträgergenerationsrate

$$G(x) = \int_0^\infty \alpha(\lambda)\Phi_0(\lambda)(1 - R(\lambda))e^{-\alpha(\lambda)x}d\lambda. \quad (2.4)$$

Neben der Generation durch Interbandübergänge können gemäß Abb. 2.3 auch Ladungsträgerpaare durch Anregung über Störstellen sowie durch Augergeneration erzeugt werden.

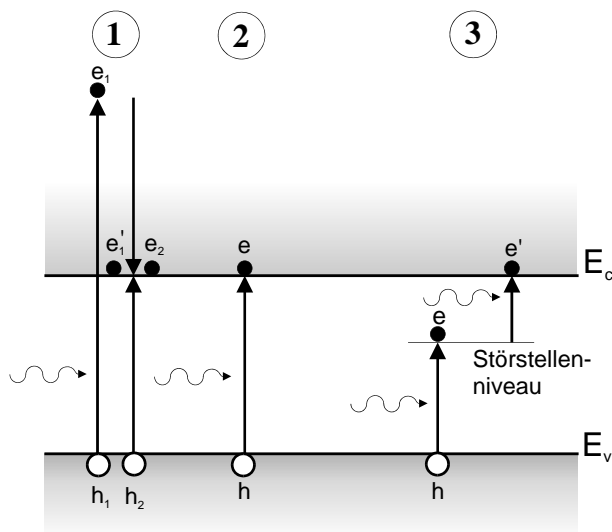


Abbildung 2.3: Mögliche Generationsprozesse in einem Halbleiter: 1) Interbandübergang mit anschließender Auger-Generation für  $h\nu > 2E_G$  2) Interbandübergang mit  $h\nu > E_G$  3) Anregung über Störstellenniveau mit  $h\nu < E_G$ . [KOLODINSKI 1993]

### Augergeneration

Die Ausnutzung der kinetischen Energie von Ladungsträgern zur Erzeugung von Elektronen-Loch-Paaren ist beispielsweise von Avalanche-Photodioden [SZE 1981] gut bekannt, wo eine Beschleunigung im elektrischen Feld Quelle dieser Energie ist. Derartige Generationsprozesse bezeichnet man als Stoßionisation. Es ist jedoch auch möglich, dass die hierfür notwendige Energie von einem kurzwelligem Photon mit  $h\nu > 2E_G$  durch Absorption bei einem Interbandübergang auf ein Elektron übertragen wurde. In diesem Fall ist ein derartiges Photon also in der Lage, zwei Elektronen-Loch-Paare zu erzeugen. Die Wahrscheinlichkeit für ein solches heißes Elektron, nicht zu thermalisieren, sondern durch Stoßionisation ein weiteres Ladungsträgerpaar zu erzeugen, ist stark abhängig vom Verlauf der Bänder des absorbierenden Halbleiters [KOLODINSKI 1993], da auch für diesen so genannten Intrabandübergang Energie- und Impulserhaltung gelten. In Silizium ist Augergeneration nur für Photonenenergien größer der direkten Bandlücke (375 nm) von Bedeutung. Für Wellenlängen unterhalb von 300 nm werden dabei in der genannten Arbeit interne Quantenausbeuten von fast 1,4 erreicht, d.h. jedes im Halbleiter absorbierte Photon der entsprechenden Wellenlänge erzeugt im Schnitt 1,4 Elektronen-Loch-Paare. Für terrestrische Anwendungen ist diese hohe Quantenausbeute in Siliziumsolarzellen jedoch unbedeutend, da die Intensität des Sonnenlichts auf der Erde unterhalb von 350 nm nur sehr gering ist.

Ladungsträgergeneration mittels Stoßionisation stellt somit prinzipiell eine Möglichkeit dar, den Kurzschlussstrom einer Solarzelle zu erhöhen. Für üblicherweise in der Photo-

voltaik verwendete Halbleitermaterialien spielt sie jedoch im Bereich des Sonnenspektrums keine Rolle.

### Anregung über Störstellen

Eine weitere Möglichkeit der Ladungsträgergeneration stellt die Anregung über Störstellen dar. Dabei wird ein Ladungsträger durch ein Photon mit einer Energie kleiner als der Bandlückenenergie  $E_G$  zunächst in einen Störstellenzustand innerhalb der Bandlücke angeregt und durch ein weiteres derartiges Photon schließlich ein freies Elektronen-Loch-Paar erzeugt. Durch theoretische Überlegungen [BEAUCARNE et al. 2002] kann gezeigt werden, dass bei geeignetem 'light trapping' Solarzellen mit derartigen Störstellen aufgrund der Ausnutzung der Energie langwelliger Photonen eine Wirkungsgradsteigerung aufweisen. Da die notwendigen tiefen Störstellen auch sehr wirksame Rekombinationszentren darstellen, ist es bisher allerdings nicht gelungen, diese Wirkungsgradsteigerung experimentell nachzuweisen.

### 2.1.3 Ladungsträgerrekombination

Der Umkehrprozess zur Ladungsträgergeneration wird als Rekombination bezeichnet. Normalerweise befinden sich in einem Halbleiter diese beiden Prozesse im Gleichgewicht. Die Anregung von Ladungsträgerpaaren durch Licht stellt jedoch eine Störung des thermischen Gleichgewichts dar.

Definiert man  $\Delta n$  und  $\Delta p$  als Überschussladungsträgerdichte sowie  $n_0$  und  $p_0$  als Gleichgewichtsladungsträgerkonzentration, dann ergibt sich für die tatsächlichen Ladungsträgerkonzentrationen  $n = n_0 + \Delta n$  bzw.  $p = p_0 + \Delta p$ . Betrachtet man nun nach Abschalten der Überschussladungsträgergeneration die Lebensdauer der Minoritätsladungsträger, so ergibt sich

$$\tau_n = \frac{\Delta n}{U} \quad \text{für } p\text{-Si} \quad (2.5)$$

bzw.

$$\tau_p = \frac{\Delta p}{U} \quad \text{für } n\text{-Si}, \quad (2.6)$$

wobei  $U$  die Netto-Rekombinationsrate ist. In Abb. 2.4 sind die drei möglichen Rekombinationsprozesse dargestellt. Ein Vergleich mit Abb. 2.3 verdeutlicht dabei die Analogie zu den entsprechenden Generationsprozessen. Da die verschiedenen Rekombinationsprozesse parallel und unabhängig voneinander ablaufen, ergibt sich für die Gesamtlebensdauer  $\tau$

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_A} + \frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{SRH}}. \quad (2.7)$$

### Strahlende Rekombination

Strahlende Rekombination bezeichnet die Rekombination eines Elektronen-Loch-Paares unter Aussendung eines Photons. Ebenso wie beim entsprechenden Generationsvorgang,

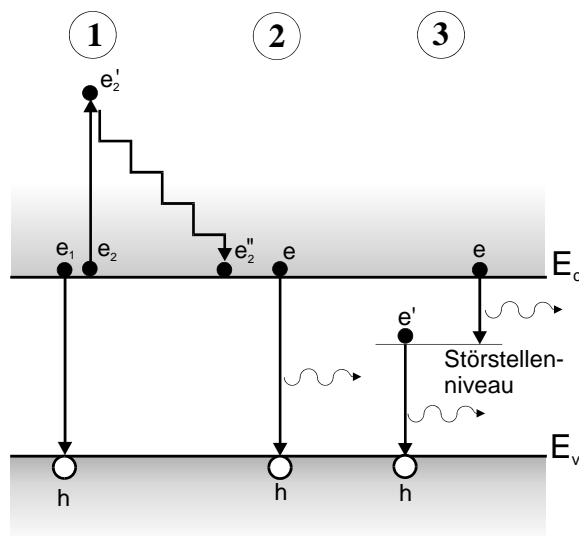


Abbildung 2.4: Rekombinationsprozesse in einem Halbleiter: 1) Auger-Rekombination 2) Strahlende Rekombination 3) Rekombination über Störstellen (Shockley-Read-Hall-Rekombination)

der Lichtabsorption, muss dabei zwischen direktem und indirektem Prozess unterschieden werden. Beim direkten Prozess wird die gesamte Energie des Ladungsträgerpaares durch das Photon abgestrahlt, ein Phonon ist nicht notwendig. Bei direkten Halbleitern ist dieser Prozess von erheblicher Bedeutung und wird beispielsweise in Leuchtdioden ausgenutzt. Dagegen ist bei indirekter strahlender Rekombination aus Gründen der Impulserhaltung zusätzlich ein Phonon notwendig, wodurch die Wahrscheinlichkeit dieses Rekombinationspfades erheblich verringert wird. Die Trägerlebensdauer kann für diesen Prozess beschrieben werden mit

$$\frac{1}{\tau_{rad}} = B(n_0 + p_0 + \Delta n). \quad (2.8)$$

$B$  bezeichnet dabei den temperaturabhängigen Koeffizienten der strahlenden Rekombination. Für den indirekten Halbleiter Silizium ist bei 300 K  $B \approx 1 \times 10^{-14} \text{ cm}^3/\text{s}$ .

Berechnet man die Lebensdauer  $\tau_{rad}$  gemäß Gl. 2.8, so ergeben sich Werte von über 10 ms. Ein Vergleich mit Messwerten von 1-2 ms für qualitativ hochwertiges „float-zone“ (FZ) Silizium zeigt, dass dieser Rekombinationsmechanismus nur eine untergeordnete Bedeutung für den indirekten Halbleiter Silizium besitzt und von den beiden übrigen Rekombinationsprozessen überlagert wird.

### Auger-Rekombination

Auger-Rekombination bezeichnet die Rekombination eines Ladungsträgerpaares unter Abgabe der Energie an einen weiteren freien Ladungsträger, d.h. ein Elektron im Lei-

tungsband oder ein Loch im Valenzband. Die zugehörige Lebensdauer ist

$$\frac{1}{\tau_A} = C_p np + C_n n^2 \text{ für } n\text{-Silizium} \quad (2.9)$$

bzw.

$$\frac{1}{\tau_A} = C_n np + C_p p^2 \text{ für } p\text{-Silizium.} \quad (2.10)$$

Für die beiden Konstanten  $C_p$  und  $C_n$  werden in der Literatur [DZIEWIOR 1977] Werte von  $C_n = 2,8 \times 10^{-31} \text{ cm}^6/\text{s}$  und  $C_p = 9,9 \times 10^{-32} \text{ cm}^6/\text{s}$  angegeben.

Eine genauere Betrachtung der Auger-Rekombination zeigt, dass auch die Wechselwirkung zwischen den am Rekombinationsprozess beteiligten Ladungsträgern in die Betrachtungen einbezogen werden muss. Die Theorie der Coulomb-verstärkten Auger-Rekombination [HANGLEITER und HÄCKER 1990] berücksichtigt eine erhöhte Elektrodendichte in der Umgebung eines Lochs und eine verringerte in der Nähe eines Elektrons. Dieser Einfluss kann durch Verstärkungsfaktoren, welche injektions- und temperaturabhängig sind, beschrieben werden. Empirisch lässt sich die Coulomb-verstärkte Auger-Rekombination für Dotierungen  $N_{dop} < 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  berechnen [ALTERMATT et al. 1997] mit

$$\tau_{CA} = 2,374 \cdot 10^{24} \text{ cm}^3 \text{ s} \times N_{dop}^{-1,67} \text{ für } p\text{-Silizium} \quad (2.11)$$

und

$$\tau_{CA} = 5,258 \cdot 10^{23} \text{ cm}^3 \text{ s} \times N_{dop}^{-1,67} \text{ für } n\text{-Silizium.} \quad (2.12)$$

Auger-Rekombination ist aufgrund der quadratischen Abhängigkeit von der Majoritätsladungsträgerdichte für höhere Dotierungen von erheblicher Bedeutung. In Silizium ist sie je nach Materialqualität ab einer Dotierung von  $N_{dop} > 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  der dominierende Rekombinationsmechanismus. Da diffundierte Solarzellenemitter eine Dotierung von bis zu  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  aufweisen, wirkt sich Auger-Rekombination insbesondere in diesem Bereich auch auf den Wirkungsgrad von Solarzellen aus, was bei der Wahl der Emitterdotierung berücksichtigt werden muss.

### Rekombination über Störstellen

Der dritte Rekombinationsprozess ist die Rekombination über Störstellen (engl. „traps“). Sie wurde erstmalig von [SHOCKLEY und READ 1952] und [HALL 1952] beschrieben und wird daher häufig auch SRH-Rekombination genannt. Sie ist im Gegensatz zu den beiden anderen Rekombinationsprozessen kein intrinsischer und somit prinzipiell unvermeidbarer Vorgang, sondern sehr stark von der Qualität des Halbleitermaterials abhängig. Für die meisten kommerziellen Siliziumsolarzellen stellt sie einen wesentlichen limitierenden Faktor in Hinblick auf den Wirkungsgrad dar.

Störstellen sind Zustände innerhalb der Bandlücke eines Halbleiters, welche durch Verunreinigungen und Gitterdefekte sowie durch Dotieratome verursacht werden. Eine Störstelle kann über vier mögliche Prozesse mit Ladungsträgern wechselwirken, einerseits

der Einfang von Elektronen bzw. Löchern sowie andererseits die Emission der beiden Ladungsträgerarten. Betrachtet man die Rekombination über eine diskrete Störstelle mit der Energie  $E_t$ , so ergibt sich für die Nettorekombinationsrate

$$U_{SRH} = \frac{\sigma_p \sigma_n v_{th} (pn - n_i^2) N_t}{\sigma_n (n + n_1) + \sigma_p (p + p_1)}. \quad (2.13)$$

Dabei sind  $\sigma_n$  und  $\sigma_p$  die charakteristischen Einfangquerschnitte für Elektronen und Löcher,  $v_{th}$  ist die thermische Geschwindigkeit der Ladungsträger,  $N_t$  die Störstellendichte und  $n_i$  die intrinsische Ladungsträgerdichte. Für  $n_1$  und  $p_1$  gilt

$$n_1 := N_C e^{\frac{E_t - E_C}{kT}} \quad (2.14)$$

bzw.

$$p_1 := N_V e^{\frac{E_V - E_t}{kT}}. \quad (2.15)$$

$N_V$  und  $N_C$  sind die effektiven Zustandsdichten im Valenz- bzw. Leitungsband. Betrachtet man die zugehörige Lebensdauer  $\tau_{SRH}$ , so ergibt sich unter Anwendung von Definition 2.5

$$\tau_{SRH} = \frac{\tau_{p0}(n_0 + n_1 + \Delta n) + \tau_{n0}(p_0 + p_1 + \Delta n)}{n_0 + p_0 + \Delta n}. \quad (2.16)$$

$\tau_{p0} = (\sigma_p v_{th} N_t)^{-1}$  und  $\tau_{n0} = (\sigma_n v_{th} N_t)^{-1}$  sind die Einfangzeiten der Störstelle für Elektronen und Löcher. Unter Annahme einer tiefen Störstelle in Bereich der Mitte der Bandlücke und unter Niedriginjektionsbedingungen ist  $n_1 + \Delta n \ll n_0$ . Somit folgt  $\tau_{SRH} = \tau_{n0}$  für  $p$ -Si und  $\tau_{SRH} = \tau_{p0}$  für  $n$ -Si. Da  $\tau_{SRH}$  hierbei nur vom Einfang der Ladungsträgerminoritäten bestimmt wird, spricht man auch von der Minoritätsladungsträgerlebensdauer.

Die Bedeutung der einzelnen Rekombinationsprozesse in kristallinem Silizium wird in Abb. 2.5 veranschaulicht. Die Anteile von strahlender und Auger-Rekombination sind dabei charakteristische Eigenschaften von Silizium, während die Shockley-Read-Hall-Rekombination sehr stark von der Kristallqualität und dem Anteil an Fremdatomen abhängt. Der hier angegebene Wert von  $\tau_{SRH} = 1$  ms entspricht in etwa dem Wert für hochreines FZ-Silizium, wogegen industriell verwendetes Material wie multikristallines (mc) oder Czochralski (Cz) Silizium teilweise Lebensdauern  $< 20 \mu\text{s}$  aufweist.

### Rekombination an Grenzflächen

Grenzflächen, insbesondere Oberflächen, stellen eine massive Störung des Kristallgitters dar und sind daher häufig mit einer hohen Störstellendichte verbunden. Diese Störstellen werden im Wesentlichen durch freie Bindungen („dangling bonds“) verursacht, außerdem führen Gitterfehlpassung und Schwankungen der Bindungswinkel oberflächennaher Atome zu Zuständen innerhalb der Bandlücke. Unter der vereinfachenden Annahme einer Störstelle diskreter Energie und der Feldfreiheit in Grenzflächennähe kann in Analogie zur Volumenrekombination die Nettorekombinationsrate  $U_s$  einer Grenzfläche in



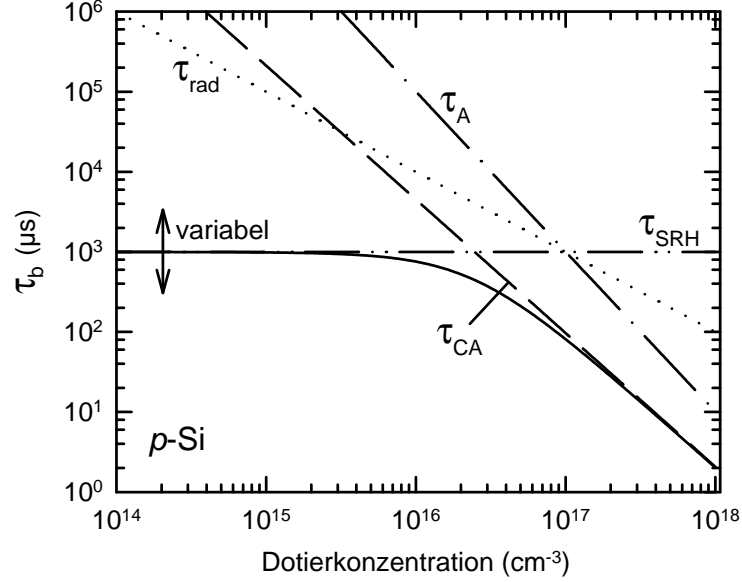


Abbildung 2.5: Berechnete Volumenlebensdauer  $\tau_b$  sowie die einzelnen Anteile  $\tau_{rad}$ ,  $\tau_A$  und  $\tau_{SRH}$ .  $\tau_{CA}$  bezeichnet die Auger-Lebensdauer Coulomb-korrelierter Ladungsträger. [SCHMIDT 1998]

Abhängigkeit von der Konzentration der Grenzflächenzustände  $N_{it}$  beschrieben werden mit

$$U_s = \frac{N_{it} v_{th} (n_s p_s - n_i^2)}{\sigma_p^{-1} (n_s + n_1) + \sigma_n^{-1} (p_s + p_1)}. \quad (2.17)$$

Hierbei sind  $n_s$  und  $p_s$  die flächenbezogenen Elektronen- bzw. Löcherdichten, für  $n_1$  und  $p_1$  gelten weiterhin Gl. 2.14 bzw. Gl. 2.15. Definiert man eine Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit

$$S(\Delta n_s, n_0, p_0) := \frac{U_s(\Delta n, n_0, p_0)}{\Delta n_s}, \quad (2.18)$$

so ergibt sich mit den Grenzflächenrekombinationsparametern  $S_{n0} := \sigma_n v_{th} N_{it}$  und  $S_{p0} := \sigma_p v_{th} N_{it}$ :

$$S(\Delta n_s, n_0, p_0) = \frac{n_0 + p_0 + \Delta n_s}{\frac{n_0 + n_1 + \Delta n_s}{S_{p0}} + \frac{p_0 + p_1 + \Delta n_s}{S_{n0}}}. \quad (2.19)$$

Bei vielen Solarzellen, insbesondere den in dieser Arbeit behandelten Inversionsschichtso-larzellen, ist die Annahme der Feldfreiheit in Oberflächennähe nicht erfüllt. Daher hat es sich als günstig erwiesen, eine effektive Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit  $S_{eff}$  zu definieren mit

$$S_{eff} := \frac{U_s}{\Delta n|_{x=w}}. \quad (2.20)$$

$\Delta n|_{x=w}$  ist dabei die Überschussladungsträgerdichte an der Grenze der durch die Bandverbiegung hervorgerufenen Raumladungszone der Tiefe  $w$ . Der Einfluss der Bandverbiegung auf  $S_{eff}$  wird unter anderem bei der Passivierung des Inversionsschichtemitters ausgenutzt. Durch feste positive Ladungen im Siliziumnitrid wird eine Inversion im darunter liegenden  $p$ -Silizium erzeugt, wodurch  $S_{eff}$  gegenüber  $S_0$  deutlich verringert wird. Diesen Effekt bezeichnet man als Feldeffektpassivierung.

## 2.2 Analytisches MIS-Dioden-Modell

### 2.2.1 Allgemeine Basisgleichungen

Die Strom-Spannungs-Charakteristik einer Diode wird allgemein durch die Shockley-Gleichungen beschrieben, welche im Folgenden für den stationären Fall vorgestellt werden.

Die Poisson-Gleichung stellt eine Beziehung her zwischen der Divergenz des elektrischen Feldes  $\vec{E}$  und der lokalen Ladungsdichte  $\rho$ . Dabei setzt sich  $\rho$  aus den Ladungsdichten  $qn$  und  $qp$  von Elektronen und Löchern im Leitungs- bzw. Valenzband sowie den Donator- bzw. Akzeptordichten  $qN_D^+$  und  $qN_A^-$  zusammen. Es gilt

$$\vec{\nabla}(\epsilon_r \epsilon_0 \vec{E}) = q(p - n + N_D^+ - N_A^-), \quad (2.21)$$

wobei  $\epsilon_r \epsilon_0$  die Dielektrizitätskonstante des Halbleiters darstellt.

Die Stromdichtegleichungen für Elektronen und Löcher lauten

$$\vec{J}_n = q(\mu_n n \vec{E} - D_n \vec{\nabla} n) \quad (2.22)$$

bzw.

$$\vec{J}_p = q(\mu_p p \vec{E} - D_p \vec{\nabla} p). \quad (2.23)$$

Sie setzen sich jeweils aus zwei Teilen zusammen, dem durch das elektrische Feld verursachten Driftstrom mit den zugehörigen Mobilitäten  $\mu_n$  und  $\mu_p$  sowie dem durch den Dichtegradienten hervorgerufenen Diffusionsstrom mit den Diffusionskonstanten  $D_n$  und  $D_p$ .

Die zeitunabhängigen Kontinuitätsgleichungen beschreiben die Divergenz der Elektronen- und Löcherströme, welche gerade der Differenz aus Ladungsträgergeneration  $G$  und Rekombination  $U$  entsprechen. Es gilt

$$\vec{\nabla} \vec{J}_n = -q(U - G) \quad (2.24)$$

und

$$\vec{\nabla} \vec{J}_p = q(U - G). \quad (2.25)$$

Diese Gleichungen stellen ein System von gekoppelten Differenzialgleichungen dar, welches nicht analytisch geschlossen lösbar ist. Mit numerischen Methoden können jedoch Lösungen angegeben werden, wobei die Genauigkeit letztlich nur durch die Rechenzeit begrenzt ist. Im Bereich der Photovoltaik beispielsweise ist das Programm

PC1D [BASORE 1990] weit verbreitet, welches die Betrachtung von  $pn$ -Solarzellen sowie der im nächsten Abschnitt vorgestellten min-MIS-Dioden und daraus abgeleiteter MIS-Solarzellen im eindimensionalen Fall erlaubt. Eine mehrdimensionale Simulation ist mit dem Programm DESSIS [ISE 1994] möglich, welches in einer weiterentwickelten Version auch Berechnungen für den allgemeinen Fall von MIS-Dioden ermöglicht [KUHLMANN et al. 2000].

Die bekannteste analytische Lösung der Shockley-Gleichungen für den unbeleuchteten  $pn$ -Übergang stellt die ideale Diodengleichung dar [SHOCKLEY 1949]. Unter vereinfachenden Annahmen ergibt sich

$$J(V) = J_0(e^{V/V_{th}} - 1), \quad (2.26)$$

wobei  $V_{th} = kT/q$  mit der Boltzmannkonstante  $k$  und der Temperatur  $T$  die thermische Spannung ist. Der Sättigungssperrstrom  $J_0$  ist gegeben durch

$$J_0 = \frac{qD_n n_i^2}{L_n N_A^-} + \frac{qD_p n_i^2}{L_p N_D^+}. \quad (2.27)$$

Dabei sind  $L_n$  und  $L_p$  die Diffusionslängen von Elektronen bzw. Löchern.

Da Eigenschaften wie Tunneloxid und Rekombination in der Raumladungszone in diesem Modell nicht berücksichtigt werden, ist für MIS-Dioden eine tiefergehende Betrachtung notwendig.

## 2.2.2 Analytisches Modell einer MIS-Diode

Eine Beschreibung von Silizium-Solarzellen mit MIS-Kontaktierung findet sich bereits bei [GREEN et al. 1974]. Das darin vorgestellte Modell des MIS-Kontaktes berücksichtigt sowohl die Grenzflächenzustände als auch die Tunnelströme durch die Oxidschicht. Allerdings bleiben Tunnelströme vom Metall in den Halbleiter unberücksichtigt. Außerdem wird der Einfluss der Grenzflächenzustände auf das Oxidpotential und somit auf die Bandverbiegung  $\Psi_s$  vernachlässigt. [OLSEN 1977] berücksichtigt Tunnelströme in beide Richtungen, doch setzt er die Verarmung des Halbleiters unterhalb des Kontaktes voraus. Sein Modell ist daher auf die hier untersuchten Kontaktsysteme nicht anwendbar, da sich bereits beim herkömmlichen Al/SiO<sub>x</sub>/p-Si-Kontakt das Silizium in Inversion befindet. [NG und CARD 1980] gehen von Inversion aus, vernachlässigen jedoch den Einfluss der Oberflächenzustände auf die Bandverbiegung.

In dieser Arbeit wird ein Modell verwendet, welches zuerst von [DOGHISH und HO 1992] vorgestellt wurde. Es berücksichtigt sowohl Oberflächenzustände, Oxidschichtdicke, Dotierung, feste Oxidladungen und unterschiedliche Metallaustrittsarbeiten als auch die Möglichkeit verschiedener Ladungsträgerdichten, von Akkumulation bis starker Inversion, im oberflächennahen Halbleiter. Eine Einschränkung des Modells ist durch die Annahme gegeben, dass für die Oberflächenzustände nur eine mittlere Energie angenommen wird. Es zeigt sich jedoch, dass die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen anhand des Modells hervorragend erklärt werden können.

### Potentiale und Ladungen

In Abb. 2.6 ist das Bänderdiagramm eines MIS-Kontaktes auf p-dotiertem Material dargestellt. Die angelegte Spannung ist  $V$ , die Aufspaltung der Quasiferminiveaus im Halbleiter  $\phi_s$ . Der Spannungsabfall über das Tunneloxid wird durch  $\Delta$  angegeben. Die Austrittsarbeit des Metalls ist  $\phi_m$ , die Elektronenaffinität des Halbleiters  $\chi_s$  und die Bandverbiegung  $\psi_s$ .  $q \cdot \phi_0$  bezeichnet die Energiedifferenz zwischen Valenzbandkante und neutralem Oberflächenzustand.  $E_f$ ,  $E_{fp}$  und  $E_{fn}$  geben die Energie des Fermi-niveaus bzw. der Quasiferminiveaus an.

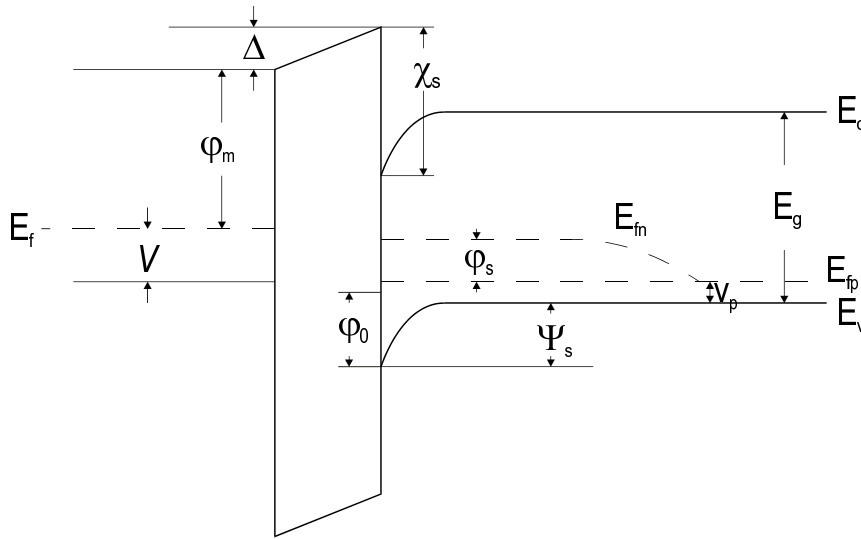


Abbildung 2.6: Bänderdiagramm eines MIS-Kontaktes auf  $p$ -dotiertem Halbleiter

Der Spannungsabfall  $\Delta$  berechnet sich mit

$$\Delta = \frac{E_g}{q} + \chi_s - \phi_m - v_p - \psi_s - V. \quad (2.28)$$

Weiterhin gilt nach dem Gesetz von Gauss

$$\Delta = \frac{d_i}{\epsilon_i} (Q_{sc} + Q_{ss} + Q_f), \quad (2.29)$$

wobei  $d_i$  und  $\epsilon_i$  Dicke und Permeabilitätszahl des Tunnelisolators sind. Die Ladungsverteilung des MIS-Kontaktes ist in Abb. 2.7 dargestellt. Dabei bezeichnet  $Q_{scr}$  die Ladung in der Raumladungszone des Halbleiters,  $Q_{ss}$  die Grenzflächenladung und  $Q_f$  die in der Regel positive fixe Oxidladung.  $Q_m$  ist die Spiegelladung im Metall.

Die Grenzflächenladung lässt sich mit

$$Q_{ss} = qD_{it}(E_{fn} - E_{ss}) = -q^2D_{it}(\psi_s + v_p + \phi_s - \phi_0) \quad (2.30)$$

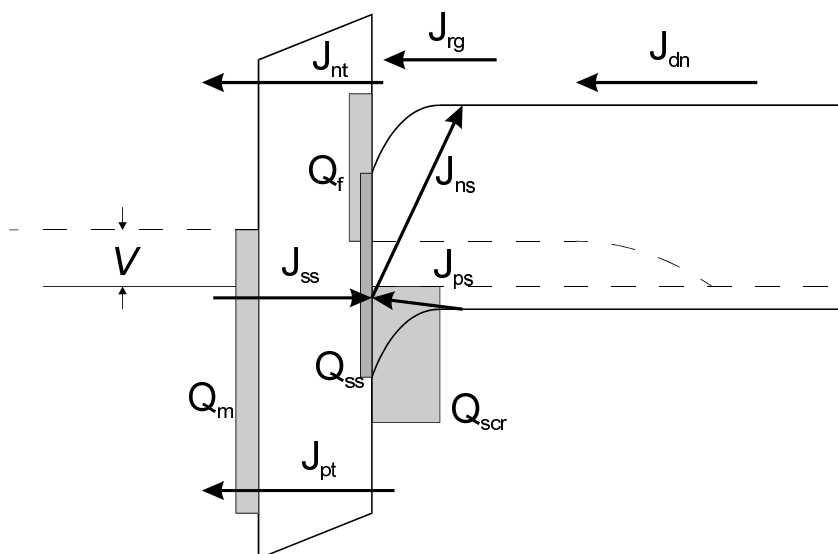


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der Ladungsverteilung und der Stromverläufe eines MIS-Kontaktes

berechnen. Dabei wird vereinfachend an der Grenzfläche eine homogene Ladungsverteilung über die Bandlücke angenommen. Dies ist in der Regel nicht der Fall, bei hohen Grenzflächenzustandsdichten ist es sogar möglich, dass „Fermi-Level-Pinning“ auftritt. Dabei wird die Bandverbiegung  $\psi_s$  durch die Grenzflächenzustände  $D_{it}$  begrenzt, da jede kleine Zunahme von  $\psi_s$  eine sehr starke Erhöhung der Grenzflächenladung  $Q_{ss}$  bewirkt, welche aufgrund der elektrostatischen Abstoßung der Bandverbiegung entgegenwirkt. Für die Raumladungszonenladung  $Q_{scr}$  gilt

$$Q_{sc} = \mp \sqrt{2kT\epsilon_s N_A} \left[ \beta\psi_s + e^{-\beta\psi_s} - 1 + \frac{n_i^2}{N_A^2} (e^{\beta\phi_s} [e^{\beta\psi_s} - 1] - \beta\psi_s) \right]^{1/2}. \quad (2.31)$$

$D_{it}$  ist dabei die Grenzflächenzustandsdichte,  $E_{ss}$  die Energie des Oberflächenzustandes, bis zu welchem bei neutraler Oberfläche alle Zustände besetzt sind,  $q$  die Elementarladung,  $k$  die Boltzmannkonstante,  $T$  die Temperatur,  $\epsilon_s$  die Permeabilitätszahl des Halbleiters,  $N_A$  die Akzeptordichte,  $n_i$  die intrinsische Ladungsträgerdichte und  $\beta = q/kT$ .

### Ströme

Bei Anlegen einer Spannung an einen MIS-Kontakt liegt eine Störung des thermischen Gleichgewichts vor, welche sich in der Aufspaltung der Quasiferminiveaus  $q\phi_s$  im Halbleiter manifestiert und einen aus verschiedenen Komponenten zusammengesetzten Stromfluss durch den MIS-Kontakt erzeugt. Die einzelnen Stromkomponenten sind in Abb. 2.7 dargestellt. Der Gesamtstrom  $J_t$  über das Tunneloxid ergibt sich aus den Tunnelströmen

$J_{pt}$  und  $J_{nt}$  der Löcher und Elektronen sowie dem Grenzflächenrekombinationsstrom  $J_{ss}$ . Es gilt

$$J_t = J_{pt} + J_{nt} - J_{ss}. \quad (2.32)$$

Die Aufspaltung  $q\phi_s$  kann mittels der Stromkomponenten der Minoritätsladungsträger ermittelt werden. Dabei ist

$$J_{rg} + J_{Dn} + J_{ns} = J_{nt}. \quad (2.33)$$

Weiterhin gilt

$$J_{ss} = J_{ns} - J_{ps}. \quad (2.34)$$

Durch Einsetzen von 2.33 und 2.34 in 2.32 ergibt sich schließlich

$$J_t = J_{ps} + J_{pt} + J_{Dn} + J_{rg}. \quad (2.35)$$

Da in diesem Kapitel nur im Dunkeln gemessene Kennlinien untersucht werden, kann der photonengenerierte Stromanteil  $J_L$  vernachlässigt werden.

Die Tunnelströme  $J_{nt}$  und  $J_{pt}$  sind gegeben durch [CARD und RHODERICK 1971a] [CARD und RHODERICK 1971b]

$$J_{nt} = A_n^* T^2 e^{-2\kappa_n d_i} e^{-(E_g/kT)} e^{\beta(\psi_s + v_p)} [e^{\beta V} - e^{\beta \phi_s}] \quad (2.36)$$

und

$$J_{pt} = A_p^* T^2 e^{-2\kappa_p d_i} e^{-\beta(\psi_s + v_p)} [1 - e^{-\beta V}], \quad (2.37)$$

wobei  $A_n^* = 112 \text{ A/cm}^2 \cdot \text{K}^2$  und  $A_p^* = 32 \text{ A/cm}^2 \cdot \text{K}^2$  die effektiven Richardsonkonstanten für Elektronen bzw. Löcher sind. Die Wellenvektoren  $\kappa_p$  bzw.  $\kappa_n$  sind

$$\kappa_p = \sqrt{\frac{2m_h^* q \chi_p}{\hbar^2}} \quad (2.38)$$

bzw.

$$\kappa_n = \sqrt{\frac{2m_e^* q \chi_n}{\hbar^2}} \quad (2.39)$$

mit den effektiven Massen  $m_h^*$  und  $m_e^*$ . Für die effektiven Tunnelpotentiale  $\chi_n$  bzw.  $\chi_p$  gelten bei dünnen Tunneloxiden ( $d_i < 2 \text{ nm}$ ) in der Regel nicht die Werte dicker Oxide [SZE 1981], [CARD 1977]. In dieser Arbeit werden daher die Werte von [O'NEILL 1986] und [DOGHISH und HO 1992] verwendet, wobei  $\chi_p = \chi_n = \chi = 0.7 \text{ eV}$  ist.

Lokalisierte Oberflächenzustände innerhalb der Bandlücke sind die Ursache der Stromkomponenten  $J_{ns}$  und  $J_{ps}$  [ABDOU und HABIB 1986]. Sie können berechnet werden mit [FREEMAN und DAHLKE 1970] [DOGHISH und HO 1992]

$$J_{ns} = q D_{it} v_{th} \sigma_n n_i^2 \frac{\tau_s}{\tau_s + \tau_t} \cdot \left[ \tau_t \sigma_p v_{th} (e^{\beta \phi_s} - 1) + \frac{e^{\beta(\phi_s - V)} - 1}{p_1 + p_s e^{-\beta V}} \right] \quad (2.40)$$

und

$$J_{ps} = qD_{it}v_{th}\sigma_n n_i^2 \frac{\tau_s}{\tau_s + \tau_t} \cdot \left[ \tau_t \sigma_p v_{th} (e^{\beta\phi_s} - 1) + \frac{p_s \sigma_p \cdot (1 - e^{-\beta V})}{n_1 \sigma_n \cdot (p_1 + p_s e^{-\beta V})} \right]. \quad (2.41)$$

Dabei ist  $v_{th} \approx 1.5 \cdot 10^7$  cm/s die thermische Geschwindigkeit,  $\sigma_n$  und  $\sigma_p$  sind die Einfangquerschnitte von Elektronen bzw. Löchern,  $\tau_s$  und  $\tau_t$  die Zeitkonstanten für das Tunneln in Oberflächenzustände bzw. das Kontaktmetall.  $n_1$  und  $p_1$  sind die Elektronen- und Löcherdichten für den Fall, dass sich das jeweilige Quasiferminiveau energetisch an der Position der Störstelle befindet. Außerdem gilt für die Elektronen- bzw. Löcherkonzentration an der Grenzfläche im Halbleiter

$$n_s = \frac{n_i^2}{N_A} e^{\beta(\psi_s + \phi_s)} \quad (2.42)$$

und

$$p_s = N_A e^{-\beta\psi_s}. \quad (2.43)$$

Für den gesamten Oberflächenrekombinationsstrom  $J_{ss}$  ergibt sich somit

$$J_{ss} = \frac{qD_{it}v_{th}\sigma_n n_i^2}{(p_1 + p_s e^{-\beta V})} \frac{\tau_s}{\tau_s + \tau_t} \cdot \left[ (e^{\beta(\phi_s - V)} - 1) - \frac{p_s \sigma_p}{n_1 \sigma_n} (1 - e^{-\beta V}) \right]. \quad (2.44)$$

Für den Diffusionsstrom  $J_{Dn}$  gilt [HOVEL 1975]

$$J_{Dn} = \frac{qD_n}{L_n} n_{p0} \frac{F_2(H')}{F_1(H')} (e^{\beta\phi_s} - 1). \quad (2.45)$$

Die beiden Funktionen  $F_1(H')$  und  $F_2(H')$  sind gegeben durch

$$F_1(H') = \frac{S_{rear} L_n}{D_n} \sinh \frac{H'}{L_n} + \cosh \frac{H'}{L_n} \quad (2.46)$$

und

$$F_2(H') = \frac{S_{rear} L_n}{D_n} \cosh \frac{H'}{L_n} + \sinh \frac{H'}{L_n}. \quad (2.47)$$

$S_{rear}$  ist die Rekombinationsgeschwindigkeit auf der Rückseite der MIS-Kontaktprobe,  $D_n = 30$  cm<sup>2</sup>/s der Diffusionskoeffizient für Elektronen in Silizium und  $L_n$  die Diffusionslänge. Die modifizierte Probendicke  $H'$  ist

$$H' = H - w \quad (2.48)$$

mit der Probendicke  $H$  und der Raumladungszonenweite

$$w = \sqrt{\frac{2\epsilon_s \psi_s}{qN_A}}. \quad (2.49)$$

Der Rekombinationsstrom  $J_{rg}$  der Raumladungszone wird berechnet mit

$$J_{rg} = \frac{qn_i w}{\tau_n} (e^{\beta\phi_s/2} - 1). \quad (2.50)$$

Betrachtet man nun die einzelnen Komponenten des Gesamtstromes  $J_t$ , so zeigt sich, dass bei einer ausreichend großen Bandverbiegung  $\psi_s$  die Löcherstromkomponenten  $J_{ps}$  und  $J_{pt}$  viel kleiner als die Elektronenstromkomponenten  $J_{nt}$  und  $J_{rg}$  sind und somit vernachlässigt werden können. Da aufgrund des kleinen Majoritätenstroms das Quasi-Ferminiveau der Löcher über den Halbleiter praktisch konstant ist, kann dann unter Vernachlässigung der Tunnelbarriere für Elektronen  $\phi_s$  durch  $V$  ersetzt werden. Es ergibt sich somit

$$J_t = J_{nt} + J_{rg} = J_{01}(e^{\beta V} - 1) + J_{02}(e^{\beta V/2} - 1). \quad (2.51)$$

Eine derartige MIS-Diode, bei welcher der Hauptanteil des Stromes ein Minoritätenstrom ist, wird als Minoritäts-MIS-Diode oder min-MIS [GREEN et al. 1974] bezeichnet. Sie verhält sich über weite Strombereiche analog einer herkömmlichen  $pn$ -Diode, erst bei hohen Stromdichten wird sie durch die Tunnelbarriere begrenzt. Berücksichtigt man noch den Serienwiderstand  $R_s$ , den Parallelwiderstand  $R_p$  sowie einen durch einfallende Photonen generierten Lichtstrom  $J_L$ , so ergibt sich in Analogie zum Zwei-Dioden-Modell der  $pn$ -Solarzellen

$$J(V) = J_{01} \left( e^{\frac{q(V-JR_s)}{n_1 kT}} - 1 \right) + J_{02} \left( e^{\frac{q(V-JR_s)}{n_2 kT}} - 1 \right) + \frac{V - JR_s}{R_p} - J_L. \quad (2.52)$$

Somit können die in dieser Arbeit untersuchten MIS-Inversionsschichtsolarzellen in den meisten Fällen wie  $pn$ -Solarzellen behandelt werden. Dies ist insbesondere bei PC1D-Simulationen sowie der Charakterisierung von MIS-Punktkontakten hilfreich, da es eine wesentliche Vereinfachung gegenüber dem hier vorgestellten ausführlichen Modell bedeutet.

## 2.3 Solarzelleneigenschaften

Die durch Gl. 2.52 beschriebene Hellkennlinie einer Solarzelle stellt eine um den durch einfallendes Licht generierten Photostrom  $J_L$  verschobene Diodenkennlinie dar (Abb. 2.8). Wichtige Kenndaten einer Solarzelle sind die Leerlaufspannung  $V_{oc}$ , der Kurzschlussstrom  $I_{sc}$  sowie die am „maximum power point“ abgegebene maximale Leistung  $P_{mpp}$ . Die Leerlaufspannung kann in guter Näherung aus dem Modell der idealen Diode abgeleitet werden. Es gilt

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \left( \frac{J_L}{J_0} + 1 \right). \quad (2.53)$$

Diese Beziehung veranschaulicht die Bedeutung des Sättigungsperrstromes  $J_0$  für die Leerlaufspannung und somit für den Wirkungsgrad von Solarzellen. Seine Verringerung im MIS-Kontakt ist eines der Themen dieser Arbeit.



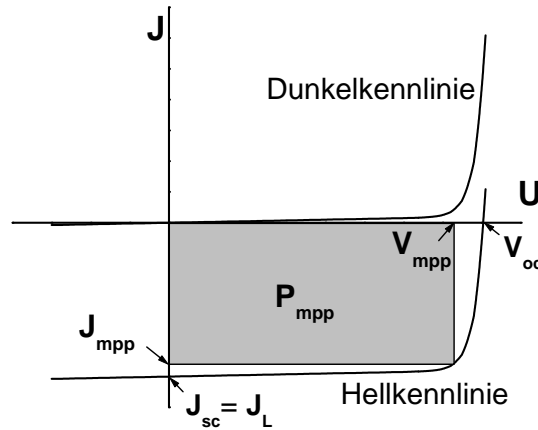


Abbildung 2.8: Hell- und Dunkelkennlinie einer Solarzelle.

Der Kurzschlussstrom  $I_{sc}$  ist gleich dem lichtgenerierten Strom  $I_L$  und wird wesentlich beeinflusst durch optische Eigenschaften und durch Rekombinationsprozesse.

Das Verhältnis zwischen  $V_{oc}$ ,  $I_{sc}$  und  $P_{mpp}$  wird durch den üblicherweise in Prozent angegebenen Füllfaktor beschrieben. Dabei gilt

$$FF = \frac{P_{mpp}}{V_{oc} I_{sc}}. \quad (2.54)$$

Sehr gute Siliziumsolarzellen haben einen Füllfaktor von über 80%. Wesentlich beeinflusst wird er durch den Serien- und Parallelwiderstand einer Solarzelle. Der Zusammenhang zwischen Füllfaktor und Widerständen kann durch zwei empirische Beziehungen angegeben werden [GREEN 1986]. Der Einfluss von  $R_s$  wird dabei durch

$$FF = FF_0 \left( 1 - R_s \frac{J_{sc}}{V_{oc}} \right) \quad (2.55)$$

beschrieben und für die Abhängigkeit von  $R_p$  ergibt sich

$$FF = FF_0 \left( 1 - \frac{v_{oc} + 0,7}{v_{oc}} \frac{1}{R_p} \right). \quad (2.56)$$

$FF_0$  ist dabei der Füllfaktor, welcher bei verschwindendem Serienwiderstand und unendlichem Parallelwiderstand erreicht würde.

Der wichtigste Parameter einer Solarzelle ist zweifelsohne der Wirkungsgrad  $\eta$ . Er ist definiert durch

$$\eta := \frac{P_{mpp}}{P_L} = \frac{V_{oc} J_{sc} FF}{P_L}, \quad (2.57)$$

wobei  $P_L$  die einfallende Strahlungsleistung ist. Für einen maximalen Wirkungsgrad sind also alle drei Parameter  $V_{oc}$ ,  $I_{sc}$  und  $FF$  wichtig. Da sie sich jedoch gegenseitig beeinflussen, stellt ein optimales Zellkonzept immer die Abwägung zwischen verschiedenen Vor- und Nachteilen dar.

# 3 Messmethoden

*Zur Charakterisierung von Solarzellen werden viele verschiedene Messmethoden verwendet. Dieses Kapitel beschreibt die wesentlichen in dieser Arbeit verwendeten Untersuchungsmethoden, welche sowohl an MIS-Inversionsschicht solarzellen als auch speziellen Teststrukturen angewandt wurden.*

*Die wichtigste Untersuchungsmethode ist sicherlich die Messung der Strom-Spannungs- ( $I(U)$ )-Kennlinie. Aus der beleuchteten  $I(U)$ -Kennlinie ergeben sich die fundamentalen Solarzellenparameter wie Wirkungsgrad, Leerlaufspannung und Kurzschlussstrom. Die Messung der Dunkelkennlinie ist insbesondere zur Charakterisierung der Eigenschaften von MIS-Tunnelkontakten unverzichtbar, aus ihr lassen sich die für die Solarzellenanwendung wichtigen Parameter wie Sättigungssperrstromdichte, Idealitätsfaktor, Serienwiderstand und Paralleleitfähigkeit ermitteln.*

*Eine weitere wichtige Messmethode ist die Kapazität-Spannungs- ( $C(U)$ )-Messung, welche in dieser Arbeit zur Bestimmung der Austrittsarbeitendifferenz zwischen Kontaktmetall und Silizium in MIS-Tunneldioden dient und somit eine Optimierung des Kontaktmaterials ermöglicht.*

*Die Messung der spektralen Empfindlichkeit von MIS-Inversionsschicht solarzellen dient insbesondere dem Nachweis der erhöhten Effizienz im kurzwelligem Bereich, welche durch den extrem dünnen und daher kaum absorbierenden Inversionsschichtemitter verursacht wird. Auch erfolgt der Nachweis einer internen Quantenausbeute (IQE) über eins mittels dieser Messmethode.*

*Eine weitere wichtige Solarzelleneigenschaft ist die Reflektion an der Zelloberfläche, welche für einen erheblichen Anteil der optischen Verluste in Solarzellen verantwortlich ist. Sie wird mit Hilfe einer integrierenden Kugel (Ulbrichtkugel) hemisphärisch gemessen und ist einerseits für die optischen Eigenschaften einer Solarzelle wesentlich, andererseits gehen die optischen Verluste auch in die Berechnung der IQE ein.*

*Die Messung der Ladungsträgerlebensdauer dient in dieser Arbeit zur Untersuchung der Passiviereigenschaften insbesondere des Inversionsschichtemitters. Sie wird mittels mikrowellendetektiertem Photoleitfähigkeitsabklingen (MWPCD) ermittelt.*

## 3.1 Strom-Spannungs-Kennlinienmessung

Die Messung der  $I(U)$ -Kennlinie stellt eine grundlegende Messmethode bei der Untersuchung von Solarzellen dar, da sie zur Bestimmung wesentlicher Solarzellenparameter dient. Dabei muss unterschieden werden zwischen Messungen bei definierter Beleuchtungsstärke und definiertem Spektrum (Hellkennlinienmessung), Messungen unter Lichtabschluss (Dunkelkennlinienmessung) und der Messung von Spannung und Strom bei verschiedenen Beleuchtungsintensitäten ( $I_{sc} - V_{oc}$ )-Messung. Die Hellkennlinienmessung dient der Bestimmung des Wirkungsgrades, der Leerlaufspannung, des Kurz-

schlussstroms und des Füllfaktors von Solarzellen. Dunkelkennlinienmessungen können sowohl an fertigen Solarzellen als auch an Kontaktproben (siehe Kap. 4) durchgeführt werden. Ihre Anwendung liegt insbesondere in der Bestimmung von Diodenparametern wie Sättigungssperrstromdichten  $J_0$  und Idealitätsfaktoren  $n$ . Durch die Messung der  $I_{sc} - V_{oc}$ -Kennlinie kann der Serienwiderstand  $R_s$  von Solarzellen sehr genau bestimmt werden, außerdem erhält man Idealitätsfaktoren, welche nicht durch Serienwiderstände verfälscht werden.

### 3.1.1 Hellkennlinienmessung

Die Messung der Hellkennlinie stellt sicherlich die wichtigste Messmethode überhaupt zur Charakterisierung von Solarzellen dar. Sie wird im Allgemeinen unter Standardtestbedingungen durchgeführt, d.h. für terrestrische, konzentrationlose Anwendungen (1 Sonne) beträgt die Bestrahlungsstärke  $P_{Licht} = 100\text{mW}/\text{cm}^2$ , das Spektrum ist AM1.5G und die Zelltemperatur  $T_{Zelle} = 25^\circ\text{C}$  [IEC 1989]. Der am ISFH verwendete Messaufbau ist schematisch in Abb. 3.1 dargestellt. Die Messung wird als Vierpunktmessung

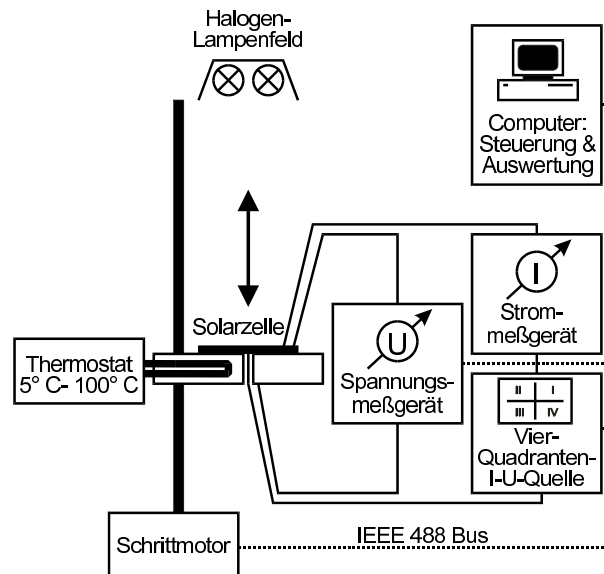


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des am ISFH verwendeten Hellkennlinienmessplatzes.

durchgeführt, d.h. Strom und Spannung werden über unterschiedliche Kontaktnadeln getrennt gemessen, wodurch der Widerstand der Kontaktierung für die Messung vernachlässigbar wird. Als Strom- bzw. Spannungsquelle dient eine Vierquadrantenquelle. Die Bestrahlungsstärke kann durch einen per Schrittmotorsteuerung höhenverstellbaren Messtisch variiert werden. Die Einstellung einer den Standardtestbedingungen entsprechenden Bestrahlungsstärke erfolgt durch Messung des bekannten Kurzschlussstroms

einer Kalibrierzelle. Da die Solarzellenparameter stark temperaturabhängig sind, wird der Messtisch mittels Thermostatregelung auf exakt 25°C gehalten. Als Lichtquelle werden 4 Halogenstrahler verwendet. Diese liefern zwar ein gegenüber AM1.5G ein stark rot verschobenes Spektrum, doch bei Verwendung einer geeigneten Kalibrierzelle beträgt der hierdurch verursachte Fehler weniger als 1%.

### 3.1.2 Dunkelkennlinien

Die Dunkelkennlinienmessungen im Rahmen dieser Arbeit teilen sich in zwei Bereiche. Einerseits wurden die Dunkelkennlinien von MIS-Inversionsschichtsolarzellen am vorher beschriebenen Messplatz aufgenommen, wobei die zu vermessende Solarzelle durch eine Haube abgedunkelt wurde. Hieraus ergeben sich die Idealitätsfaktoren und Sättigungssperrströme sowie in Verbindung mit der  $I_{sc} - V_{oc}$ -Messung der Parallel- und Serienwiderstand  $R_{p,dark}$  und  $R_{s,dark}$  der untersuchten Zelle.

Der zweite Anwendungsbereich der Dunkelkennlinienmessung ist die Charakterisierung von MIS-Kontaktproben, welche in Kap. 4 vorgestellt werden. Hierzu wurde ein vergleichbarer Messaufbau wie für die Hellkennlinienmessung verwendet, jedoch ohne Lampeneinheit. Der Vorteil dieses Aufbaus liegt in einer deutlich besseren Auflösung der Vierquadrantenquelle und ermöglicht, verbunden mit der Verwendung abgeschirmter Kabel, die Messung von kleinen Strömen bis  $10^{-10}$  A. Eine derartige Auflösung ist für die Untersuchung kleiner, punktförmiger MIS-Dioden notwendig, insbesondere kann auch die Kennlinie in Sperrrichtung gemessen werden, was bei qualitativ hochwertigen MIS-Dioden sonst nicht möglich wäre.

Anhand der so gemessenen Diodenkennlinien können Werte für Idealitätsfaktoren, Sättigungssperrströme sowie Serien- und Parallelwiderstand bestimmt werden. Ausgehend von einem Zwei-Dioden-Modell gemäß Gleichung 2.52 werden die Parameter durch einen Fit an die Messkurve ermittelt. Die Aussagekraft in Hinblick auf die Kontaktdioden ist jedoch erheblich größer als bei Dunkelkennlinien von Solarzellen, da die Diodeneigenschaften nicht von störenden Einflüssen beispielsweise der Inversionsschicht verändert werden. Diese Methode ist daher sehr gut für Vergleiche verschiedener Solarzellenkontakte geeignet, auch lässt die thermische Degradation sich auf diese Weise sehr genau charakterisieren. Zusätzlich kann bei Annahme einer zu erwartenden Kurzschlussstromdichte eine realistische Abschätzung des Wirkungsgradpotentials und des Füllfaktors bei Verwendung der Kontakte in Solarzellen angegeben werden.

### 3.1.3 Strom-Spannungs-Kennlinien

Die Messung der  $I_{sc} - V_{oc}$ -Kennlinie erfolgt in der Regel zusammen mit Hell- und Dunkelkennlinienmessung. Die Messmethode besteht darin, den Kurzschlussstrom  $I_{sc}$  und die Leerlaufspannung  $V_{oc}$  einer Solarzelle bei unterschiedlichen Bestrahlungsstärken zu messen. Die erhaltene Kennlinie entspricht in guter Näherung der um den Serienwiderstand bereinigten Kennlinie der Solarzelle. In Verbindung mit den Ergebnissen der Hell- bzw. Dunkelkennlinienmessung ergeben sich nun gemäß Abb. 3.2 [ABERLE et al. 1993]

für die Serienwiderstände  $R_{s,dark}$  und  $R_{s,light}$  die Beziehungen

$$R_{s,dark} = \frac{V_{dark}(J) - V_{oc}(J)}{J} \quad (3.1)$$

und

$$R_{s,light} = \frac{V_{oc}(J) - V_{light}(J)}{J_{sc} - J}. \quad (3.2)$$

Ein weiterer Vorteil der  $I_{sc} - V_{oc}$ -Messung besteht darin, dass die aus der Kennlinie

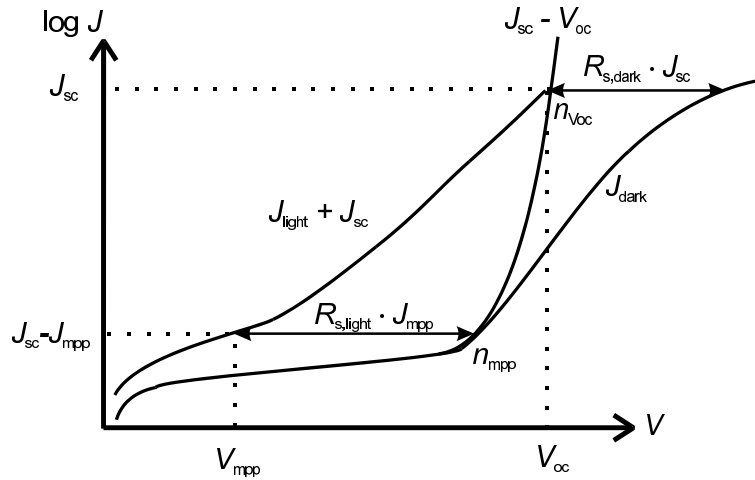


Abbildung 3.2: Logarithmische Darstellung der in den ersten Quadranten verschobenen Hellkennlinie  $J_{light} + J_{sc}$ , der Dunkelkennlinie  $J_{dark}$  und der  $J_{sc} - V_{oc}$ -Kennlinie. Die jeweiligen Serienwiderstandsbeiträge zu  $J_{dark}(V)$  bzw.  $J_{light}(V)$  sind deutlich ersichtlich.

zu ermittelnden Idealitätsfaktoren  $n$  ebenfalls keinen Serienwiderstandsbeitrag enthalten und sie somit direkt Rückschlüsse auf die einzelnen Diodenanteile der Solarzelle erlauben.

### 3.2 Kapazitäts-Spannungs-Messung

Die Messung der Kapazität in Abhängigkeit von einer angelegten Spannung stellt eine Möglichkeit dar, Grenzflächeneigenschaften mit hoher Genauigkeit zu untersuchen. Dabei müssen jedoch Proben verwendet werden, welche praktisch keine Leitfähigkeit aufweisen. Für MIS-Dioden bedeutet dies, dass die Oxidschichtdicke ausreichend groß sein muss, um ein Tunneln der Ladungsträger zu verhindern. Daher ist es leider nicht möglich, Untersuchungen an den in dieser Arbeit betrachteten MIS-Kontakten durchzuführen.

In der vorliegenden Arbeit wird diese Messmethode zur Bestimmung der Austritts-arbeitsdifferenz zwischen Halbleiter und Kontaktmaterial sowie zur Untersuchung der Grenzflächeneigenschaften des Inversionsschichtemitters verwendet.

### 3.2.1 Bestimmung der Austrittsarbeitdifferenz

Abb. 3.3 zeigt die Struktur einer für die Messung der Austrittsarbeitdifferenz verwendeten Probe. Der Metallkontakt besteht im Normalfall aus Aluminium. Das Prinzip

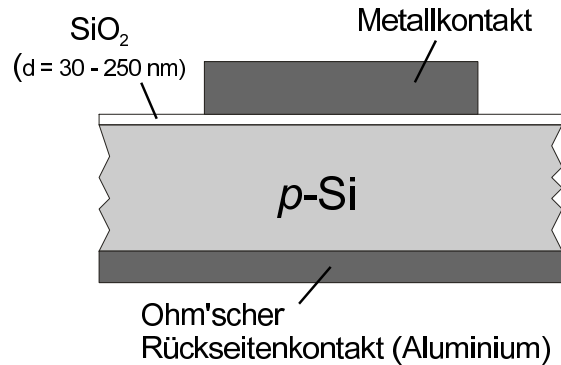


Abbildung 3.3: Schematischer Aufbau der zur Bestimmung der Austrittsarbeitdifferenz verwendeten Proben.

der Messung besteht nun darin, die Flachbandspannung  $U_{FB}$  in Abhängigkeit von der Isolatorschichtdicke  $d_i$  zu bestimmen.  $U_{FB}$  ist die Spannung, bei welcher im Halbleiter keine Bandverbiegung vorhanden ist. Für die Austrittsarbeitdifferenz  $\Delta\phi_{ms}$  gilt dann die Beziehung

$$\Delta\phi_{ms} = \frac{Q_f}{\epsilon_r \epsilon_0} d + U_{FB}. \quad (3.3)$$

Dabei sind  $Q_f$  die feste Ladungsdichte an der Halbleiter-Isolator-Grenzfläche,  $\epsilon_r \epsilon_0$  die Dielektrizitätskonstante und  $d$  die Schichtdicke des Isolators. Um eine Unterscheidung zwischen dem Einfluss der Grenzflächenladungen und der Austrittsarbeitdifferenz zu machen, ist es also notwendig, Proben mit verschiedenen Isolatorschichtdicken zu vermessen.

Die Bestimmung der Flachbandspannung erfolgt aus der Analyse der Hochfrequenz-(HF) $C(U)$ -Messung. In  $p$ -Silizium gilt für die Flachbandkapazität  $C_{D,FB}$  der Raumladungszone

$$C_{D,FB} = \epsilon_s \epsilon_0 / \lambda_D, \quad (3.4)$$

wobei  $\epsilon_s$  die relative Dielektrizitätskonstante des Halbleiters ist und  $\lambda_D$  die Debyelänge für Löcher.  $\lambda_D$  ist definiert durch

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{kT}{q^2 N_A}}. \quad (3.5)$$

Die Gesamtkapazität wird durch die in Serie liegenden Kapazitäten  $C_i$  (Isolatorkapazität) und  $C_D$  bestimmt. Für den Flachbandfall gilt also

$$C_{FB} = \frac{C_i C_{D,FB}}{C_i + C_{D,FB}}. \quad (3.6)$$

$C_i$  ist aus  $C(U)$ -Messungen als maximale Kapazität unter Akkumulationsbedingungen leicht zu ermitteln.  $U_{FB}$  kann dann, wie in Abb. 3.4 veranschaulicht, aus dieser Messung grafisch ermittelt werden.

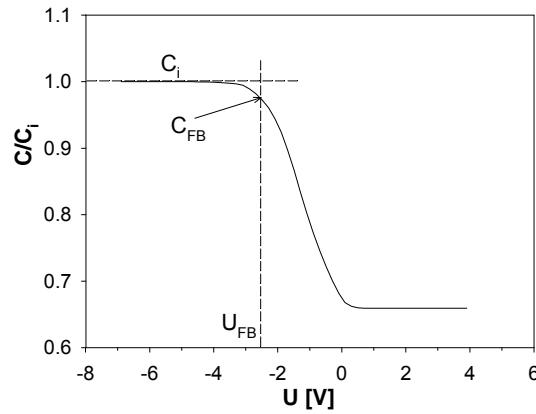


Abbildung 3.4: Hochfrequenz  $C(U)$ -Messung eines typischen MIS-Kondensators mit Aluminiumkontakt. Eingezeichnet sind die Isolatorkapazität  $C_i$ , die Flachbandkapazität  $C_{FB}$  sowie die Flachbandspannung  $U_{FB}$ .

### 3.2.2 Untersuchung der Grenzflächeneigenschaften

Die Grenzflächenzustandsdichte  $D_{it}$  und die Ladungsdichte  $Q_f$  des Inversionsschichtemitters können durch simultanes Messen der  $C(U)$ -Kurven einerseits bei Niederfrequenz bzw. quasistatisch (LF) und andererseits bei Hochfrequenz (HF) ermittelt werden [NICOLLIAN und BREWS 1982]. Abb. 3.5 zeigt ein einfaches Ersatzschaltbild, anhand dessen leicht eine Beziehung für die Zustandsdichte  $D_{it} = qC_{it}$  hergeleitet werden kann. Unter den Annahmen, dass Grenzflächenzustände nicht zur bei Hochfrequenz gemessenen Kapazität beitragen und dass  $C_D$  für LF- und HF-Messung gleich ist, gilt

$$\frac{1}{C_{HF}} = \frac{1}{C_{ox}} + \frac{1}{C_D} \quad (3.7)$$

und

$$\frac{1}{C_{LF}} = \frac{1}{C_{ox}} + \frac{1}{C_D + C_{it}}. \quad (3.8)$$



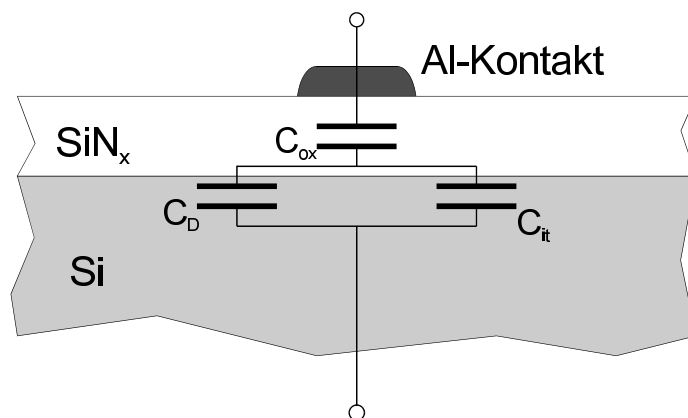


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung einer Probe zur Bestimmung der Grenzflächeneigenschaften von Inversionsschichtemittern. Eingezeichnet ist ein Ersatzschaltbild mit der Oxidkapazität  $C_{ox}$ , der Raumladungszonenkapazität  $C_D$  und der durch Oberflächenzustände hervorgerufenen Kapazität  $C_{it}$ .

Somit ergibt sich

$$C_{it} = \left( \frac{1}{C_{LF}} - \frac{1}{C_{ox}} \right)^{-1} - \left( \frac{1}{C_{HF}} - \frac{1}{C_{ox}} \right)^{-1}. \quad (3.9)$$

### 3.3 Spektrale Empfindlichkeit

Die Messung der spektralen Empfindlichkeit  $SR$  („spectral response“) ermöglicht es, verschiedene optische und elektronische Eigenschaften einer Solarzelle wie Diffusionslänge, Absorption im Emitter, Rückseitenrekombinationsgeschwindigkeit und optische Weglänge zu untersuchen. In dieser Arbeit wird diese Messmethode insbesondere zum Nachweis der hervorragenden Empfindlichkeit von MIS-Inversionsschicht solarzellen im kurzwelligen Bereich verwendet. Das Grundprinzip einer solchen Messung ist es, die von der Solarzelle erzeugte Stromdichte  $J_L$  in Abhängigkeit der einfallenden monochromatischen Strahlung der Stärke  $E(\lambda)$  zu bestimmen. Die spektrale Empfindlichkeit  $SR(\lambda)$  ist dabei definiert als

$$SR(\lambda) = \frac{J_L}{E(\lambda)}. \quad (3.10)$$

Aus der spektralen Empfindlichkeit  $SR(\lambda)$  kann die externe Quantenausbeute  $EQE(\lambda)$  („External Quantum Efficiency“) hergeleitet werden. Sie ist definiert als das Verhältnis der erzeugten Elektronen-Loch-Paare zur Zahl der einfallenden Photonen. Es gilt also

$$EQE(\lambda) = SR(\lambda) \frac{h \cdot c}{q \cdot \lambda}. \quad (3.11)$$

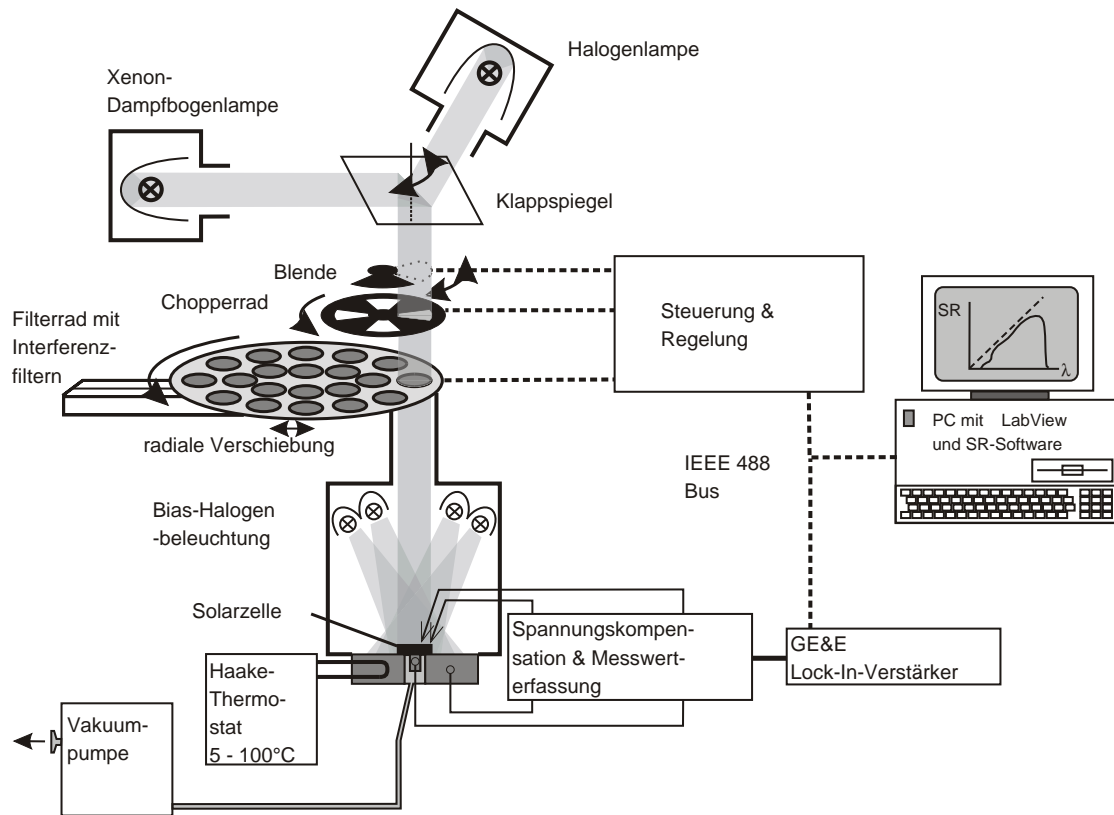


Abbildung 3.6: Schematischer Aufbau des SR-Messplatzes (aus [HAMPE 2002]). Je nach Wellenlängenbereich kann eine Xenon-Dampfbogenlampe oder eine Halogenlampe als Strahlungsquelle verwendet werden. Die Messung erfolgt mittels Lock-In -Technik, wodurch die zusätzliche Verwendung von Bias-Licht möglich wird.

Die interne Quantenausbeute  $IQE(\lambda)$  ergibt sich wiederum aus der externen Quantenausbeute  $EQE(\lambda)$ , indem Verluste durch Reflektion  $R(\lambda)$ , Transmission  $T(\lambda)$  und Absorption  $A_{ARC}(\lambda)$  in der Antireflexschicht nicht als Verluste in der Zelle betrachtet werden. Außerdem wird noch der Flächenanteil der Frontmetallisierung  $F_{met}$  herausgerechnet. Damit gilt

$$IQE(\lambda) = \frac{EQE(\lambda)}{1 - R^*(\lambda)}, \quad (3.12)$$

wobei

$$R^*(\lambda) = R(\lambda) + T(\lambda) + F_{met} \cdot A_{met}(\lambda) + (1 - F_{met}) \cdot A_{ARC}(\lambda) \quad (3.13)$$

ist.  $EQE(\lambda)$  und  $IQE(\lambda)$  sind im Gegensatz zu  $SR(\lambda)$  sehr anschauliche Größen, wodurch sich eine leichte Beurteilbarkeit und Vergleichbarkeit der Eigenschaften verschiedenartiger Solarzellen ergibt.

Abb. 3.6 zeigt schematisch den Aufbau des am ISFH verwendeten SR-Messplatzes. Der Lichtstrom  $I_L(\lambda)$  einer zu untersuchenden Solarzelle wird durch eine bei definierter Tem-

peratur durchgeführte Vierpunktmessung des Kurzschlussstromes  $I_{sc}$  bestimmt, wobei die Annahme  $I_L = I_{sc}$  normalerweise eine sehr gute Näherung darstellt. Die Kurzschlussstrombedingung (d.h.  $V = 0$ ) wird dabei durch eine Spannungskompensation eingestellt. Die monochromatische Bestrahlung der Probe erfolgt durch Interferenzfilter, wobei 30 Filter im Wellenlängenbereich von 240 nm bis 1200 nm zur Verfügung stehen. Als Lichtquelle können je nach Wellenlängenbereich eine Halogenlampe oder eine Xenon-Dampfbogenlampe verwendet werden. Die Messung erfolgt mittels Lock-In-Technik, wodurch einerseits das Signal-Rausch-Verhältnis deutlich verbessert werden kann. Andererseits ermöglicht diese Technik die Verwendung von Bias-Beleuchtung, wodurch sich injektionsabhängige Messungen im Bereich einer Bestrahlungsstärke von 0 - 1,2 Sonnen durchführen lassen. Damit ist auch die Untersuchung von nichtlinearen Solarzellen, d.h. Solarzellen, deren Eigenschaften von der eingestrahnten Lichtintensität abhängen, möglich.

### 3.4 Hemisphärische Reflektion

Die neben der internen Reflektion („light trapping“) wichtigste optische Eigenschaft einer Solarzelle ist die Reflektion an der dem einfallendem Licht zugewandten Seite. Sie trägt einen bedeutenden Anteil zu den Wirkungsgradverlusten in einer Solarzelle bei und kann mit zum Teil aufwändigen Verfahren deutlich reduziert werden. Dabei sind das Aufbringen einer gegebenenfalls mehrlagigen Antireflexschicht und das Texturieren der Oberfläche mittels anisotroper Ätzung die am häufigsten verwendeten Verfahren. Zur Bestimmung des Reflektionsvermögens wird die Reflexion hemisphärisch, d.h. integral in alle Abstrahlrichtungen, gemessen. Dies ermöglicht auch die Vermessung diffus reflektierender Oberflächen, wie sie z.B. bei texturierten Solarzellen vorliegen. In Abb. 3.7 ist der am ISFH verwendete Messaufbau schematisch dargestellt [PAVIC 1993]. Als Lichtquelle dient eine Halogenlampe, deren Licht durch einen Gittermonochromator spektral zerlegt wird, wodurch Messungen mit einer Wellenlängenauflösung  $\geq 1$  nm möglich sind. Das Licht fällt durch eine Öffnung in der Ulbrichtkugel auf die seitlich in einem Winkel von  $9^\circ$  befestigte Probe. Durch die leicht gedrehte Position der Probe vermeidet man, dass direkt reflektiertes Licht durch die Eintrittsöffnung aus der Kugel herausgelangt und nicht detektiert wird. Die Innenseite der Ulbrichtkugel ist mit Bariumsulfat beschichtet und besitzt eine Reflektivität von ca. 98%. Das von der Probe in alle Raumrichtungen reflektierte Licht wird durch Mehrfachreflektion an den Wänden der Ulbrichtkugel auf den Detektor geleitet und erzeugt dort eine der Intensität proportionale Spannung, welche mittels Lock-In-Technik auf den Messrechner übertragen wird. Das grundlegende Prinzip dieser Messung besteht nun darin, eine Vergleichsmessung mit einem kalibrierten Reflektionsstandard durchzuführen. Da bei beiden Messungen das integrale Reflektionsvermögen der Ulbrichtkugel gleich sein muss, werden jeweils Probe als auch Standard an der Kugel angebracht. Die Referenzmessung erfolgt, indem die Positionen von Probe und Standard vertauscht werden. Für die Reflektion  $R(\lambda)$  ergibt

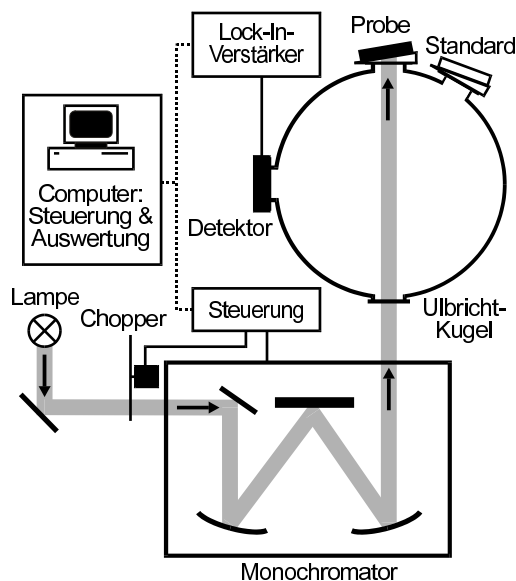


Abbildung 3.7: Schematischer Aufbau des am ISFH verwendeten Reflektionsmessplatzes.

sich dann

$$R(\lambda) = \frac{I_{Probe}(\lambda)}{I_{Standard}(\lambda)} R_{St}(\lambda), \quad (3.14)$$

wobei  $R_{St}(\lambda)$  die bekannte Reflektivität des kalibrierten Standards ist und  $I_{Probe}(\lambda)$  bzw.  $I_{Standard}(\lambda)$  jeweils die für Probe bzw. Standard gemessenen Lichtintensitäten darstellen. Wichtig für die Bewertung der Reflektionseigenschaften einer Solarzelle ist die gewichtete Gesamtrefektion, welche sich durch Faltung von  $R(\lambda)$  mit dem Photonenfluss  $\Phi_{ph}(\lambda)$  ergibt. Hierfür gilt

$$R_w(\lambda_{min}, \lambda_{max}) = \frac{\int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} R(\lambda) \Phi_{ph}(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} \Phi_{ph}(\lambda) d\lambda}, \quad (3.15)$$

wobei  $\lambda_{min}$  die untere Grenzwellenlänge des betrachteten Spektrums (z.B. AM1.5G) ist und  $\lambda_{max}$  die Absorptionsgrenze der Solarzelle angibt.

### 3.5 Messung der Ladungsträgerlebensdauer

Die Messung der Ladungsträgerlebensdauer stellt eine wichtige Methode zur Untersuchung von Volumenrekombination und Oberflächenpassivierung dar. In Rahmen dieser Arbeit wurde hierzu die Methode des mikrowellendetektierten Photoleitfähigkeitsabklingens (MWPCD) verwendet [KUNST und BECK 1986] sowie quasistatische Photoleitfähigkeit (QSSPC). Beide Verfahren sind kontaktlos und somit leicht zu handhaben. Der Vorteil der MWPCD-Methode liegt aufgrund des sehr kleinen Messpunktes in der

Möglichkeit, orts aufgelöste Untersuchungen durchzuführen („mapping“), während mittels QSSPC einfach und schnell über verschiedene Injektionsniveaus gemessen werden kann und auch die Betrachtung sehr kleiner Lebensdauern möglich ist.

### 3.5.1 Quasistatische Messung (QSSPC)

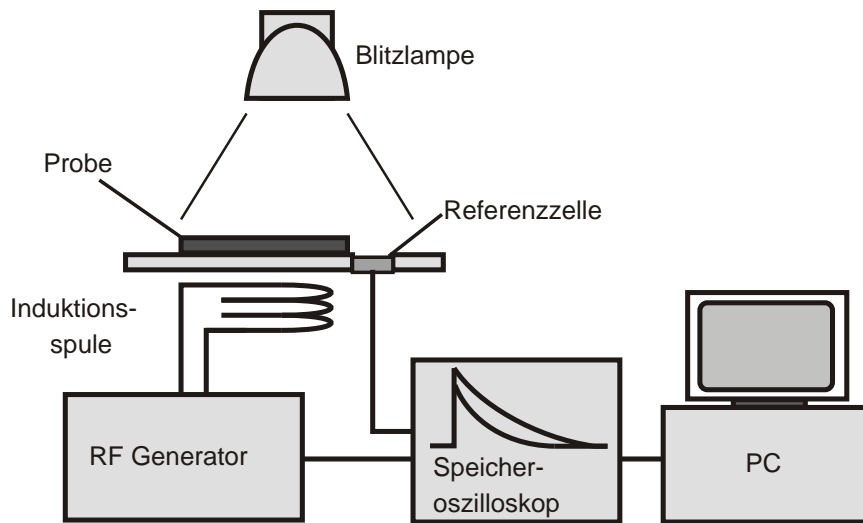


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung des für quasistatische Messungen verwendeten Aufbaus.

Das Prinzip des von [SINTON und CUEVAS 1996] vorgestellten quasistatischen Photoleitfähigkeitsabklingens stellt eine relativ einfache Möglichkeit dar, kleine Lebensdauern injektionsabhängig zu messen. Insbesondere in Hinblick auf die Anforderungen an die Messelektronik ist diese Methode erheblich leichter zu realisieren als beispielsweise das anschließend vorgestellte MWPCD-Verfahren. Eine Erweiterung des QSSPC-Messverfahrens stellt die von [NAGEL et al. 1999] eingeführte generalisierte Auswertung dar, welche auch die Messung größerer Lebensdauern ermöglicht und welche in dieser Arbeit verwendet wird.

Ausgehend von der Kontinuitätsgleichung gilt

$$\frac{\partial \Delta n}{\partial t} = G(t) - U(t) + \frac{1}{q} \nabla J. \quad (3.16)$$

Unter der Annahme einer homogenen Ladungsträgergeneration und kleiner Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeiten (ORG) entfällt der letzte Term. Mit  $U_{eff} = \Delta n / \tau_{eff}$  ergibt sich

$$\tau_{eff} = \frac{\Delta n(t)}{G(t) - \frac{\partial \Delta n}{\partial t}}. \quad (3.17)$$

Zur Bestimmung von  $\tau_{eff}$  müssen somit die Generationsrate  $G(t)$  und die Überschussladungsträgerdichte  $\Delta n(t)$  ermittelt werden.

In Abb. 3.8 ist der verwendete Messaufbau dargestellt. Je nach Verhältnis zwischen der Lebensdauer  $\tau_{eff}$  und der Lichtblitzdauer  $\tau_{blitz}$  handelt es sich um eine quasistatische ( $\tau_{eff} \ll \tau_{blitz}$ ) bzw. quasitransiente ( $\tau_{eff} \gg \tau_{blitz}$ ) Messung. In dieser Arbeit werden nur quasistatische Messungen durchgeführt, bei einer Blitzdauer von 2,3 ms.

Die Generation wird mittels einer Referenzsolarzelle gemessen. Unter Berücksichtigung eines optischen Kalibrierfaktors  $T_{eff}$  ergibt sich

$$G(t) = \frac{I_{sc}(t)T_{eff}}{qW_z}, \quad (3.18)$$

wobei  $I_{sc}$  der Kurzschlussstrom und  $W_z$  die Dicke der Referenzsolarzelle sind.  $\Delta n(t)$  wird aus der Photoleitfähigkeit  $\Delta\sigma(t)$  hergeleitet, welche mittels induktiven Einkoppeln über eine Spule gemessen wird. Hierfür gilt

$$\Delta n(t) = \frac{\Delta\sigma(t)}{q(\mu_n + \mu_p)W_w} \quad (3.19)$$

mit der Waferdicke  $W_w$  und den Beweglichkeiten  $\mu_n$  und  $\mu_p$ .

Aufgrund der verwendeten verallgemeinerten Auswertung ist die ermittelte Lebensdauer  $\tau_{eff}$  unabhängig vom Verhältnis zur Dauer des Lichtblitzes  $\tau_{blitz}$ . Jedoch ist zu beachten, dass für große ORG's die Annahme einer homogenen Ladungsträgerverteilung nicht mehr zutrifft und somit  $\tau_{eff}$  dennoch von  $\tau_{blitz}$  abhängt. Der hiermit verbundene Fehler wird ausführlich in [NAGEL 2002] untersucht. Eine weitere Störung der Ladungsträgerverteilung wird durch Inversionsschichten an den Grenzflächen verursacht, wie sie auch viele der in dieser Arbeit untersuchten Proben aufweisen. Da jedoch im Wesentlichen relative Veränderungen bei den vorgestellten Untersuchungen wichtig sind, ist der hiermit verbundene Fehler nur von untergeordneter Bedeutung. Eine detaillierte Untersuchung dieses Problems findet sich in [DAUWE 2004].

### 3.5.2 Mikrowellendetektiertes Photoleitfähigkeitsabklingen

In Abb. 3.9 ist der schematische Aufbau des verwendeten MWPCD-Systems dargestellt. Das Prinzip der MWPCD-Messung besteht darin, dass die Reflektivität von Mikrowellen abhängig von der Leitfähigkeit einer Probe ist und diese sich wiederum bei Halbleitern mit der Zahl der Überschussladungsträger ändert. Der Mikrowellenstrahl wird über einen Zirkulator und eine Antenne auf die zu untersuchende Probe geleitet. Das reflektierte Signal wird wiederum über die Antenne und den Zirkulator am Detektor von einem Transientenrekorder ausgelesen und vom Steuerrechner erfasst. Wird nun durch einen kurzen Laserlichtpuls die Überschussladungsträgerdichte erhöht, so kann deren Abklingen durch eine für hinreichend kleine Leitfähigkeitsänderungen proportionale Abnahme des reflektierten Signals gemessen werden. Die Bestimmung der Ladungsträgerlebensdauer erfolgt anschließend durch einen Fit an den monoexponentiellen Teil der gemessenen Transiente,

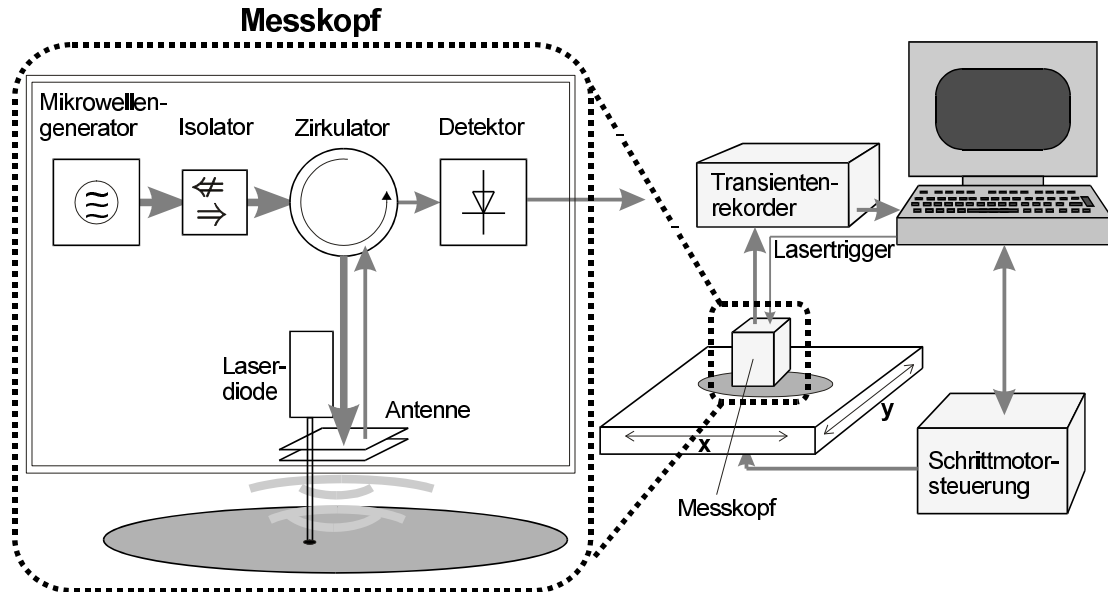


Abbildung 3.9: Schematischer Aufbau der verwendeten MWPCD-Apparatur.

wobei der resultierende Exponent die effektive Ladungsträgerlebensdauer  $\tau_{eff}$  darstellt. Wichtig ist die Möglichkeit der Messung bei einer bestimmten Hintergrundbeleuchtung (Bias-Licht) zur Einstellung einer definierten Elektronenüberschussdichte  $\Delta n$ . Da insbesondere die Oberflächenrekombination stark abhängig ist von  $\Delta n$ , sind die Lebensdaueruntersuchungen im Rahmen dieser Arbeit stets bei einer Biaslichtintensität von etwa  $100 \text{ mW/cm}^2$  durchgeführt worden, was der Intensität der Sonnenstrahlung und somit realistischen Betriebsbedingungen einer Solarzelle entspricht.

Desweiteren besteht die Möglichkeit, die Probe mittels eines X-Y Tisches zu verfahren und so orts aufgelöste Messungen zu erhalten. Diese Methode wird insbesondere bei der Untersuchung inhomogener Materialien wie multikristallines Silizium verwendet.

### 3.5.3 Bestimmung der Emittersperrstromdichte $J_{0e}$

In dieser Arbeit werden Lebensdaueruntersuchungen in erster Linie zur Ermittlung der Emittersperrstromdichte  $J_{0e}$  verwendet. Dabei sind die zu untersuchenden Inversions-schichtemitter bzw. MIS-Dioden jeweils auf mittels float-zone Technologie hergestellten Siliziumwafern prozessiert. Durch Verwendung dieses hochwertigen Siliziums, welches sich durch hohe Volumenlebensdauern  $\tau_b$  auszeichnet, ist es möglich, relativ genaue und insbesondere vergleichbare Werte für die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit  $S_{eff}$  und somit für  $J_{0e}$  zu erhalten. Zur Beschreibung der Rekombinationsdynamik der

durch den Laserpuls generierten Überschussladungsträger werden dabei folgende Annahmen gemacht:

- 1 Jedes absorbierte Photon erzeugt eine identische Anzahl von Elektron - Loch - Paaren.
- 2 Volumenlebensdauer und Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeiten sind konstant über die gesamte Probe und die gesamte gemessene Transiente (keine Injektionsabhängigkeit).
- 3 Die Ausdehnung der Probe ist hinreichend groß, so dass zweidimensionale Effekte vernachlässigt werden können.
- 4 Es liegt Ladungsneutralität im gesamten Halbleiter vor.
- 5 Die Probe befindet sich in Niedriginjektion ( $\Delta n \ll p$ ).

Für den zeitlichen Verlauf der Elektronenüberschussdichte  $\Delta n$  ergibt sich dann die folgende, eindimensionale *Diffusionsgleichung*:

$$\frac{\partial \Delta n}{\partial t} = G - \frac{\Delta n}{\tau_b} + D_n \frac{\partial^2 \Delta n}{\partial x^2}. \quad (3.20)$$

Dabei ist  $G$  die Ladungsträgergenerationsrate,  $\tau_b$  die Volumenlebensdauer und  $D_n$  die Diffusionskonstante für Elektronen. Die zur Lösung der Diffusionsgleichung 3.20 notwendigen Randbedingungen erhält man durch Gleichsetzen der Oberflächendiffusionsstromdichte  $\pm D_n \partial \Delta n / \partial x$  mit der Oberflächenrekombinationsrate  $U_s$ . Für einen Wafer der Dicke  $W$  gilt somit

$$\mp D_n \left. \frac{\partial \Delta n(x, t)}{\partial x} \right|_{x=\pm W/2} = U_s(\Delta n(\pm W/2), t) = S_{1,2} \cdot \Delta n(\pm W/2, t), \quad (3.21)$$

wobei  $S_1$  und  $S_2$  die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeiten der beiden Waferoberflächen sind. Die allgemeine Lösung der Diffusionsgleichung 3.20 lautet dann unter Annahme einer Anregung durch einen kurzen Lichtpuls [KOUSIK et al. 1992]

$$\Delta n(x, t) = \sum_{k=0}^{\infty} (A_k \cos(\alpha_k x) + B_k \sin(\alpha_k x)) e^{-t/\tau_k} \quad (3.22)$$

mit

$$\frac{1}{\tau_k} = \frac{1}{\tau_b} + \alpha_k^2 D_n. \quad (3.23)$$

Weiterhin kann man für  $\alpha_k$  aus den Randbedingungen die Beziehung

$$\tan \alpha_k W = \frac{D_n \alpha_k (S_1 + S_2)}{D_n^2 \alpha_k^2 - S_1 S_2} \quad (3.24)$$



herleiten.

Berücksichtigt man, dass  $A_k$  und  $B_k$  orts- und zeitunabhängige Konstanten sind, wird aus Gl. 3.22 deutlich, dass sich  $\Delta n(x, t)$  aus einer unendlichen Anzahl von Moden zusammensetzt, welche voneinander unabhängig mit verschiedenen Zeitkonstanten  $\tau_k$  exponentiell abklingen. Eine genauere Betrachtung ergibt, dass für hinreichend große Zeiten alle Moden mit  $k > 0$  verschwinden und somit nur noch die Grundmode mit der Zeitkonstanten  $\tau_0$  das Abklingen bestimmt. Daher wird  $\tau_0$  auch als effektive Lebensdauer  $\tau_{eff}$  bezeichnet.

Für den Fall identisch passivierter Oberflächen [LUKE und CHENG 1986] vereinfacht sich Gl. 3.24 zu

$$\tan \frac{\alpha_0 W}{2} = \frac{S}{D_n \alpha_0}. \quad (3.25)$$

Durch Auflösen nach  $\alpha_0$  und Einsetzen in Gl. 3.23 ergibt sich für  $S$  die Beziehung

$$S = \sqrt{D_n \left( \frac{1}{\tau_{eff}} - \frac{1}{\tau_b} \right)} \tan \left[ \frac{W}{2} \sqrt{\frac{1}{D_n \left( \frac{1}{\tau_{eff}} - \frac{1}{\tau_b} \right)}} \right]. \quad (3.26)$$

Da bei den meisten der in dieser Arbeit untersuchten Proben die Volumenlebensdauer  $\tau_b$  aus Messungen nach der in [SCHMIDT und ABERLE 1997] präsentierten Methode bekannt ist, kann somit die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit  $S$  bestimmt werden.

Ein anderes in dieser Arbeit untersuchtes Schema stellen Proben dar, welche einseitig eine hervorragend passivierende  $SiN_x$ -Schicht aufweisen und bei welchen sich auf der anderen Seite der zu untersuchende Inversionsschichtemitter bzw. die zu untersuchende ganzflächige MIS-Diode befinden. Mit der Annahme  $S_{SiN} \ll S_{MIS}$  modifiziert sich Gl. 3.26 zu

$$S_{MIS} = \sqrt{D_n \left( \frac{1}{\tau_{eff}} - \frac{1}{\tau_b} \right)} \tan \left[ W \sqrt{\frac{1}{D_n \left( \frac{1}{\tau_{eff}} - \frac{1}{\tau_b} \right)}} \right]. \quad (3.27)$$

Zu beachten ist, dass die vorgestellten Beziehungen für  $S$  nur für den Flachbandfall an den Oberflächen gültig sind. Da dieses in der Regel jedoch nicht zutrifft, wird  $S$  durch die Größe  $S_{eff}$  ersetzt, welche sich auf die Rekombination an einer virtuellen Oberfläche an der Grenze der Raumladungszone bezieht [ABERLE et al. 1992].

Aus den so ermittelten  $S_{eff}$ -Werten lässt sich nun die Emittersperrstromdichte  $J_{0e}$  berechnen. Unter Verwendung der quasistatischen Emittenernäherung erhält man für  $J_{0e}$  die Beziehung [JAIN und MURALIDHARAN 1981]

$$J_{0e} = \frac{qn_i^2}{N_A} S_{eff}, \quad (3.28)$$

wobei  $n_i$  die intrinsische Ladungsträgerkonzentration und  $N_A$  die Akzeptordichte ist.

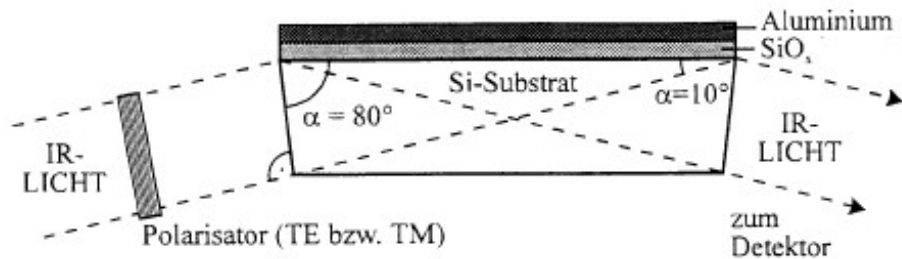


Abbildung 3.10: Schematischer Aufbau einer in dieser Arbeit untersuchten GIR-Probe. Eingezeichnet ist auch der zugehörige Strahlengang (aus [BIERHALS 1995]).

### 3.6 GIR-Spektroskopie

Spektroskopische Untersuchungen stellen eine wichtige Methode zur Materialcharakterisierung dar. In dieser Arbeit werden sie zur Untersuchung der Degradation des Tunneloxids von MIS-Kontakten verwendet. Da dieses Tunneloxid jedoch nur aus einigen Atomlagen besteht, ist das Signal-Rausch-Verhältnis herkömmlicher Spektroskopie zu hoch, um eine aussagekräftige Messung durchzuführen. Daher wird in dieser Arbeit die von [BRENDDEL 1990] vorgestellte Methode der GIR („grazing incidence reflection“) - Spektroskopie verwendet, welche eine Signalverstärkung um mehr als das Hundertfache ermöglicht. Das Grundprinzip einer GIR-Messung besteht darin, eine spektroskopische Messung durchzuführen, bei welcher das Infrarotlicht unter einem sehr flachen Winkel auf die zu untersuchende Schicht trifft. Da derartige Winkel aufgrund der Lichtbrechung an den Probenoberfläche normalerweise nicht zu erreichen sind, müssen spezielle Proben verwendet werden, bei welchen das Licht seitlich in die Probe eintritt (Abb. 3.10). Wesentlich für die Messung ist nun, dass für polarisiertes Licht, dessen elektrischer Feldvektor in der Einfallsebene liegt (p-Polarisation), die Absorption sehr stark ist, während dazu senkrecht polarisiertes Licht (s-Polarisation) überhaupt nicht absorbiert wird. Daher wird das Spektrum jeweils bei diesen beiden Polarisationen aufgenommen, wobei die Messung bei s-Polarisation als Referenzspektrum dient. Der prinzipielle Messaufbau mit zugehörigem Strahlengang ist in Abb. 3.11 dargestellt. Da auch die Umlenkspiegel eine Abhängigkeit von der Polarisationsrichtung aufweisen, wird ein weiteres Referenzspektrum mit einer unbeschichteten GIR-Probe aufgenommen. Das endgültige Spektrum ergibt sich somit aus

$$R_{GIR} = \frac{R_p/R_s}{R_{p,ref}/R_{s,ref}}. \quad (3.29)$$

Dabei sind  $R_p$  und  $R_s$  die an der GIR-Probe gemessenen Spektren bei p- bzw s-Polarisation und  $R_{p,ref}$  und  $R_{s,ref}$  die Messungen an der Referenzprobe.

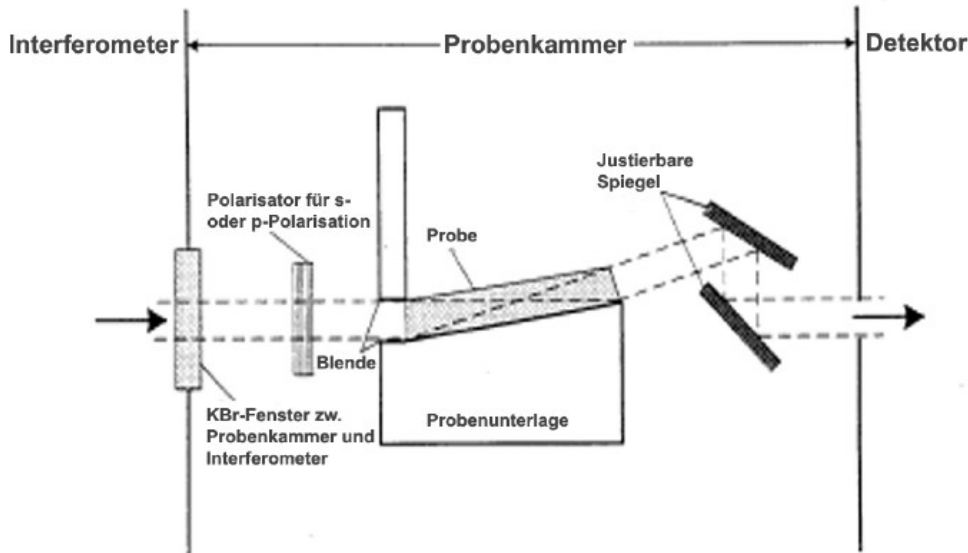


Abbildung 3.11: Aufbau und Strahlengang des verwendeten GIR-Spektrometers (aus [BIERHALS 1995]).

Die Simulation der GIR-Spektren erfolgt mittels eines von Bierhals entwickelten Computerprogramms [BIERHALS 1995], welches auf einem in [HARBECKE 1986] präsentierten Algorithmus zur Berechnung von Transmission und Reflektion paralleler Vielschichtsysteme beruht. Dieser beschreibt die elektromagnetischen Felder an Grenzflächen und über einzelne Schichten hinweg jeweils mit einem auf den Fresnel'schen Formeln basierenden Matrixformalismus. Die Gesamtheit aller auftretenden Matrizen heißt Transfermatrix  $\mathbf{T}$ . Sie beschreibt vollständig die Transmissions- und Reflektionseigenschaften eines beliebigen Vielschichtsystems. Für die in dieser Arbeit verwendeten GIR-Proben gilt

$$\mathbf{T}_{GIR} = \frac{1}{t_{01}t_{10}} \begin{pmatrix} \frac{1}{r_{MIS}} e^{-i\Delta} - r_{MIS} r_{10}^2 e^{+i\Delta} & \frac{r_{10}}{r_{MIS}} e^{-i\Delta} - r_{10} r_{MIS} e^{i\Delta} \\ -\frac{r_{10}}{r_{MIS}} e^{-i\Delta} + r_{10} r_{MIS} e^{i\Delta} & -\frac{r_{10}^2}{r_{MIS}} e^{-i\Delta} + r_{MIS} e^{i\Delta} \end{pmatrix} \quad (3.30)$$

mit  $\Delta = 2\pi N_{Si} \nu d$ . Dabei sind

$r_{10}$ : Reflektionsamplitude zwischen Silizium (Medium 1) und Luft (Medium 0)

$t_{10}$ : Transmissionsamplitude

$r_{MIS}$ : Reflektionsamplitude an der Metall-Isolator-Silizium Grenzfläche

$N_{Si}$ : komplexer Brechungsindex von Silizium

$\nu$ : Wellenzahl  $\nu = \omega/2\pi c$

$d$ : Weglänge im Silizium.

Die Transmissionsamplitude  $t$  ergibt sich aus

$$t = \mathbf{E}_+^{(M)} / \mathbf{E}_+^{(0)} = 1 / \mathbf{T}_{11}, \quad (3.31)$$

wobei  $\mathbf{E}_+^{(M)}$  bzw.  $\mathbf{E}_+^{(0)}$  den einlaufenden bzw. auslaufenden Strahl jeweils in Vorwärtsrichtung darstellen. Somit folgt aus den Gleichungen 3.30 und 3.31 für GIR-Proben

$$t_{GIR} = \frac{t_{01} t_{10} r_{MIS} e^{i\Delta}}{1 - r_{MIS}^2 r_{10}^2 e^{2i\Delta}} = t_{01} t_{10} r_{MIS} e^{i\Delta} \sum_l (r_{MIS}^2 r_{10}^2 e^{2i\Delta})^l. \quad (3.32)$$

Unter Berücksichtigung von Interferenzen [HARBECKE 1986] muss man bei begrenzter Auflösung ( $\delta\nu \gg \delta\nu_{Interferenz}$ ) über ein Unschärfeintervall  $\delta\nu$  integrieren. Für eine statistische Verteilung der Wellenzahl ergeben sich dann in der geometrischen Reihe Terme der Form  $e^{-2\alpha d} e^{4\pi i n_{Si} \nu d(l_1 - l_2)}$ , wobei  $\alpha$  der Absorptionskoeffizient von Silizium ist. Vernachlässigt man Terme mit  $l_1 \neq l_2$ , kann die Transmissivität  $T_{GIR}$  beschrieben werden mit

$$T_{GIR} = |t_{GIR}|^2 = \frac{(1 - R_{Si})^2 R_{MIS} e^{-\alpha d}}{1 - (R_{Si} R_{MIS} e^{-\alpha d})^2}. \quad (3.33)$$

Es zeigt sich also, dass auch das Substrat einen Einfluss auf die GIR-Spektren hat. Allerdings sind nichtlineare Terme mit mindestens zwei Reflektionen an der Grenzfläche Silizium-Luft verbunden, wodurch sich lediglich ein Faktor  $R_{Si}^2 \approx 0,09$  ergibt, die hiermit verbundene geometrische Korrektur somit weniger als 10% beträgt.

## 4 Modifizierte MIS-Kontakte

*Der MIS-Kontakt stellt für MIS-Inversionsschicht-(MIS-IL) Solarzellen eines der wesentlichen und charakteristischen Elemente dar. Wichtig für die Anwendung in Solarzellen sind insbesondere der Sättigungssperrstrom  $J_0$  sowie der Serienwiderstand  $R_s$  des Kontaktes. Diese Eigenschaften werden im Wesentlichen von der Tunnelisolatorschichtdicke  $d_t$ , der Grenzflächenzustandsdichte  $D_{it}$  und der von der Austrittsarbeitsdifferenz zwischen Kontaktmetall und Halbleiter erzeugten Bandverbiegung  $\psi_s$  bestimmt.*

*Während diese Eigenschaften sich unmittelbar auf das Verhalten einer Solarzelle auswirken, ist die Temperaturstabilität wichtig im Hinblick auf den Herstellungsprozess von MIS-Solarzellen. Da die PECVD-Beschichtung des Zwischenfingergebietes erst nach dem Aufdampfen der Metallkontakte erfolgt und bei möglichst hohen Temperaturen ( $> 300^\circ\text{C}$ ) durchgeführt werden sollte, stellt die thermische Stabilität ein wichtiges Kriterium eines solchen Kontaktes in Hinblick auf die praktische Anwendbarkeit in Inversionsschicht-Solarzellen dar.*

*In Kapitel 2.2.2 ist die Bedeutung der Bandverbiegung  $\psi_s$  für den Sättigungssperrstrom  $J_0$  dargestellt. In diesem Kapitel wird nun gezeigt, dass durch Einfügen einer dünnen Cäsiumchloridschicht die Bandverbiegung in MIS-Kontakten erhöht werden kann und diese Erhöhung sich auch in der  $I(U)$ -Kennlinie manifestiert. Durch die in 3.2.1 vorgestellte Messmethode wird die Austrittsarbeitsdifferenz für unterschiedliche Kontaktsysteme bestimmt.*

*Schließlich wird die thermische Degradation derartiger Kontakte untersucht, wobei für die modifizierten Kontakte eine erhöhte thermische Stabilität nachgewiesen werden kann. Der Degradationsmechanismus wird durch GIR-Messungen und Simulationen anhand eines durch Einführung von parallelen Dioden („Shuntdioden“) erweiterten MIS-Dioden-Modells erläutert.*

### 4.1 Herstellung von Punktkontaktproben

Die in diesem Kapitel vorgestellten Untersuchungen werden im Wesentlichen an punktförmigen MIS-Dioden bzw. -Kontakten durchgeführt. Dabei ist prinzipiell zwischen MIS-Tunneldioden zur Messung von  $I(U)$ -Kennlinien und MIS-Kondensatoren für  $C(U)$ -Messungen zu unterscheiden. Der Unterschied liegt in der unterschiedlichen Dicke der Isolatorschicht, welche im ersten Fall weniger als 1,5 nm beträgt und somit von Ladungsträgern durchtunnelt werden kann, während im zweiten Fall Schichtdicken größer als 10 nm verwendet werden, welche praktisch keinen Ladungsträgertransport mehr erlauben.

Der schematische Aufbau einer solchen MIS-Kontaktprobe ist in Abb. 4.1 a) dargestellt. Die Seitenlänge der verwendeten Siliziumscheiben beträgt jeweils 2,5 cm, der spezifische Widerstand des Siliziums liegt bei  $0,5 \Omega\text{cm}$ . Die Rückseite bildet in der Regel ein ganz-

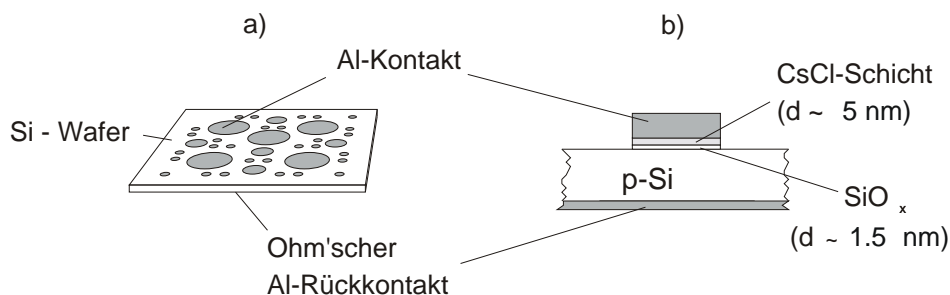


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung a) einer typischen MIS-Kontaktprobe b) eines MIS-Tunnelkontaktes mit aufgedampfter CsCl-Schicht. Das Wafermaterial ist phosphor-dotiertes  $0.5 \Omega\text{cm}^2$  p-Silizium.

flächiger Ohm'scher Aluminiumkontakt, während sich auf der Vorderseite kreisförmige MIS-Kontakte unterschiedlicher Größe befinden. Die  $I(U)$ -Kennlinienmessungen erfolgen an Punkten mit einem Durchmesser von 5 mm, wogegen Kapazitäts - Spannungsmessungen ( $C(U)$ -Messungen) an kleineren Punkten mit einem Durchmesser von 1 mm durchgeführt werden. Sämtliche MIS-Punktkontakte werden simultan hergestellt, so dass eine möglichst geringe Schwankungsbreite zwischen einzelnen Punkten einer Probe erreicht werden kann. Eine typische MIS-Tunnelkontaktprobe mit zusätzlicher aufgedampfter CsCl-Schicht ist in Abb. 4.1 b) dargestellt.

Die vergleichsweise einfache Herstellungssequenz zeigt Abb. 4.2, welche ebenfalls die Prozessierung von MIS-Kondensatoren angibt. MIS-Tunnelkontaktproben werden zur Messung von  $I(U)$ -Kennlinien verwendet sowie für Hochfrequenz- (HF)  $C(U)$ -Messungen. Aufgrund der guten Leitfähigkeit der Tunnelkontakte sind diese jedoch für Niederfrequenz- (LF)  $C(U)$ -Messungen nicht geeignet. Daher werden für derartige Messungen MIS-Kondensatoren verwendet, welche eine isolierende Oxidschicht mit einer Dicke von 10 - 250 nm besitzen. Außerdem sind zur Messung der Austrittsarbeitsdifferenz zwischen Metall und Silizium Proben mit unterschiedlichen Oxidschichtdicken notwendig, um den Einfluss fester Ladungen auf die Flachbandspannung zu eliminieren. Das Oxid wird in einem Quarzrohrföfen bei  $1050^\circ\text{C}$  hergestellt, wodurch sich ein qualitativ hochwertiges Oxid mit einer geringen Störstellendichte  $D_{it}$  ergibt. Die resultierende Oxidschichtdicke beträgt ca. 250 nm, durch Ätzen in Flusssäure kann sie auf den gewünschten Wert verringert werden.

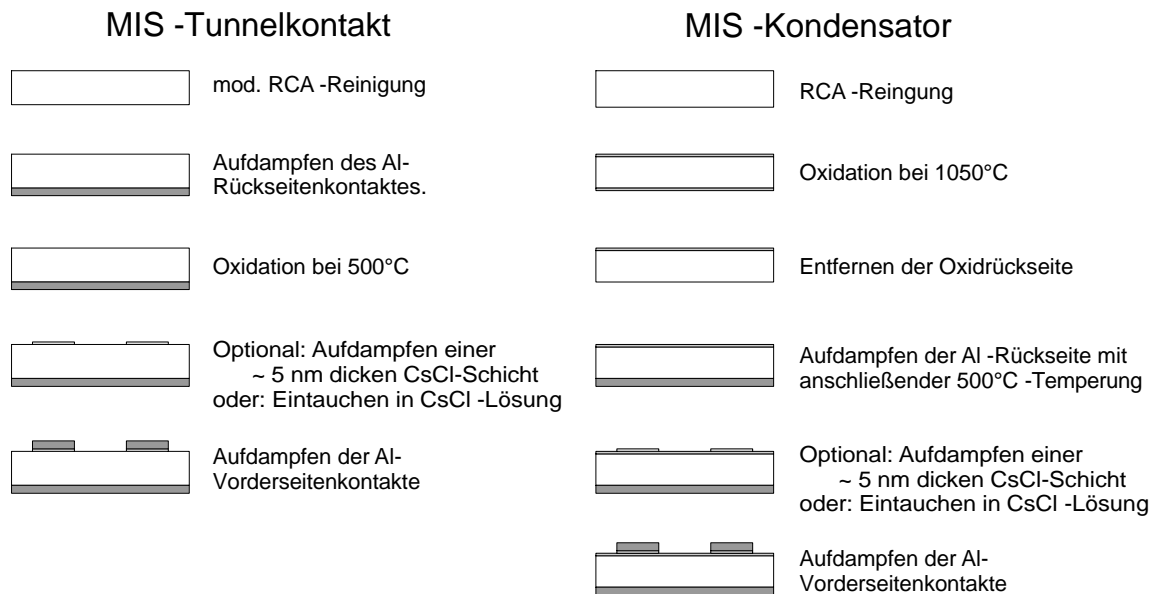


Abbildung 4.2: Herstellungssequenz der untersuchten MIS-Tunnelkontaktproben bzw. der MIS-Kondensatoren. Dabei kann das Metall des Vorderseitenkontaktes variieren, die CsCl-Schicht ist optional.

## 4.2 $I(U)$ -Kennlinien verschiedenartiger MIS-Dioden

### 4.2.1 MIS-Dioden mit CsCl-Schicht

In Kapitel 2.2.2 ist die Bedeutung der Bandverbiegung  $\psi_s$  für die Kontakteigenschaften und ihre Abhängigkeit von der Austrittsarbeitdifferenz  $\Delta\phi_{ms}$  zwischen Halbleiter und Kontaktmetall dargestellt worden. Es ist daher bereits früh versucht worden, Metalle mit möglichst geringer Austrittsarbeit wie Magnesium als Kontaktmaterial zu verwenden [BLAKERS und GREEN 1981]. Aufgrund der starken chemischen Reaktivität haben sich solche Kontakte jedoch als instabil erwiesen und sind daher für praktische Anwendungen nicht brauchbar. Zuverlässige und langzeitstabile MIS-Kontakte können mit Aluminium hergestellt werden, jedoch weisen diese verglichen mit  $pn$ -Kontakten höhere Sperrströme und Serienwiderstände auf. Eine mögliche Verbesserung dieser Al/SiO<sub>x</sub>/p-Si Kontakte wurde bereits in [MEYER et al. 1998] und [NEUHAUS et al. 1998] vorgestellt. Hierbei wird durch Eintauchen der Proben vor der Metallisierung in eine CsCl-haltige Acetonlösung eine sehr geringe Menge CsCl in das Kontaktsystem zwischen Oxid und Aluminium eingebaut („CsCl-Dip“). Die so erzielte Verringerung des Sättigungssperrstromes und die verbesserte Leitfähigkeit können durch eine aufgrund des Cäsiumchlorids vergrößerte Austrittsarbeitdifferenz erklärt werden. Diese Vorteile wurden bereits von [METZ et al. 1997] an MIS-Inversionsschichtsolarzellen nachgewiesen, welche einen Anstieg der Leerlaufspannung von etwa 10 mV und einen um ca. 2% verbesserten Füllfaktor

aufwiesen.

Im Folgenden wird nun gezeigt, dass durch eine mittels Vakuumaufdampfung zwischen Oxid und Aluminium eingebrachte dünne CsCl-Schicht eine weitere Verbesserung der Kontakteigenschaften erreicht werden kann.

Abb. 4.3 zeigt einen Vergleich der gemessenen  $I(U)$ -Kennlinien dreier verschiedenartiger Al/SiO<sub>x</sub>/p-Silizium-Kontakte.

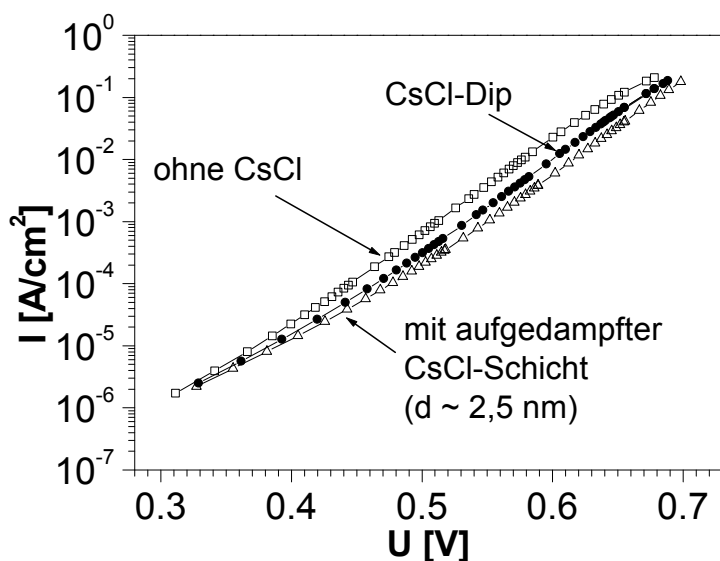


Abbildung 4.3: Gemessene  $I(U)$ -Dunkelkennlinien von Al/SiO<sub>x</sub>/p-Si Kontakten mit CsCl-Schicht, mit CsCl-Dip und ohne CsCl. Die durchgezogenen Linien stellen das Ergebnis eines Fits anhand eines Zwei-Dioden-Modells (siehe Gl. 2.52) dar. Die zugehörigen Parameter sind in Tab. 4.1 aufgeführt.

Die Kurven zeigen, dass durch Einfügen von CsCl in das Kontaktsystem eine deutliche

MIS-Kontakt	ohne CsCl	mit CsCl-Dip	mit CsCl-Schicht
$J_{01}$ [A/cm <sup>2</sup> ]	$6,5 \cdot 10^{-12}$	$1,3 \cdot 10^{-12}$	$6,6 \cdot 10^{-13}$
$n_1$	1,06	1,02	1,01
$R_s$ [Ωcm <sup>2</sup> ]	0.042	0.026	0.020

Tabelle 4.1: Fitparameter der  $I(U)$ -Kennlinien aus Abb. 4.3.

Reduktion sowohl der Sättigungssperrströme als auch der Serienwiderstände erreicht werden kann. Für Proben, bei welchen das CsCl in Form eines Dips eingebracht wurde,



ergibt sich ein um den Faktor fünf kleinerer Sättigungssperrstrom, während der Serienwiderstand fast halbiert wird. Berücksichtigt man, dass der Widerstandsbeitrag des Wafers ca.  $0.014 \Omega\text{cm}^2$  beträgt, so wird die Verbesserung, welche durch Einfügen von CsCl in den Kontakt erreicht wird, noch deutlicher. Wichtig dabei ist, dass der Kontaktwiderstand kein Ohm'sches Verhalten zeigt, sondern durch das Tunneln der Ladungsträger durch den Isolator bestimmt wird (siehe Kap. 2.2.2) und somit sehr empfindlich von der Isolatorschichtdicke abhängt. Der Ohm'sche Anteil am Gesamtwiderstand des Kontaktes beträgt lediglich weniger als  $1 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$  [GRAUVOGL 1997].

Durch Einfügen einer etwa 2.5 nm dicken aufgedampften CsCl-Schicht kann eine weitere Halbierung des Sättigungssperrstromes erreicht werden. Der Wert für  $J_{01}$  von  $6.6 \cdot 10^{-13} \text{ A/cm}^2$  entspricht dabei in etwa Werten von phosphordiffundierten Emittoren mit Schichtwiderständen von  $100 \Omega/\square$ . Somit besitzen MIS-IL-Solarzellen in Hinblick auf die Kontakteigenschaften ein vergleichbares Leerlaufspannungspotential wie diffundierte MINP-Solarzellen [METZ und HEZEL 1997], welche für texturierte Zellen Werte von 660 mV erreichen. Die an realen MIS-IL-Solarzellen (Siehe Kap. 6) gemessenen geringeren Werte von 625 mV sind durch Verluste aufgrund der relativ schlechten Passivierung des Inversionsschichtemitters bedingt [KUHLMANN 1998]. In Kap. 5 werden hierzu detailliertere Untersuchungen vorgestellt.

Mindestens ebenso wichtig wie der verringerte Sättigungssperrstrom ist die Reduktion

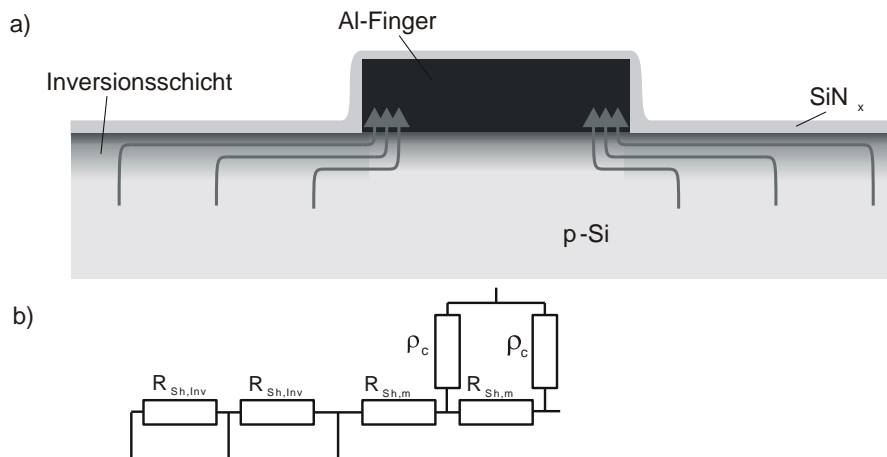


Abbildung 4.4: a) Elektronenfluss in einem MIS-Finger im Falle einer beleuchteten Solarzelle. b) Zugehöriges Ersatzschaltbild.

des Kontaktwiderstands, welche durch Einfügen von CsCl in das Kontaktsystem bewirkt wird. MIS-Kontakte mit aufgedampfter CsCl-Schicht weisen dabei einen noch kleineren Kontaktwiderstand auf als Kontakte, welche mittels CsCl-Dip modifiziert wurden. Die

Ursachen des verringerten Serienwiderstandes liegen in der vergrößerten Austrittsarb-  
 beitsdifferenz  $\Delta\phi_{ms}$  zwischen Kontaktmetall und Silizium und der daraus resultierenden  
 größeren Bandverbiegung  $\psi_s$ . Eine genauere Betrachtung hierzu erfolgt in Abschnitt 4.3.  
 Die in Tab. 4.1 angegebenen Kontaktwiderstände  $R_s$  stellen für MIS-Inversionsschicht-  
 solarzellen nur im unbeleuchteten Fall den spezifischen Kontaktwiderstand  $\rho_c$  dar. Im be-  
 leuchteten Fall erfolgt der Stromfluss dreidimensional über den Inversionsschichtemitter  
 in den Kontaktfinger (siehe Abb. 4.4). Unterhalb der MIS-Kontaktfinger fließt daher  
 auch eine laterale Stromkomponente, weshalb der Inversionsschichtwiderstand  $R_{Sh,m}$   
 unter dem MIS-Kontakt für den Gesamtkontaktwiderstand  $R_C$  berücksichtigt werden  
 muss [MEIER und SCHRODER 1984]. Für den Stromfluss in den Kontakt gilt

$$R_C = \frac{\sqrt{R_{Sh,m}\rho_c}}{2 \tanh(W/2L_T)}, \quad (4.1)$$

wobei  $W$  die Breite eines Kontaktfingers ist und  $L_T$  die Transferlänge, welche sich be-  
 rechnet mit

$$L_T = \sqrt{\frac{\rho_c}{R_{Sh,m}}}. \quad (4.2)$$

Unter der Annahme  $W > 5L_T$  vereinfacht sich Gl. 4.1 zu

$$R_C = \frac{1}{2} \sqrt{R_{Sh,m}\rho_c}. \quad (4.3)$$

Leider ist  $R_{Sh,m}$  aufgrund der wesentlich besseren Leitfähigkeit des darüberliegenden  
 Metallkontaktes keiner direkten Messung zugänglich. Jedoch gilt

$$R_{Sh,m} = \frac{1}{Q_{scr}\mu_e}. \quad (4.4)$$

Unter der Annahme, dass die Beweglichkeit der Elektronen  $\mu_e$  durch die CsCl-Schicht  
 nicht beeinflusst wird, ist  $R_{Sh,m}$  also nur von der Raumladungszonenladung  $Q_{scr}$  und  
 somit wegen Gl. 2.31 im Wesentlichen von der Bandverbiegung  $\psi_s$  abhängig. Aufgrund  
 der erhöhten Austrittsarb-  
 beitsdifferenz  $\Delta\phi_{ms}$  und der daraus resultierenden stärkeren  
 Bandverbiegung  $\psi_s$  führt das Einfügen von CsCl in das Kontaktsystem also zu einer  
 höheren Leitfähigkeit der Inversionsschicht unter dem Metallkontakt. Wegen der Unsi-  
 cherheiten bezüglich  $\mu_e$  und  $\psi_s$  ist es allerdings nicht möglich, genauere Zahlenwerte für  
 $R_{Sh,m}$  anzugeben. [KUHLMANN 1998] gibt Werte im Bereich von  $10^5 - 10^6 \Omega/\square$  an.

Im Gegensatz zu  $R_{Sh,m}$  kann der Kontaktwiderstand  $R_C$  gemessen werden. Das Prinzip  
 einer solchen Messung besteht darin, MIS-Kontaktfinger der Länge  $l$  in unterschiedli-  
 chen Abständen  $d$  auf einem Siliziumwafer aufzubringen und in den Bereichen zwischen  
 diesen Fingern einen Inversionsschichtemitter zu verwenden [SCHRODER 1990]. Mittels  
 Vierspitzenmessung wird nun der Widerstand zwischen jeweils benachbarten Kontakt-  
 streifen bestimmt. Da zwischen  $d$  und  $R$  die Beziehung

$$R = 2R_C + \frac{d}{l} R_{Sh,Inv} \quad (4.5)$$

gilt, können sowohl  $R_C$  als auch der Schichtwiderstand der Inversionsschicht  $R_{Sh,Inv}$  mittels einer derartigen Messung bestimmt werden. Gegenüber einer zweiten Methode zur Bestimmung des Kontaktwiderstandes, welche auf einer Messung über viele Kontaktfinger gleichen Abstandes beruht, hat das in dieser Arbeit verwendete Messverfahren den Vorteil, das  $R_{Sh,Inv}$  nicht bekannt sein muss und das mittels linearer Regression eine statistische Kontrolle der Qualität der Messung möglich ist. Die in Tabelle 4.2 dargestellten

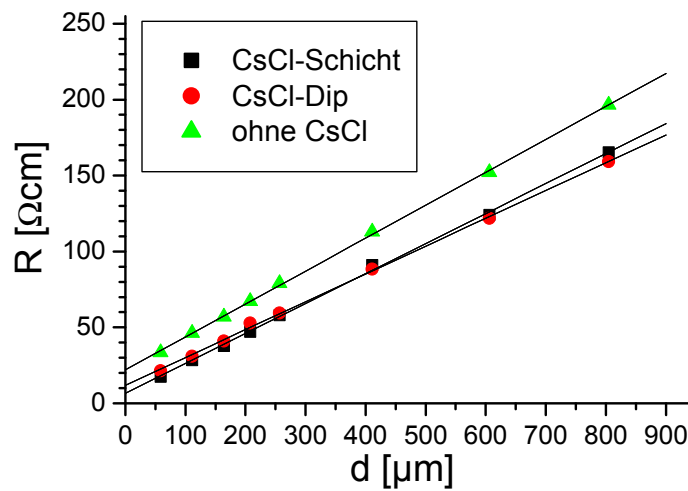


Abbildung 4.5: Messung des Kontaktwiderstandes für drei unterschiedliche MIS-Kontakte.

MIS-Kontakt	ohne CsCl	mit CsCl-Dip	mit CsCl-Schicht
$R_C[\Omega\text{cm}]$	$22,0 \pm 0,7$	$11,8 \pm 0,9$	$6,5 \pm 1,0$

Tabelle 4.2: Parameter der Kontaktwiderstandsmessung aus Abb. 4.5.

Ergebnisse zeigen, dass auch für den beleuchteten Fall die Kontakte mit aufgedampfter CsCl-Schicht die besten Ergebnisse aufweisen. Hierzu tragen sowohl der verringerte Kontaktwiderstand  $\rho_c$  als auch die erhöhte Inversionsschichtleitfähigkeit  $R_{Sh,m}$  bei. Zu beachten ist allerdings, dass die Messung in Abb. 4.5 nur bei geringen Spannungen und somit geringen Stromstärken durchgeführt werden kann, weshalb der aus der Tunnelbegrenzung resultierende Kontaktwiderstand  $\rho_c$  in allen Fällen kleiner ist als unter Standardbetriebsbedingungen in realen MIS-IL-Solarzellen.

### 4.2.2 Variation der CsCl-Schichtdicke

Durch die Methode des CsCl-Dip's lassen sich nur kleinste Mengen CsCl in das Kontaktsystem einbringen. Der Vorteil der Vakuumaufdampfung besteht nun darin, dass man beliebige Schichtdicken aufdampfen kann und somit eine Optimierung der CsCl-Schichtdicke möglich ist. Dabei ist eine obere Grenze durch die sehr geringe Leitfähigkeit des Ionenleiters CsCl gegeben, die untere Grenze besteht in einer nicht mehr vollständigen Bedeckung der Tunnelisolatoroberfläche.

Die Herstellung der CsCl-Schichten erfolgt mittels Vakuumverdampfung aus einer Knudsenzelle bei 300°C. Die Schichtdickenvariation wird dabei durch Variation der Beschichtungsdauer erreicht. Zur Kalibrierung der Schichtdicke wurde eine etwa 100 nm dicke CsCl-Schicht auf einem Siliziumsubstrat aufgebracht und mittels Ellipsometrie vermessen. Mittels des so ermittelten und regelmäßig kontrollierten Kalibrierfaktors lässt sich dann jeweils die aufgedampfte CsCl-Schichtdicke in Abhängigkeit von der Beschichtungsdauer bestimmen.

Da der MIS-Kontakt wesentlich von der Austrittsarbeitsdifferenz  $\Delta\phi_{ms}$  zwischen Kon-

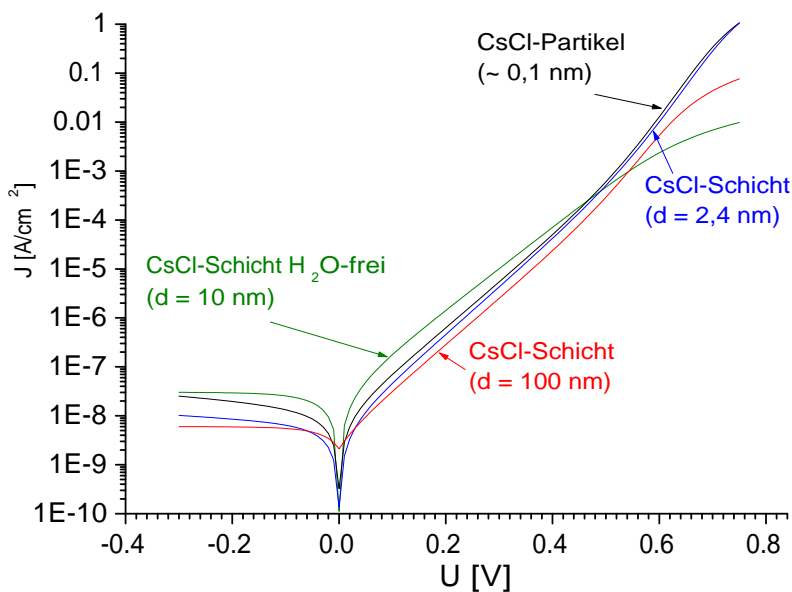


Abbildung 4.6: Gemessene  $I(U)$ -Kennlinien von MIS-Kontakten mit CsCl-Schichten unterschiedlicher Schichtdicke. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind einige Kurven nicht dargestellt, deren Parameter in Tab 4.3 aufgeführt sind. Die Beschichtungsdauer der Probe 0,1 nm entspricht einer Schichtdicke von 0,1 nm, da die Gitterkonstante von CsCl jedoch bereits 0,41 nm beträgt, kann es sich hierbei nicht um eine geschlossene Schicht handeln, sondern es liegen vermutlich CsCl-Inseln vor. Die besonderen Eigenschaften der H<sub>2</sub>O-freien Probe werden im Text näher erläutert.

CsCl-Schichtdicke	$J_{01}$ [ $\text{A}/\text{cm}^2$ ]	$n_1$	$R_s$ [ $\Omega\text{cm}^2$ ]
$\sim 0,1$ nm	$1,07 \cdot 10^{-12}$	1,01	0,026
1,0 nm	$6,99 \cdot 10^{-13}$	1,007	0,02
2,4 nm	$6,86 \cdot 10^{-13}$	1,006	0,019
20 nm	$6,92 \cdot 10^{-13}$	1,008	0,024
100 nm	$7,09 \cdot 10^{-13}$	1,02	1,03
10 nm ohne $\text{H}_2\text{O}$	$8,13 \cdot 10^{-13}$	1,05	10,18

Tabelle 4.3: Parameter der  $I(U)$ -Kennlinien aus Abb. 4.6.

takt und Silizium beeinflusst wird, sollte bereits eine geschlossene CsCl-Schicht zu einer maximalen Bandverbiegung  $\psi_s$  und somit zu minimalen Sättigungssperrströmen  $j_0$  führen.

Anhand der Messkurven in Abb. 4.6 und der Parameter aus Tab. 4.3 zeigt sich, dass optimale Kontakteigenschaften für einen weiten Bereich der CsCl-Schichtdicken zwischen 1 nm und 20 nm erreicht werden können. Dabei schwanken sowohl die Werte für  $J_{01}$  als auch die Serienwiderstände  $R_s$  nur geringfügig.

Für die Probe mit einer CsCl-Schichtdicke von nominell 0,1 nm kann keine geschlossene Schicht vorliegen, da die Gitterkonstante von CsCl bereits 0,41 nm beträgt. Ihre  $I(U)$ -Kennlinie ähnelt der eines durch CsCl-Dip modifizierten MIS-Kontaktes. Dieses unterstützt die Vermutung, dass durch das Verfahren des CsCl-Dips ebenfalls keine geschlossene CsCl-Schicht auf dem Wafer erzeugt werden kann, sondern nur einzelne CsCl-Inseln entstehen, welche allerdings bereits einen sehr starken Einfluss auf den MIS-Kontakt haben.

Für CsCl-Schichtdicken von 100 nm macht sich bereits der Serienwiderstandsbeitrag der CsCl-Schicht deutlich bemerkbar. Dabei ist zu beachten, dass die Leitfähigkeit des Ionenleiters CsCl sehr stark vom Wassergehalt abhängig ist. Bereits kleine Mengen Wasser, welche durch normale Lagerung an Luft vom hydrophilen CsCl absorbiert werden, führen zu einer stark erhöhten Mobilität der Ionen und somit zu einer entsprechenden Zunahme der Leitfähigkeit. Dampft man dagegen eine wasserfreie 10 nm dicke CsCl-Schicht und über diese ohne das Vakuum zu brechen eine Al-Schicht auf, so kann das CsCl praktisch als wasserfrei angesehen werden. Eine derartige Schicht weist einen sehr hohen Serienwiderstand auf und ist für MIS-Kontakte ungeeignet.

### 4.2.3 MIS-Dioden mit Nickel als Kontaktmetall

Üblicherweise wird für MIS-Tunneldioden Aluminium als Kontaktmetall verwendet. Die Gründe sind einerseits seine relativ geringe Austrittsarbeit von 4,1 eV [LIDE 2001], andererseits die moderate Reaktivität, welche die Verwendung eines dünnen Siliziumoxids als Isolator ermöglicht, im Gegensatz beispielsweise zu Magnesium. Durch Einfügen einer CsCl-Schicht ist es jedoch möglich, auch mit edlen Metallen wie beispielsweise Nickel

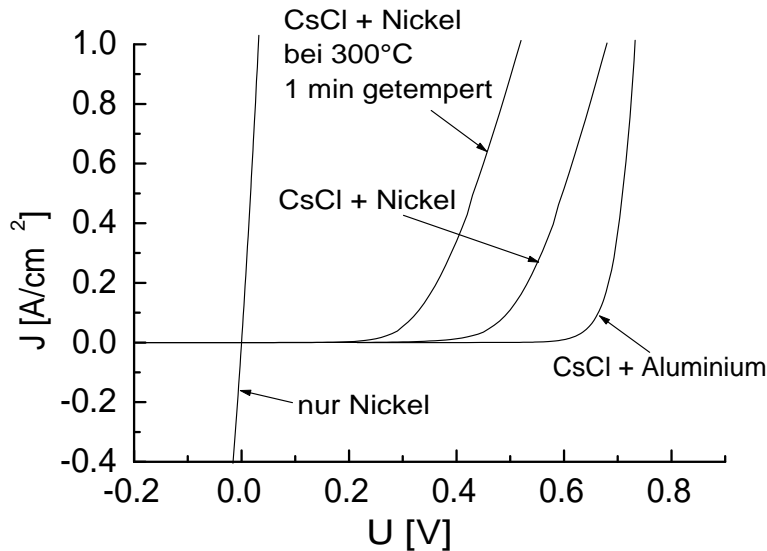


Abbildung 4.7: Vergleich der  $I(U)$ -Kennlinien von Ni/SiO<sub>x</sub>/p-Si Kontakten mit und ohne CsCl-Schicht. Der Kontakt ohne CsCl zeigt ein „quasihohmsches“ Verhalten, während der Kontakt mit CsCl-Schicht eindeutig eine Diodenkennlinie aufweist.

eine Inversionsschicht im Silizium und somit eine MIS-Tunneldiode zu erzeugen.

Abb. 4.7 zeigt die Kennlinien von Ni/SiO<sub>x</sub>/p-Si Kontakten mit und ohne aufgedampfter CsCl-Schicht im Vergleich mit einem Al/CsCl/SiO<sub>x</sub>/p-Si Kontakt. Dabei wird deutlich, dass der Nickelkontakt ohne CsCl ein „quasihohmsches“ Verhalten aufweist, während sich durch Einfügen einer aufgedampften CsCl-Schicht eindeutig ein Diodenverhalten ergibt. Der Unterschied kann durch die hohe Austrittsarbeit von Nickel, welche 5.1 eV [LIDE 2001] beträgt, erklärt werden. Diese führt im Silizium zu leichter Akkumulation und somit zum beobachteten ohmschen Verhalten. Durch Einfügen der CsCl-Schicht in den Kontakt wird die geringe Austrittsarbeit des CsCl bestimmend, da diese Schicht nun den Kontakt mit dem Tunnelisolator herstellt.

Die Erklärung für den Unterschied zwischen den Kontaktmaterialien Nickel und Aluminium besteht darin, dass beide Metalle in geringen Mengen in CsCl gelöst werden und zur CsCl-Oxid-Grenzfläche gelangen. Dabei wird Nickel aufgrund seiner hohen Austrittsarbeit die Bandverbiegung stark verringern, während Aluminium mit seiner deutlich niedrigeren Austrittsarbeit nur einen sehr viel kleineren Einfluss ausübt. Auch die starke Zunahme des Sättigungssperrstromes nach einer Temperung bei 300°C für eine Minute ist ein Indiz für eine Diffusion von Nickel zur CsCl-SiO<sub>x</sub>-Grenzfläche. Das Temperverhalten von Al/SiO<sub>x</sub>/p-Si Kontakten mit und ohne CsCl wird in Kapitel 4.4 genauer untersucht.

#### 4.2.4 MIS-Kontakte auf texturierten Oberflächen

Ein wichtiges Merkmal hocheffizienter Solarzellen ist die Verbesserung der optischen Eigenschaften mittels einer Textur [HAYNOS et al. 1974]. Weit verbreitet ist beispielsweise das anisotrope Ätzen der (100)-Oberfläche des Siliziumwafers in einer verdünnten NaOH-Lösung. Dies erzeugt zufällig angeordnete Pyramiden, deren Oberflächen den (111)-Ebenen des Siliziums entsprechen. Neben den Vorteilen einer verringerten Reflexion und einer vergrößerten Weglänge in Solarzellen („light trapping“) sind jedoch auch Nachteile mit einer Textur verbunden. So wird die mechanische Stabilität von Siliziumwafern verringert [COLEMAN et al. 1976], insbesondere jedoch vergrößert sich die Oberfläche und somit auch die Oberflächenrekombination. Hierin liegt der Grund, weshalb texturierte Solarzellen in der Regel geringere Leerlaufspannungen aufweisen als vergleichbare planare Zellen.

Auch MIS-IL-Solarzellen erreichen die höchsten Wirkungsgrade mit texturierten Zellen. Daher ist das Verhalten von MIS-Kontakten auf texturierten Oberflächen von starkem Interesse, da dies einen der wesentlichen Anwendungsbereiche darstellt. In

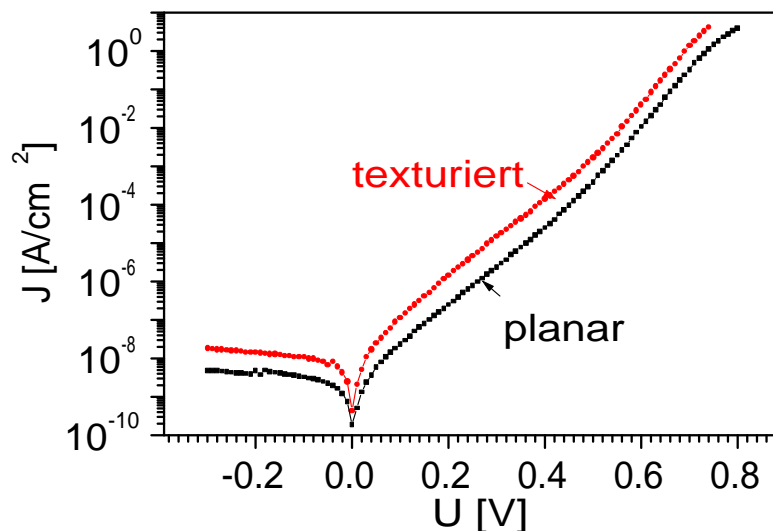


Abbildung 4.8: Vergleich der Kennlinien von MIS-Kontakten auf planaren und texturierten Wafern.

Abb. 4.8 ist ein Vergleich der  $I(U)$ -Kennlinien von MIS-Kontakten auf planaren und texturierten Wafern dargestellt. Es zeigt sich, dass durch die Textur ein Anstieg des Sättigungssperrstromes von  $J_{01} = 6.6 \cdot 10^{-13} \text{ A/cm}^2$  auf  $J_{01} = 3.7 \cdot 10^{-12} \text{ A/cm}^2$  bewirkt wird. Dieser Anstieg kann nicht allein durch die Oberflächenvergrößerung um den Faktor 1.73 erklärt werden. Vielmehr dürfte die Ursache in der (111)-Oberfläche der texturierten Proben liegen. Es ist aus der Literatur bekannt [WHITE und CRICCHI 1972], dass Si-SiO<sub>2</sub>-Grenzflächen mit (111)-Orientierung eine etwa eine Größenordnung höhere Grenz-

flächenzustandsdichte aufweisen als bei (100)-Orientierung. Diese erhöhte Zustandsdichte manifestiert sich in MIS-Kontakten durch einen Anstieg der Sperrströme. Leider konnten im Rahmen dieser Arbeit keine Untersuchungen an planaren (111)-orientierten Wafern durchgeführt werden, da diese nicht in geeigneten Dotierungen verfügbar waren. Diese starke Abhängigkeit der Grenzflächenzustandsdichte von der Orientierung der Oberfläche ist auch ein wesentlicher Grund für den Unterschied von  $\sim 25$  mV in den Leerlaufspannungen von planaren und texturierten MIS-IL-Solarzellen. Die Oberflächenvergrößerung allein bewirkt in PC1D-Simulationen lediglich eine um  $\sim 12$  mV verringerte Leerlaufspannung. Bei Solarzellen mit diffundierten Emittern ist der Einfluss der Oberfläche geringer, da sie bereits durch den  $pn$ -Übergang eine gewisse Feldeffektpassivierung aufweist.

### 4.3 Bestimmung der Austrittsarbeitendifferenz verschiedenartiger MIS-Proben

Die unterschiedlichen Eigenschaften der im vorherigen Abschnitt vorgestellten MIS-Kontakte beruhen vorrangig auf den unterschiedlichen Austrittsarbeiten  $\phi_m$  der verwendeten Kontaktmetalle bzw. des Cäsiumchlorids. Mit Hilfe der in Kap. 3.2.1 vorgestellten Messmethode kann die für den MIS-Kontakt wesentliche Austrittsarbeitendifferenz  $\Delta\phi_{ms}$  zwischen Kontaktmaterial und Silizium bestimmt werden. Abb. 4.9 zeigt die Resultate derartiger Messungen für verschiedene Kontaktsysteme.

Die Ergebnisse in Tab. 4.4 verdeutlichen den dominierenden Einfluss, welchen die CsCl-Schicht auf die Austrittsarbeitendifferenz hat. Insbesondere für Nickel werden die Kontakteigenschaften durch Einfügen der CsCl-Schicht wesentlich verändert. Ein Nickelkondensator ohne CsCl weist praktisch keine Austrittsarbeitendifferenz zu  $p$ -Si (mit spezifischem Widerstand von  $0,5\Omega cm$ ) auf. Es ergibt sich somit keine Bandverbiegung im Halbleiter, weshalb ein MIS-Tunnelkontakt mit diesem Schema ein ohmsches Verhalten zeigt.

Für Proben mit CsCl-Schicht ergibt sich dagegen eine sehr hohe negative Austrittsarbeitendifferenz von  $\Delta\phi_{ms} = -1.55eV$ . Dabei ist allerdings zu beachten, dass dieser Wert nicht unmittelbar auf die Bandverbiegung übertragen werden kann. Bei dünnen Tunneloxiden, welche hohe Grenzflächenzustandsdichten  $D_{it}$  aufweisen, kann eine kleine Zunahme der Bandverbiegung  $\psi_s$  eine stark erhöhte Grenzflächenladung  $Q_{it}$  bewirken, welche einer weiteren Zunahme von  $\psi_s$  entgegenwirkt („Fermi-level-pinning“). Dennoch ist die starke Zunahme von  $\Delta\phi_{ms}$  die Erklärung für die in Abschnitt 4.2.3 vorgestellte Diodenkennlinie, welche einen Ni/CsCl/SiO<sub>x</sub>/ $p$ -Si-Kontakt kennzeichnet.

„Fermi-level-pinning“ ist auch ein Grund, weshalb ein Nickel-Kontakt mit CsCl-Schicht einen wesentlich höheren Sättigungssperrstrom  $J_0$  aufweist als ein Aluminium-Kontakt ohne CsCl-Schicht, obwohl letzterer nur eine deutlich kleinere Austrittsarbeitendifferenz  $\Delta\phi_{ms}$  aufweist. Nickel verursacht jedoch eine starke Zunahme der Grenzflächenzustandsdichte, welche aufgrund der zuvor erwähnten Umladungseffekte zu einer verringerten



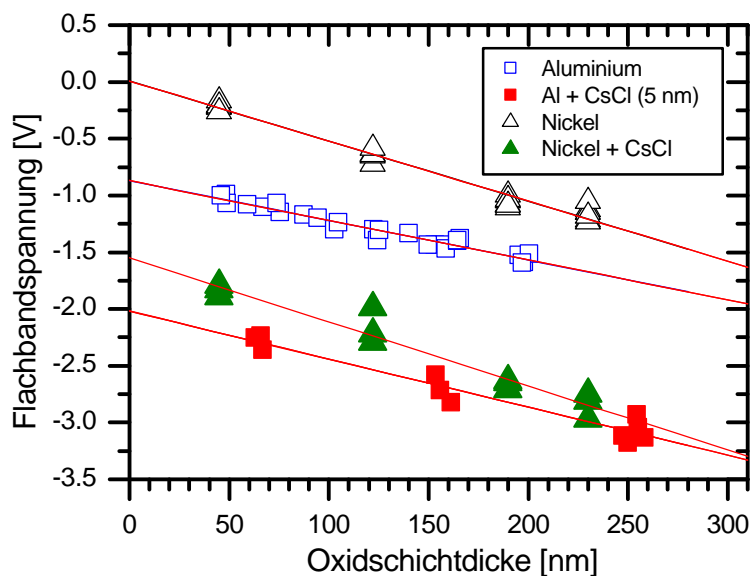


Abbildung 4.9: Vergleich der Austrittsarbeitsdifferenz zwischen Kontaktmaterial und  $0,5 \Omega\text{cm}$   $p$ -Si in MIS-Kondensatoren. Verglichen werden Kontakte aus Aluminium bzw. Nickel jeweils mit und ohne 5 nm dicker CsCl-Schicht. Die abweichenden Oxidladungen resultieren aus der Verwendung unterschiedlich gewachsener Oxide.

Bandverbiegung und auch zu erhöhter Grenzflächenrekombination führt.

Der Vergleich der Aluminium MIS-Kontakte mit und ohne CsCl-Schicht erklärt den Vorteil der zusätzlichen CsCl-Schicht in realen MIS-IL-Solarzellen. CsCl bewirkt auch im Aluminium MIS-Kontakt ein deutlich negativeres  $\Delta\phi_{ms}$ . Diese Verbesserung bewirkt eine stärkere Bandverbiegung  $\psi_s$  und führt daher zu der Verringerung von  $J_0$ , welche in Abschnitt 4.2.1 bereits nachgewiesen wurde. In Abb. 4.10 sind Messungen von  $\Delta\phi_{ms}$  für verschiedene Aluminium MIS-Kondensatoren aufgeführt. Diese Messungen zeigen, dass durch Einfügen von CsCl in MIS-Kondensatoren in jedem Fall eine deutlich negativere Austrittsarbeitsdifferenz  $\Delta\phi_{ms}$  erreicht werden kann als mit reinem Aluminium. Dabei weisen Proben mit verschiedenartigen CsCl-Schichten jedoch erhebliche Unterschiede auf. Bereits bei einer Bedeckung mit weniger als einer Atomlage (bezeichnet mit  $\sim 0,1$  nm) ist eine starke Abnahme zu einem negativerem  $\Delta\phi_{ms}$  hin zu beobachten. Allerdings streuen die  $\Delta\phi_{ms}$ -Werte für derartige Proben mit einer Standardabweichung von 0,2 eV recht stark. Erklärt werden kann dies durch einen schwankenden Bedeckungsgrad des Halbleiters mit CsCl. Ein vergleichbares Verhalten zeigen Kondensatoren, welche mittels CsCl-Dip behandelt wurden, woraus gefolgert werden kann, dass bei diesem Verfahren ebenfalls keine geschlossene Schicht, sondern nur einzelne CsCl-Partikel bzw. Inseln auf dem Silizium abgeschieden werden.

Für CsCl-Schichtdicken im Bereich von 2,4 nm bis 100 nm werden konstante Werte von

Kontaktmaterial	$\Delta\phi_{ms}$ [eV]	$\Delta(\Delta\phi_{ms})$ [eV]
Aluminium	-0.84	0.03
Aluminium mit CsCl-Schicht (d = 5 nm)	-2.02	0,07
Nickel	0.01	0.04
Nickel mit CsCl-Schicht (d = 5 nm)	-1.55	0.07

Tabelle 4.4: Gemessene Austrittsarbeitsdifferenzen  $\Delta\phi_{ms}$  gemäß Abb. 4.9. Die letzte Spalte gibt den Messfehler  $\Delta(\Delta\phi_{ms})$  an.

ca. -2,03 eV gemessen. Aus dieser Konstanz kann auf geschlossene CsCl-Schichten ab  $d \approx 2$  nm geschlossen werden, denn bei diesen wird  $\Delta\phi_{ms}$  im Wesentlichen nur durch das CsCl bestimmt und nicht durch den Metallkontakt. Derartige Kontakte weisen dabei selbst im Vergleich mit Magnesium MIS-Kontakten ( $\Delta\phi_{ms} \approx -1,3$  eV) eine wesentlich stärkere Austrittsarbeitsdifferenz auf und sind somit optimal für MIS-Kontakte insbesondere in Solarzellen geeignet. In dieser Verbesserung von  $\Delta\phi_{ms}$  liegt auch die Begründung für die hervorragenden Werte der Sättigungssperrströme  $J_0$ , welche bereits in Abschnitt 4.2 vorgestellt wurden.

Bemerkenswert ist die Austrittsarbeitsdifferenz der wasserfrei prozessierten Probe. Mit  $\Delta\phi_{ms} = -2,26$  eV weist sie noch bessere Werte auf als herkömmliche Vergleichsproben, welche während der Herstellung feuchter Luft ausgesetzt werden. Wasser reduziert somit den Betrag von  $\Delta\phi_{ms}$ , es ist allerdings wie bereits erwähnt zur Erhöhung der Leitfähigkeit der CsCl-Schicht unverzichtbar.

Die maximale theoretisch erreichbare Austrittsarbeitsdifferenz sollte bei Verwendung

MIS-Kontakt	$\Delta\phi_{ms}$ [eV]	$\Delta(\Delta\phi_{ms})$ [eV]
nur Aluminium	-0,84	0,03
Al + CsCl ( $\sim 0,1$ nm)	-1,59	0,2
Al + CsCl ( $\sim 1,0$ nm)	-1,86	0,05
Al + CsCl ( 2,4 nm)	-2,02	0,03
Al + CsCl ( 100 nm)	-2,04	0,03
Al + CsCl ( 10 nm o. H <sub>2</sub> O)	-2,26	0,1
Al + CsCl ( CsCl-Dip)	-1,42	0,17

Tabelle 4.5: Werte für  $\Delta\phi_{ms}$  aus Abb. 4.10.

von metallischem Cäsium als Kontaktmaterial vorliegen, denn die zugehörige Austrittsarbeit  $\phi_{Cs} = 2,16$  eV stellt die kleinste aller Elemente dar. Mit der Elektronenaffinität  $\chi_{Si} = 4,05$  eV von Silizium, der Bandlücke  $E_g = 1,14$  eV sowie einem Abstand  $v_p = 0,17$  eV zwischen Fermi-niveau und Valenzband für  $0,5 \Omega\text{cm } p\text{-Si}$  ergibt sich gemäß

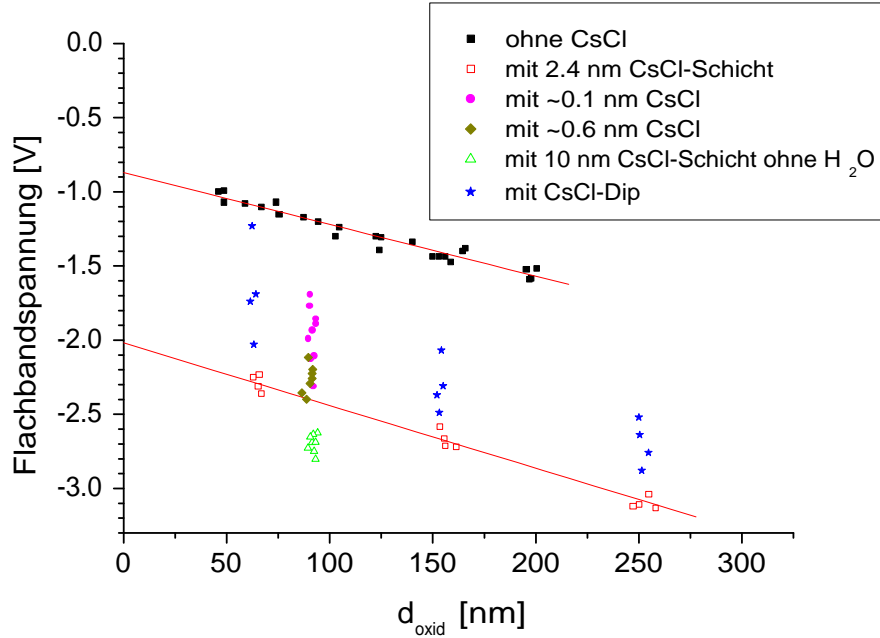


Abbildung 4.10: Vergleich der Austrittsarbeitsdifferenz in Al/CsCl/SiO<sub>x</sub>/p-Silizium-Kontakten. Die Oxidladung für alle Proben ist identisch, weshalb auch für Kontaktvarianten mit nur einer Schichtdicke ein Wert für  $\Delta\phi_{ms}$  bestimmt werden kann.

$$\Delta\phi_{ms} = \phi_m - \chi_{Si} - \frac{E_g}{q} + v_p \quad (4.6)$$

für einen Cäsiumkontakt ein  $\Delta\phi_{ms} = -2,86$  eV. Da metallisches Cäsium jedoch wie alle Elemente geringer Austrittsarbeit extrem reaktiv und somit nicht für stabile Kontakte verwendbar ist, stellt das Einfügen einer CsCl-Schicht eine einfache und funktionierende Möglichkeit dar, um eine maximale Austrittsarbeitsdifferenz  $\Delta\phi_{ms}$  in MIS-Kontakten zu erzielen.

## 4.4 Thermische Stabilität

Eine in Hinblick auf die Verwendbarkeit von MIS-Kontakten in Inversionsschichtsolarzellen wichtige Eigenschaft stellt die thermische Stabilität dar. Da in konventionellen MIS-IL-Solarzellen die passivierende Siliziumnitridschicht erst nach der Kontaktstellung aufgebracht wird, ist die für den Beschichtungsprozess maximal mögliche Temperatur durch die thermische Stabilitätsgrenze des MIS-Kontaktes gegeben. Für herkömmliche MIS-Kontakte liegt diese Grenze bei etwa 250°C. Aus der Literatur [LAUNGER et al. 1997] ist jedoch bekannt, dass bei 250°C Substrattemperatur hergestellte Siliziumnitridschichten deutlich schlechtere Passiviereigenschaften aufweisen als

solche Schichten, die unter optimalen Bedingungen bei 400°C aufgebracht werden. Eine Lösungsmöglichkeit stellt die Veränderung der Herstellungssequenz dar, sodass die Nitridpassivierung vor der Kontaktaufdampfung durchgeführt wird und somit keine Einschränkung der Beschichtungstemperatur gegeben ist. Dieser Weg wird beispielsweise mit der „truncated pyramid“-Solarzelle [GRAUVOGL und HEZEL 1998] und der ART („abraded ridge top“) MIS-IL-Solarzelle [MEYER et al. 1998] besprochen. Beide Ansätze führen zu verbesserten Leerlaufspannungen und somit zu einem erhöhten Wirkungsgrad, sie sind jedoch mit einem größeren Prozessaufwand verbunden und daher für eine industrielle Umsetzung nur bedingt geeignet.

In dieser Arbeit wird daher eine verbesserte thermische Stabilität der durch die aufgedampfte CsCl-Schicht modifizierten MIS-Kontakte ausgenutzt, um eine Temperung der fertigen MIS-IL-Solarzellen bei 300°C zu ermöglichen und so eine verbesserte Passivierung des Zwischenfingergebietes zu erreichen.

Abb. 4.11 zeigt anhand der Diodenkennlinie das Temperverhalten eines MIS-Kontaktes, welcher mittels CsCl-Dip modifiziert wurde. Die Temperatur beträgt jeweils 300°C, die unterschiedlichen Zeiten werden durch sukzessives Tempern einer einzelnen Probe realisiert.

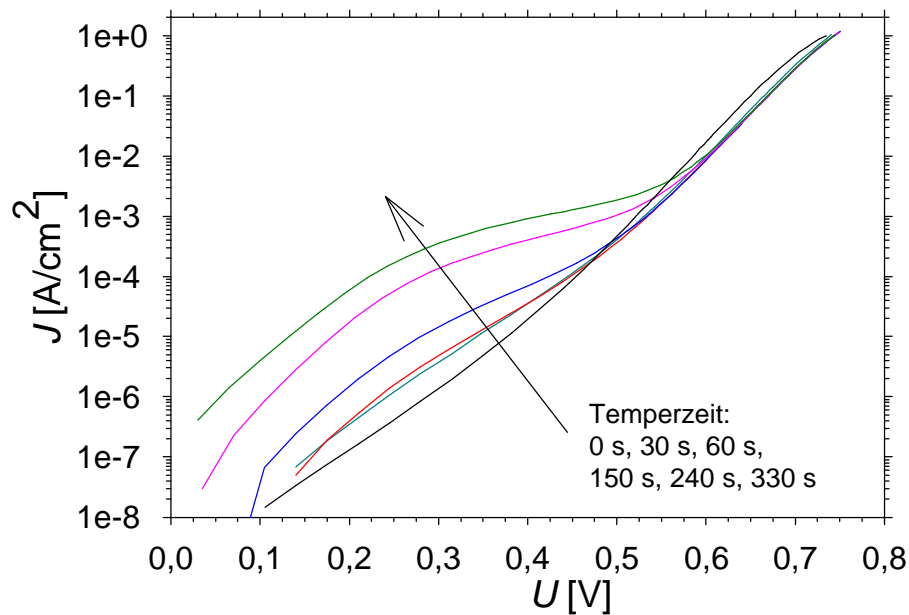


Abbildung 4.11: Temperung bei 300°C eines MIS-Kontaktes mit CsCl-Dip. Deutlich ist anhand der Verschiebung der  $I(U)$ -Kennlinie die Degradation zu erkennen, welche in MIS-IL Solarzellen zu einem reduzierten Füllfaktor führt.

Zunächst führt die thermische Behandlung zu einer Reduktion der Sättigungssperrströme  $J_0$ . Die Verbesserung der Kontakteigenschaften kann durch einen Formierungsprozess erklärt werden, wobei offene Bindungen an der Grenzfläche durch Al-O-Bindungen ge-

geschlossen werden. Dieser Vorgang wird anhand von GIR-Spektroskopie in Abschnitt 4.6 nachgewiesen. Außerdem kann in Analogie zum Alnealprozess die Reduktion von Wasser durch Aluminium atomaren Wasserstoff freisetzen, welcher wiederum freie Grenzflächenzustände („dangling bonds“) absättigt.

Gleichzeitig beginnen jedoch parallelgeschaltete Dioden („Shuntdioden“) die Kennlinie im unteren Strombereich zu dominieren. Diese Dioden weisen sehr hohe Sättigungssperrströme auf, sind jedoch aufgrund der ebenfalls mit ihnen verbundenen hohen Serienwiderstände nur für kleine Ströme relevant. Verursacht werden sie durch die Reduktion der  $\text{SiO}_x$ -Schicht mit Aluminium [BRENDDEL und HEZEL 1992]. Mit zunehmender Temperaturdauer nimmt der Flächenanteil der Shuntdioden zu und der mit ihnen verbundene Serienwiderstand sinkt soweit, dass sich die Degradation zunehmend auch im für Solarzellen wichtigen Stromdichtebereich  $J > 1 \cdot 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$  auswirkt. Eine detailliertere Betrachtung zur Bildung der Shuntdioden erfolgt in Abschnitt 4.5.1

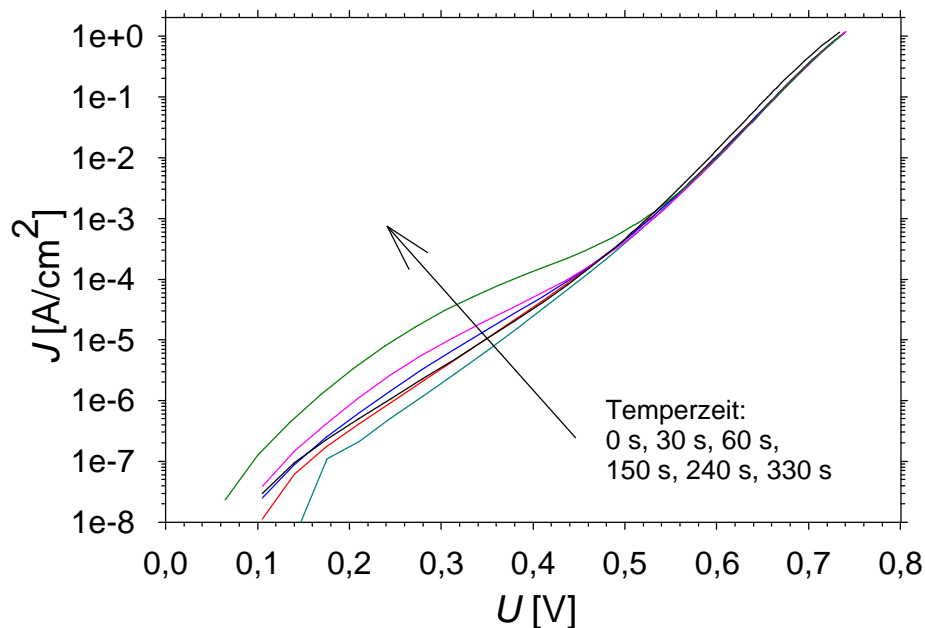


Abbildung 4.12: Temperung bei  $300^\circ\text{C}$  eines MIS-Kontaktes mit CsCl-Schicht.

Abb. 4.12 zeigt die Temperung eines MIS-Kontaktes mit CsCl-Schicht. Das Degradationsverhalten ist prinzipiell vergleichbar mit einem CsCl-freien Kontakt, jedoch ist das Anwachsen der Shuntdioden zeitlich leicht verzögert. Diese leichte Verzögerung reicht aber aus, um fertige MIS-IL-Solarzellen für 2 min bei  $300^\circ\text{C}$  zu tempern, wodurch eine erheblich verbesserte Passivierung des Inversionsschichtemitters erzielt werden kann. Besonders deutlich wird die Degradation, wenn man die  $I(U)$ -Kennlinien in linearer Darstellung betrachtet und einen Kurzschlussstrom von beispielsweise  $40 \text{ mA/cm}^2$  annimmt. Abb. 4.13 zeigt einen Vergleich der  $I(U)$ -Kennlinien von MIS-Kontakten mit

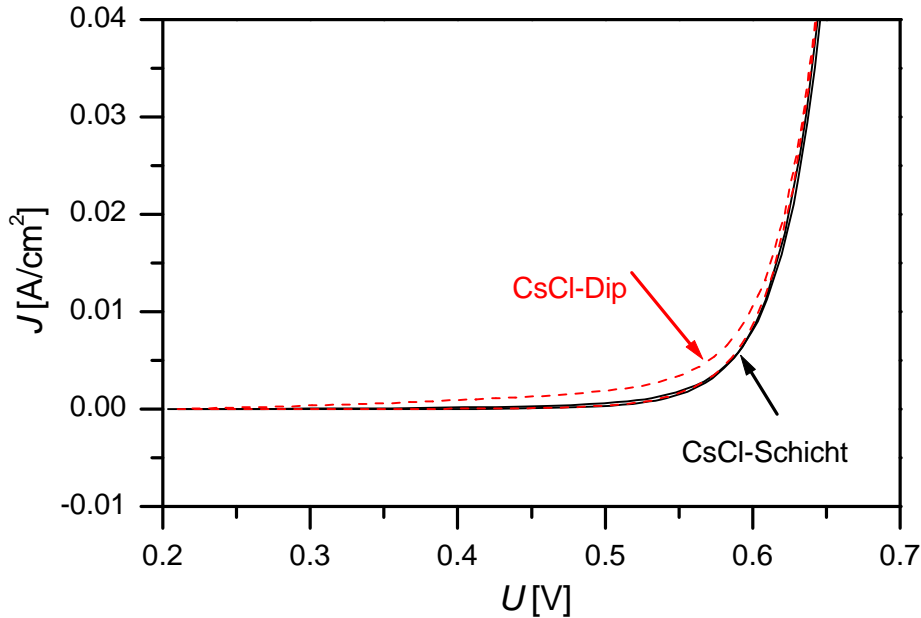


Abbildung 4.13: Vergleich der  $I(U)$ -Kennlinien von MIS-Kontakten mit CsCl-Dip bzw. CsCl-Schicht nach  $300^\circ\text{C}$ -Temperung für 330 s.

CsCl-Dip bzw. CsCl-Schicht vor und nach Degradation. Während die Probe mit CsCl-Schicht praktisch keine Reduktion des Füllfaktors von 82% aufweist, reduziert dieser sich im Falle der CsCl-Dip-Probe von ebenfalls 82% auf 78,4%. Zu beachten bei diesen Überlegungen ist, dass der Füllfaktor in realen MIS-IL-Solarzellen noch durch weitere Faktoren wie Parallel- und Serienwiderstand sowie Raumladungszonenrekombination unterhalb des Inversionsschichtemitters beeinflusst wird. Insbesondere Letzteres begrenzt den Füllfaktor der in dieser Arbeit hergestellten MIS-IL Solarzellen auf Werte von maximal 79%. Die aus Abb. 4.13 erhaltenen Werte stellen jedoch ein sehr gutes Maß dar, um die Vorteile der aufgedampften CsCl-Schicht gegenüber dem CsCl-Dip Verfahren zu illustrieren.

#### 4.4.1 Dreidiodenmodell

Die  $I(U)$ -Kennlinie eines MIS-Kontaktes wird üblicherweise mittels eines Zwei-Dioden-Modells (Gl. 2.52) beschrieben. Ein solches Modell ist jedoch nicht ausreichend, die  $I(U)$ -Kurven nach thermischer Degradation zu erklären. Vielmehr muss zur Beschreibung des starken Stromanstiegs im unteren Spannungsbereich eine weitere Diode eingeführt werden, welche durch einen höheren Serienwiderstand und einen größeren Sättigungssperrstrom gekennzeichnet ist.

Abb. 4.14 zeigt die  $I(U)$ -Kurven eines MIS-Kontaktes nach Degradation. Die simulierten

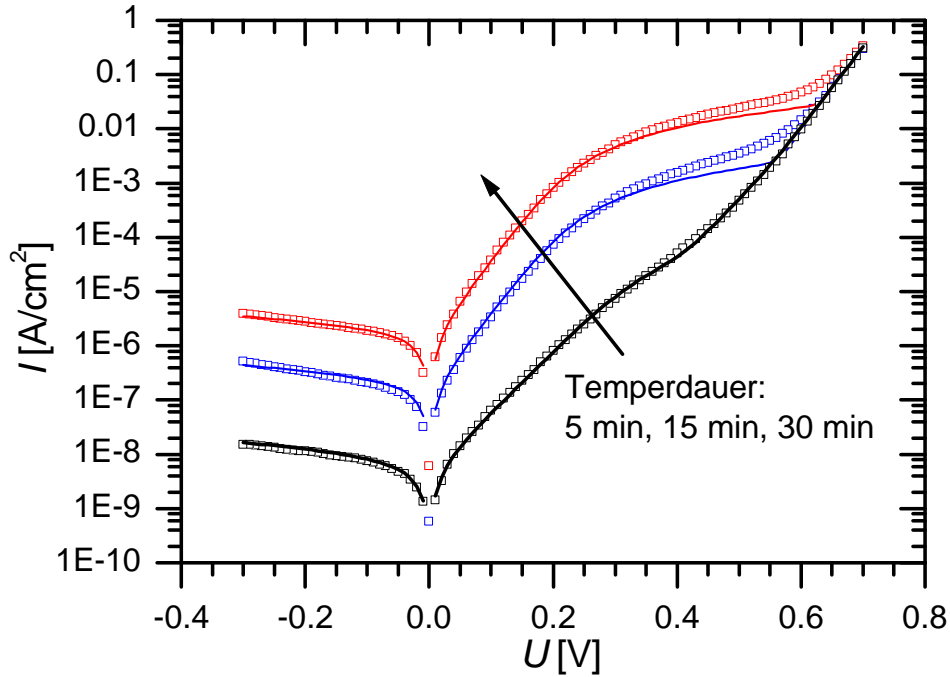


Abbildung 4.14: Für verschiedene Degradationszeiten gemessene  $I(U)$ -Kurven eines MIS-Kontaktes. Die Punkte stellen Messwerte dar, die durchgezogenen Linien Kurven, welche gemäß Gl. 4.7 berechnet wurden.

Kurven wurden mit einem Drei-Dioden-Modell berechnet, für das

$$J(V) = J_{01} \left( e^{\frac{q(V-JR_s)}{n_1 kT}} - 1 \right) + J_{02} \left( e^{\frac{q(V-JR_s)}{n_2 kT}} - 1 \right) + J_{0,sh} \left( e^{\frac{q(V-JR_{s,sh})}{n_{sh} kT}} - 1 \right) + \left( \frac{U - IR_s}{R_p} \right) \quad (4.7)$$

gilt. Die resultierenden Parameter sind in Tab. 4.6 angegeben. Es zeigt sich, dass ein solches Drei-Dioden-Modell sehr gut zur Beschreibung der Degradation geeignet ist und die resultierenden Parameter ein gutes Maß für die thermische Stabilität eines MIS-Kontaktes sind. Zu beachten ist, dass die Annahme einer Paralleleitfähigkeit mit ohmschem Verhalten nicht ausreicht, um den Kennlinienverlauf insbesondere in Sperrichtung zu beschreiben. Zum genaueren Verständnis der Shunt-Diodenbildung sind jedoch weitergehende Betrachtungen notwendig, wie sie in den nächsten Abschnitten vorgestellt werden.

Temperdauer	5 min	15 min	30 min
$J_{01}[\text{A}/\text{cm}^2]$	$6 \cdot 10^{-13}$	$6 \cdot 10^{-13}$	$6 \cdot 10^{-13}$
$J_{02}[\text{A}/\text{cm}^2]$	$3 \cdot 10^{-9}$	$6 \cdot 10^{-8}$	$6 \cdot 10^{-8}$
$J_{0,sh}[\text{A}/\text{cm}^2]$	$1,5 \cdot 10^{-9}$	$9 \cdot 10^{-8}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$
$n_1$	1	1	1
$n_2$	1,65	2	2
$n_{sh}$	1,35	1,1	1,12
$R_s[\Omega\text{cm}^2]$	0,015	0,015	0,015
$R_{s,sh}$	2500	80	13
$R_p$	$2,5 \cdot 10^8$	$8 \cdot 10^5$	$1,3 \cdot 10^5$

Tabelle 4.6: Simulationsparameter der in Abb. 4.14 dargestellten  $I(U)$ -Kurven.

## 4.5 Kennliniensimulation von MIS- und Schottkydioden

In den vorherigen Abschnitten wurden die  $I(U)$ -Kennlinien von MIS-Kontakten mittels elektrischer Parameter wie Sättigungssperrstrom und Idealitätsfaktor charakterisiert. Eine weitergehende Simulation basierend auf der in Kapitel 2.2.2 vorgestellten Theorie des MIS-Kontaktes ermöglicht es jedoch, die einzelnen Stromkomponenten zu identifizieren und die Auswirkungen von Größen wie der Metallaustrittsarbeit  $\Delta\phi_m$  und der Grenzflächenzustandsdichte  $D_{it}$  zu bestimmen. Insbesondere kann der Einfluss einer aufgedampften CsCl-Schicht auf das Verhalten eines MIS-Kontaktes erklärt werden.

Zur Simulation wird ein Programmschema verwendet, bei welchem für eine vorgegebene Spannung  $V$  jeweils die Bandverbiegung  $\psi_s$  und die Aufspaltung der Fermi-niveaus  $\phi_s$  berechnet werden. Der schematische Programmablauf zur Bestimmung der  $I(U)$ -Kennlinie eines MIS-Kontaktes ist wie folgt [DOGHISH und HO 1992]:

1.  $V = 0$ ,  $\psi_s = 0$ ,  $\phi_s = 0$ .
2. Numerische Berechnung von  $\psi_s(V, \phi_s)$  unter Verwendung von Gl. 2.28 = Gl. 2.29.
3. Berechnen von  $J_n = J_{rg} + J_{Dn} + J_{ns} - J_{nt}$ .
4. Bestimmung der Nullstelle von  $J_n(\phi_s)$ , wobei  $\psi_s(V, \phi_s)$  stets neu berechnet werden muss.
5. Berechnen von  $J_t$  nach Gl. 2.35.
6. Erhöhen von  $V$ .



Waferdicke	300 $\mu\text{m}$
Dotierung $N_A$	$3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$
Minoritätsladungsträgerlebensdauer	500 $\mu\text{s}$
Rückseitenrekombinationsgeschwindigkeit $S_{rear}$	20000 $\text{cm/s}$
Elektronenaffinität $\chi_{Si}$ von Si	4,05 V
Potential für Neutralität an der Grenzfläche $\phi_0$	0,3 V
Tunnelbarriere für Elektronen bzw. Löcher $q\chi_p = q\chi_n$	0,7 eV
Schichtdicke des Tunneloxids $d_i$	1,47 nm
Dichte fester Oxidladungen $Q_{it}/q$	$5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$

Tabelle 4.7: Gemeinsame Parameter aller auf dem in Kap. 2.2.2 vorgestellten MIS-Kontakt-Modell basierenden Simulationen.

Dieses Programm erlaubt die Berechnung der  $I(U)$ -Kennlinien von MIS-Kontakten mit verschiedensten Eigenschaften. Die für alle der im Folgenden vorgestellten Simulationen gültigen Parameter zeigt Tab. 4.7. Die Unterschiede in den  $I(U)$ -Kennlinien, welche durch das Einfügen von CsCl in den Kontakt bewirkt werden, können durch Variation von lediglich zwei Parametern, nämlich der Austrittsarbeit  $\phi_m$  sowie der Grenzflächenzustandsdichte  $D_{it}$ , nachvollzogen werden.

Zunächst sei die Simulation eines herkömmlichen Al/SiO<sub>x</sub>/p-Si-Kontaktes betrachtet. Abb. 4.15 zeigt die Stromkomponenten eines derartigen Kontaktes, wobei die Metallaustrittsarbeit  $\phi_{Al} = 4,1 \text{ eV}$  und die Grenzflächenzustandsdichte  $D_{it} = 1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  betragen. Die dominierenden Stromanteile sind die Grenzflächenrekombinationsströme  $J_{ps}$  und  $J_{ns}$ , d.h. die Rekombination am Kontakt beeinflusst wesentlich die Kontakteigenschaften in Hinblick auf Solarzellenanwendungen. Verbunden mit dieser Verteilung der Stromanteile ist ein relativ starkes Abknicken der Kennlinie bei höheren Stromdichten (Tunnelbegrenzung), welches sich in Form eines erhöhten Serienwiderstandes begrenzend auf den Füllfaktor einer Solarzelle auswirkt.

Die vergleichbare Simulation für Al/CsCl/SiO<sub>x</sub>/p-Si-Kontakte zeigt Abb. 4.16. Bemerkenswert ist, dass mit der Austrittsarbeit  $\phi_m = 3 \text{ eV}$  und der Grenzflächenzustandsdichte  $D_{it} = 5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  nur zwei Parameter gegenüber der Simulation für die CsCl-freie Probe verändert wurden. Der Wert für  $\phi_m$  entspricht dabei den Ergebnissen der Messungen der Austrittsarbeit in Abschnitt 4.3. Allein die beiden genannten Unterschiede bewirken bereits eine deutliche Verschiebung des Gesamtstromes  $J_{ges}$  sowie der Anteile der einzelnen Stromkomponenten. So stellt der Diffusionsstrom  $J_{Dn}$  nun den dominierenden Stromanteil dar, die Grenzflächenrekombinationsströme  $J_{ns}$  und  $J_{ps}$  sind allerdings weiterhin nicht zu vernachlässigen. Der Gesamtstrom verschiebt sich um etwa 25 mV hin zu höheren Spannungen, was in MIS-Solarzellen unmittelbar einen Anstieg der Leerlaufspannung  $V_{oc}$  bewirkt. Außerdem setzt die Tunnelbegrenzung erst bei höheren Strömen ein. Somit kann auch die Abnahme des Serienwiderstands eines modifizierten MIS-Kontaktes allein mit der Annahme einer niedrigeren Metallaustrittsarbeit erklärt werden. Die verwendete Simulation ist also in der Lage, die aufgrund der

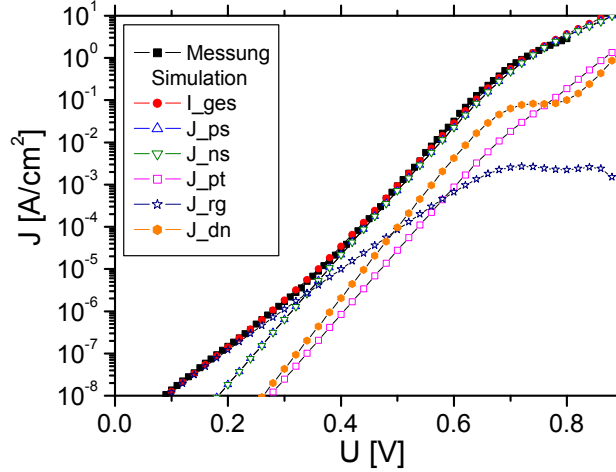


Abbildung 4.15: Gemessene und simulierte Kennlinie eines Al/SiO<sub>x</sub>/p-Si-Kontaktes. Die angenommene Austrittsarbeit der Simulation ist  $\phi_m = 4,1$  eV, die Grenzflächenzustandsdichte beträgt  $1 \cdot 10^{12}$  cm<sup>-2</sup>. Dominierende Stromanteile sind die Grenzflächenrekombinationsströme  $J_{ps}$  und  $J_{ns}$ .

zusätzlichen aufgedampften CsCl-Schicht verbesserten Kontakteigenschaften vollständig zu erklären. Da der Unterschied in der Metallaustrittsarbeit direkt gemessen wurde, muss nur bezüglich der Zunahme der Grenzflächenzustandsdichte  $D_{it}$  eine Annahme gemacht werden, welche jedoch begründet werden kann mit dem Einfügen einer nicht hochreinen Schicht.

$J_{Dn}$  wird im Wesentlichen von den Wafereigenschaften und der Oberflächenrekombination bestimmt und ist daher nicht direkt durch Modifikationen des MIS-Kontaktes zu beeinflussen. Den wesentlichen Beitrag an  $J_{Dn}$  verursacht die starke Rückseitenrekombination. Verringert man diesen Anteil und verwendet Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeiten von  $S_{rear} = 50$  cm/s, wie sie für Oxidpassivierung realistisch sind, so reduziert sich  $J_{Dn}$  deutlich und  $J_{ns} = J_{ps}$  stellen wiederum die Hauptstromkomponenten dar (siehe Abb. 4.17). Für hocheffiziente MIS-Solarzellen stellt die Rekombination unter den Kontakten also weiterhin einen der wesentlichen wirkungsgradbegrenzenden Prozesse dar, welcher durch die Reduzierung der Metallaustrittsarbeit mittels Einfügen einer aufgedampften CsCl-Schicht zwar verringert, jedoch nicht vollständig beseitigt werden kann.

#### 4.5.1 Simulation von Shuntdioden

Die Ursache der thermischen Degradation liegt, wie bereits zuvor gezeigt, in der Bildung von Shuntdioden. Legt man einer Simulation die gleichen Parameter zugrunde wie im vorherigen Abschnitt für MIS-Kontakte, so können unter der einfachen Annahme einer erhöhten Grenzflächenzustandsdichte  $D_{it}$  die Messkurven aus Abschnitt 4.4 mit

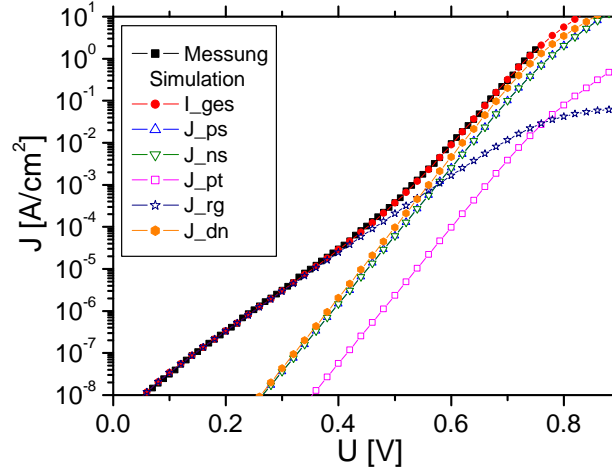


Abbildung 4.16: Gemessene und simulierte Kennlinie eines Al/CsCl/SiO<sub>x</sub>/p-Silizium-Kontaktes mit 5 nm CsCl-Schicht. Die veränderten Parameter gegenüber der Simulation der CsCl-freien Probe sind die Austrittsarbeit mit  $\phi_m = 3$  eV und die Grenzflächenzustandsdichte mit  $D_{it} = 5 \cdot 10^{12}$  cm<sup>-2</sup>. Dominierender Stromanteil ist der Diffusionsstrom  $J_{Dn}$ .

guter Genauigkeit angenähert werden. Abb. 4.18 zeigt die Simulation einer Shuntdiode, welche sich nach einer 15-minütigen Temperung eines Al/CsCl/SiO<sub>x</sub>/p-Si-Kontaktes bei 300°C gebildet hat. Die zugrundeliegende Grenzflächenzustandsdichte  $D_{it}$  beträgt  $1,3 \cdot 10^{13}$  cm<sup>-2</sup>. Mit der Shuntdiode verbunden ist ein Serienwiderstand von 15 Ωcm<sup>2</sup>. Betrachtet man die einzelnen Stromanteile, so stellt der Grenzflächenrekombinationsstrom  $J_{ps}$  die dominierende Komponente dar. Eine solche Shuntdiode ist somit ein Majoritätsladungsträgerbauelement. Sie kann daher nur unzureichend durch eine einfache Diodengleichung beschrieben werden wie in Abschnitt 4.4 [GREEN et al. 1974] geschehen, sondern es muss ein detaillierteres Modell wie das hier vorliegende verwendet werden. Die großen Differenzen der in Tab. 4.6 angegebenen Serienwiderstände gegenüber den der Simulation zugrundeliegenden Werten beruhen auf diesem Umstand. Für eine reine Beschreibung der  $I(U)$ -Kennlinie degradiert MIS-Kontakte ist das Drei-Dioden-Modell (Gl. 4.7) jedoch vollkommen ausreichend.

Die Ursache in der Zunahme von  $D_{it}$  liegt in der Reduktion von SiO<sub>x</sub> durch Aluminium, wie sie bereits von [BRENDDEL und HEZEL 1992] nachgewiesen wurde. Dieser Prozess läuft jedoch nicht homogen ab, sondern es bilden sich lokal Siliziumpräzipitate sowie Aluminiumspikes, welche durch das Tunneloxid hindurchwachsen können [BIERHALS 1995]. Zunächst bilden sich nur wenige derartige Störungen des Tunneloxids. Die entstehenden Shuntdioden sind daher mit einem hohen Serienwiderstand verbunden und beeinflussen die  $I(U)$ -Kennlinie nur bei sehr kleinen Stromdichten. Bei fortschreitender Temperung nimmt der Anteil der Al-O-Bindungen und somit des Al-Oxids zu, was eine verstärkte Präzipitat- und Al-Spike-Bildung zur Folge hat. Somit steigt  $D_{it}$  weiter an.

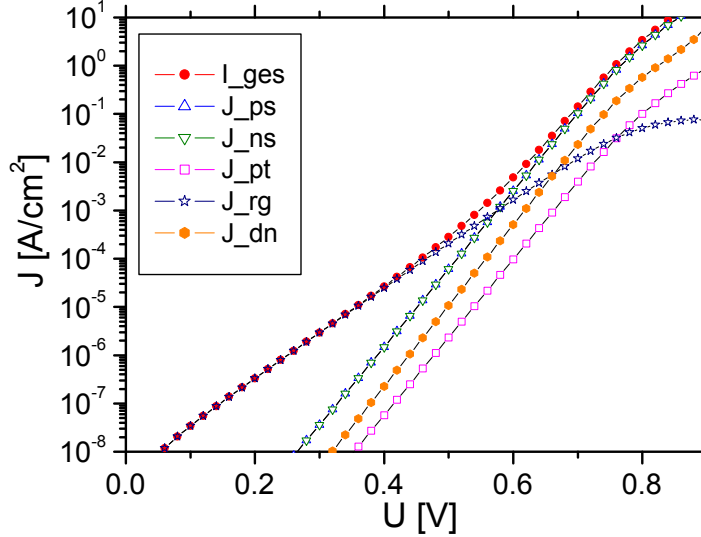


Abbildung 4.17: Simulation eines Al/CsCl/SiO<sub>x</sub>/p-Si-Kontaktes mit reduzierter Rückseitenrekombinationsgeschwindigkeit  $S_{rear} = 50$  cm/s. Die übrigen Parameter sind gegenüber der Simulation in Abb. 4.16 unverändert. Dominierende Stromanteile sind wiederum  $J_{ps} = J_{ns}$ .

Berücksichtigt man die ausgeprägte Inhomogenität dieses Prozesses, so folgt, dass an verschiedenen Punkten die lokale Grenzflächenzustandsdichte  $D_{it}$  unterschiedlich stark zunimmt und es ergibt sich insgesamt eine Anzahl Shuntdioden, welche in  $D_{it}$  und aufgrund der jeweiligen Flächenanteile im zugehörigen Serienwiderstand  $R_{s,sh}$  voneinander abweichen. In Abb. 4.19 ist die Simulation eines degradierten Al/CsCl/SiO<sub>x</sub>/p-Si-Kontaktes mit Hilfe von lediglich zwei unterschiedlichen Shuntdioden dargestellt. Die zugehörigen Werte für  $D_{it}$  und  $R_{s,sh}$  zeigt Tab. 4.8. Die Übereinstimmung zwischen Messkurve und Simulation über den gesamten Kennlinienverlauf stellt eine hervorragende Bestätigung des hier vorgestellten Degradationsmechanismus dar.

Nicht berücksichtigt in den Simulationen ist die Abnahme der Tunneloxidschichtdicke,

	Shuntdiode 1	Shuntdiode 2
$D_{it}$ [cm <sup>-2</sup> ]	$1,6 \cdot 10^{13}$	$1,4 \cdot 10^{13}$
$R_{s,sh}$ [Ωcm <sup>2</sup> ]	15	8

Tabelle 4.8: Der Simulation in Abb. 4.19 zugrundeliegende Grenzflächenzustandsdichten  $D_{it}$  und Serienwiderstände  $R_{s,sh}$ .

wie sie insbesondere durch Al-Spikes bewirkt wird. Dies stellt jedoch kein prinzipielles Problem dar, da durch ein entsprechend angepasstes  $D_{it}$  ein den gezeigten Ergebnissen vergleichbares Resultat erzielt werden kann. Jedoch dürften sich im Fall von Al-Spikes

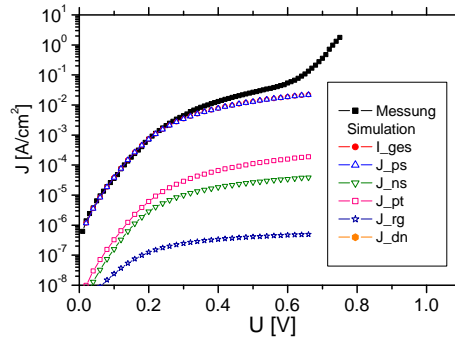


Abbildung 4.18: Simulation einer Shuntdiode. Der Grenzflächenrekombinationsstrom  $J_{ps}$  ist der dominierende Stromanteil, es handelt sich also um ein Majoritätsladungsträgerbauelement.

auch andere Parameter wie Austrittsarbeit  $\phi_m$  und Oxidladung  $Q_F$  ändern. Bei derartig vielen unbekanntenen Parametern ist aber eine Simulation nicht sinnvoll, da leicht beliebige Ergebnisse erzielt werden können.

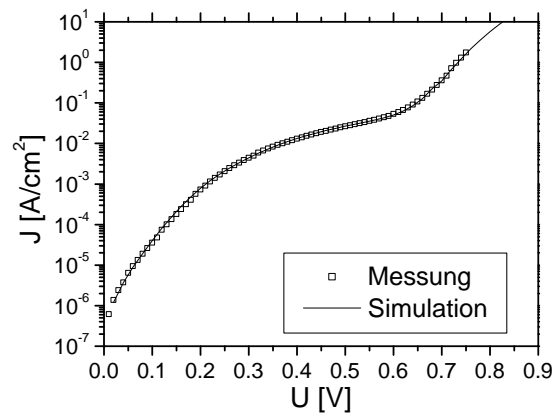
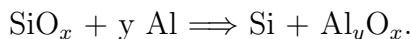


Abbildung 4.19: Messung und Simulation einer degradierten MIS-Diode. Die Simulation verwendet zwei Shuntioden mit unterschiedlichen Serienwiderständen  $R_s$  und Grenzflächenzustandsdichten  $D_{it}$ .

## 4.6 GIR-Messungen

Die mit der Degradation von MIS-Kontakten verbundenen chemischen Prozesse können mittels GIR-Spektroskopie untersucht werden. In [BRENDDEL 1990] und [BIERHALS 1995] wurde bereits gezeigt, dass die thermische Degradation verbunden ist mit der Reduktion des Siliziumoxids durch Aluminium gemäß der Reaktion



Im Folgenden werden nun GIR-spektroskopische Untersuchungen an MIS-Kontakten mit aufgedampfter CsCl-Schicht vorgestellt und ein Vergleich mit konventionellen Proben durchgeführt, welche mittels Cs-Dip modifiziert sind.

Die schematische Struktur der Proben ist in Abb. 4.20 dargestellt. Die Herstellung

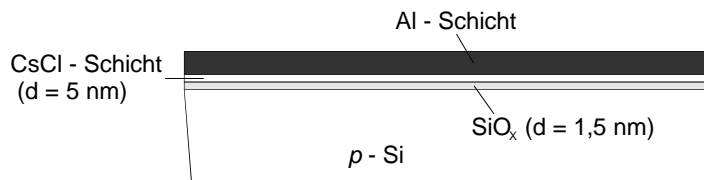


Abbildung 4.20: Schematische Struktur einer MIS-Kontaktprobe für GIR-Messungen. Die Dicke der Probe beträgt 1 mm, die Breite etwa 1 cm.

der Proben erfolgt ausgehend von 1 mm dicken Siliziumwafern, welche mittels einer Chipsäge in 2 cm x 1 cm große Proben zerteilt werden. Die beiden langen Kanten werden mechanisch in einem Winkel von 80° zur Oberfläche geschliffen. Um den Einfluss des Siliziumsubstrats zu eliminieren, wurden an den resultierenden Substraten vor der eigentlichen Prozessierung die in Gl. 3.29 erwähnten Referenzmessungen durchgeführt. Die weitere Herstellungssequenz ist praktisch identisch mit der in Abschnitt 4.1 für Punktkontaktproben beschriebenen Sequenz, lediglich die Vorderseitenmetallisierung wird ganzflächig aufgebracht, um ein möglichst starkes Signal für die spektroskopischen Messungen zu erhalten.

Das Aufnehmen der GIR-Spektren erfolgt gemäß des in Kap. 3.6 vorgestellten Messverfahrens. Um das Degradationsverhalten zu untersuchen, wurden die Proben sukzessive bei 300°C getempert und anschließend jeweils vermessen. Die resultierenden Spektren für Proben mit CsCl-Schicht bzw. Cs-Dip sind in Abb. 4.21 und Abb. 4.22 dargestellt. Die durchgezogenen Linien stellen dabei die Ergebnisse einer Simulation anhand der unter 3.6 vorgestellten Transfermatrixmethode dar. Die Ergebnisse für die beiden verschiedenen Probenvarianten unterscheiden sich nur wenig, was einen gleichartigen Degradationsvorgang belegt. Die CsCl-Schicht stellt also keine ausreichende Barriere für Aluminium dar, welche die Reduktion des Siliziumoxids vollkommen unterdrückt. Die Ursache hierfür dürfte darin bestehen, dass insbesondere bei höheren Temperaturen

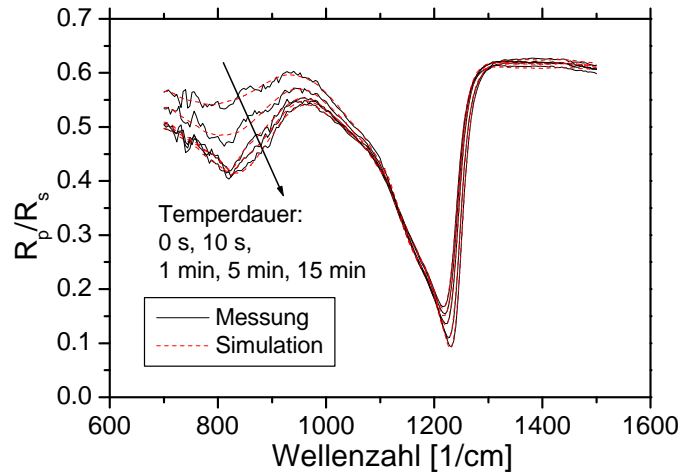


Abbildung 4.21: GIR-Spektren einer MIS-Probe mit CsCl-Schicht für unterschiedliche Temperzeiten bei 300°C. Die Reduktion des Siliziumoxids wird deutlich durch das Anwachsen des AlO-Peaks bei ca. 800  $\text{cm}^{-1}$  und die Abnahme des SiO-Peaks bei 1200  $\text{cm}^{-1}$ .

Aluminium in der CsCl-Schicht gelöst wird und durch diese dünne Schicht hindurch zur Siliziumoxidgrenzfläche diffundiert.

Anhand der Simulation ist es jedoch möglich, eine kleine zeitliche Verschiebung im Einsetzen des Degradationsprozesses nachzuweisen. Zugrundegelegt werden der Simulation ein 3-Oszillatorenmodell für die  $\text{SiO}_x$ -Schicht und ein 1-Oszillatorenmodell für die  $\text{AlO}_y$ -Schicht. Ein 4-Oszillatorenmodell für nur eine Schicht ist nicht ausreichend, um eine gute Annäherung an die gemessenen Spektren zu erreichen. Unter der Annahme von zwei Schichten ergeben sich dagegen die in den Graphen gezeigten sehr guten Fitkurven. Aus den Parametern der Simulation kann die Bindungskonzentration für Si-O Bindungen und Al-O Bindungen bestimmt werden. Dabei zeigt sich, dass die Reduktion des Siliziumoxids bei Proben mit CsCl-Dip-Behandlung praktisch von Beginn des Tempervorgangs an einsetzt, während bei Proben mit CsCl-Schicht eine deutliche Verzögerung der Reaktion um etwa 60 s zu beobachten ist (siehe Abb. 4.23). Dies lässt sich sehr leicht durch die notwendige Diffusion des Aluminiums durch die dünne CsCl-Schicht erklären. Erst anschließend erfolgt die eigentliche Reduktionsreaktion, welche anhand der GIR-Messung nachgewiesen werden kann und welche die Degradation des Kontaktes bewirkt. Da nach dieser anfänglichen Verzögerung die Reaktionsgeschwindigkeiten für beide Proben typen annähernd gleich sind, folgt, dass die Diffusionsgeschwindigkeit des Aluminiums durch die CsCl-Schicht höher ist als durch die sich bildende Aluminiumoxidschicht. Somit stellt letztere den begrenzenden Faktor für die Reduktionsreaktion dar.

Zu beachten ist, dass die Reduktion allein noch keine Verschlechterung der Kontakteigenschaften bewirkt, da Aluminiumoxid ebenfalls einen gut geeigneten Isolator für einen

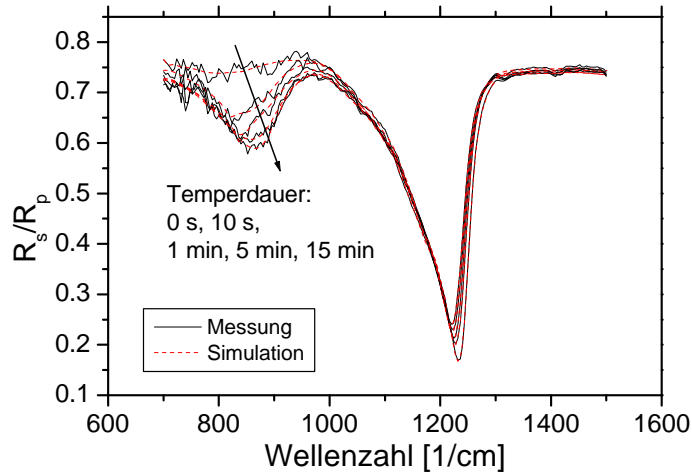


Abbildung 4.22: GIR-Spektren einer MIS-Probe mit Cs-Dip-Behandlung.

MIS-Kontakt darstellt. Die Ursache der Degradation liegt vielmehr im bei der Reduktionsreaktion zurückbleibenden elementaren Silizium, welches als amorphe Schicht oder in Form amorpher Cluster vorliegt und mit einer drastischen Zunahme der Störstellendichte verbunden ist. Diese Schicht ist allerdings wie bereits von [BIERHALS 1995] gezeigt mit der GIR-Methode nicht nachweisbar, da ihre Absorptionslinien vollkommen vom Siliziumwafer überlagert werden. Die Bildung der Siliziumschicht erklärt jedoch die Differenz der in diesem Abschnitt und in Abschnitt 4.4 ermittelten Degradationszeiten, da die elektronischen Eigenschaften der durch elementares Silizium verursachten Störstellendichte folgen, während die GIR-Messung nur die Reduktion des Siliziumoxides und die Bildung von Aluminiumoxid nachweist.



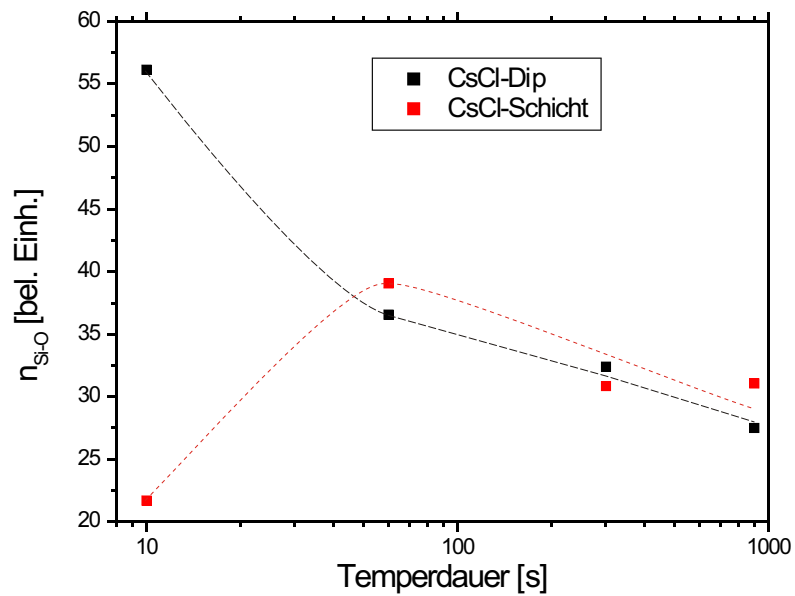


Abbildung 4.23: Mittels GIR-Messung bestimmte Abnahme der Si-O Bindungskonzentration in einem getemperten MIS-Kontakt. Die Punkte resultieren aus den Parametern der in Abb. 4.21 und 4.22 gezeigten Simulationen, die Linien geben den Trend an. Deutlich zu erkennen ist das spätere Einsetzen der Degradationsreaktion für Kontakte mit aufgedampfter CsCl-Schicht.



# 5 Untersuchungen an Inversionsschichtemittern

*MIS-Inversionsschicht-(MIS-IL) Solarzellen besitzen im Gegensatz zu herkömmlichen pn-Solarzellen keinen eindiffundierten phosphordotierten Emitter. Stattdessen weisen sie einen Inversionsschichtemitter auf, welcher durch feste positive Grenzflächenladungen  $Q_f$  erzeugt wird. Üblicherweise werden dünne Oxidschichten ( $d_{ox} = 1 - 3$  nm) und darüber  $SiN_x$ -Schichten zur Erzeugung der Inversion an der Siliziumoberfläche verwendet, da sie mit einem hohen  $Q_f/q > 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  verbunden sind. Eine weitere deutliche Steigerung von  $Q_f$  wird durch das Aufbringen von CsCl auf die Oxidschicht vor der  $SiN_x$ -Beschichtung erreicht [HEZEL et al. 1984][BAUCH et al. 1989].*

*Die Besonderheiten derartiger Emitter bestehen insbesondere darin, dass die Tiefe der Inversionsschicht üblicherweise nur etwa 40 nm beträgt. Verglichen selbst mit flachen diffundierten Emittlern ist dieser Wert eine Größenordnung kleiner, weshalb MIS-Inversionsschicht-solarzellen eine sehr gute Empfindlichkeit im kurzwelligen Spektralbereich aufweisen. Aufgrund des sehr dünnen Emitters ist allerdings auch der Emitterschichtwiderstand  $R_{sh} > 3 \text{ k}\Omega/\square$  erheblich grösser als in herkömmlichen Solarzellen. Daher erfordern MIS-IL-Solarzellen eine spezielle Metallisierung mit kleinen Kontaktfingerabständen.*

*Desweiteren ist die Oberflächenpassivierung für Inversionsschicht-solarzellen von sehr großer Bedeutung, da die passivierende Wirkung eines diffundierten Emitters fehlt. Die  $SiN_x$ -Schicht muss also einerseits eine möglichst starke Inversion erzeugen, andererseits auch eine bestmögliche Passivierung der Oberfläche bewirken.*

*In diesem Kapitel werden die Passiviereigenschaften unterschiedlicher Inversionsschichtemitter mittels Lebensdauermessungen und  $C(U)$ -Messungen untersucht und Möglichkeiten zur Optimierung aufgezeigt. Hierbei müssen Beschränkungen aufgrund des Solarzellenherstellungsprozesses berücksichtigt werden, wobei insbesondere die thermische Stabilität der MIS-Kontakte eine Begrenzung hinsichtlich der maximalen Abscheidetemperatur für die  $SiN_x$ -Schicht darstellt.*

## 5.1 Emitterstruktur und Herstellung

Eine schematische Darstellung eines typischen in dieser Arbeit verwendeten Inversionsschichtemitters zeigt Abb. 5.1. Herstellungsbedingt ist die Oxidschicht identisch mit dem Tunneloxid des MIS-Kontaktes, welches wie bereits im vorherigen Kapitel erwähnt durch eine Oxidation bei 500°C erzeugt wird. Die resultierende Schichtdicke beträgt ca.  $d_{ox} = 1,5$  nm. Im Falle herkömmlicher MIS-IL-Solarzellen werden vor der Emitterformierung die MIS-Kontakte aufgebracht, welche aufgrund ihrer begrenzten thermischen

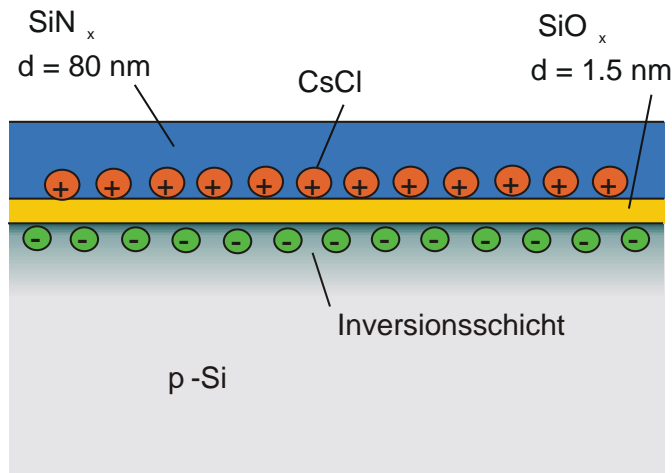


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung eines typischen in dieser Arbeit verwendeten Inversionsschichtemitters.

Stabilität die Temperatur für die folgenden Prozessschritte auf  $250^{\circ}\text{C}$  beschränken. Somit ist eine thermische Oxidation bei  $800^{\circ}\text{C}$  zur Erzeugung eines im Vergleich zur  $500^{\circ}\text{C}$ -Oxidation sehr viel besser passivierenden Oxides [GRAUVOGL und HEZEL 1998] nicht möglich.

Die fehlende thermische Stabilität ist der Ansatzpunkt für die Entwicklung der bereits erwähnten ART-MIS-IL-Solarzelle [MEYER et al. 1998], bei welcher die Herstellung der MIS-Kontakte als letzter Schritt erfolgt und somit die Emittersprozessierung bei deutlich höheren Temperaturen durchgeführt werden kann. Die hieraus resultierende verbesserte Passivierung ist jedoch mit einem erhöhten Aufwand verbunden, weshalb dieser Ansatz in der vorliegenden Arbeit nicht verfolgt wird.

Das Aufbringen des CsCl erfolgt mittels des bereits in Kap. 4.2.1 vorgestellten CsCl-Dips. Die hierbei abgeschiedenen CsCl-Mengen liegen zwar unterhalb der Nachweisgrenze für XPS-Messungen, dennoch bewirken sie eine drastische Erhöhung der Grenzflächenladungsdichte von  $Q_f/q \sim 2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  auf  $Q_f/q \sim 5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ . Ein hohes  $Q_f$  ist notwendig zur Erzeugung möglichst starker Inversion im Halbleiter, wodurch wiederum die Querleitfähigkeit der Inversionsschicht verbessert wird. Für die Oberflächenpassivierung bedeutet die erhöhte Ladungsdichte einerseits eine Verbesserung aufgrund des Feldeffektes, andererseits ist das Einfügen von CsCl in das Emitterschema jedoch mit einem Anstieg der Grenzflächenzustandsdichte  $D_{it}$  verbunden. In der Regel überwiegt der Anstieg von  $D_{it}$ , dennoch ist CsCl zur Erzeugung einer ausreichenden und reproduzierbaren Querleitfähigkeit zwingend notwendig.

Den Abschluss der Emittersprozessierung stellt das Aufbringen der  $\text{SiN}_x$ -Schicht mittels „plasma enhanced chemical vapor deposition“ (PECVD) dar. In Abb. 5.2 ist die ver-

wendete Anlage schematisch dargestellt. Eine ausführliche Beschreibung des Prozesses und der verwendeten Anlage findet sich bei [LAUNGER 2001], allgemeinere Betrachtungen zu Dünnschichttechnologien in [SMITH 1995]. Die Wafertemperatur wird mittels

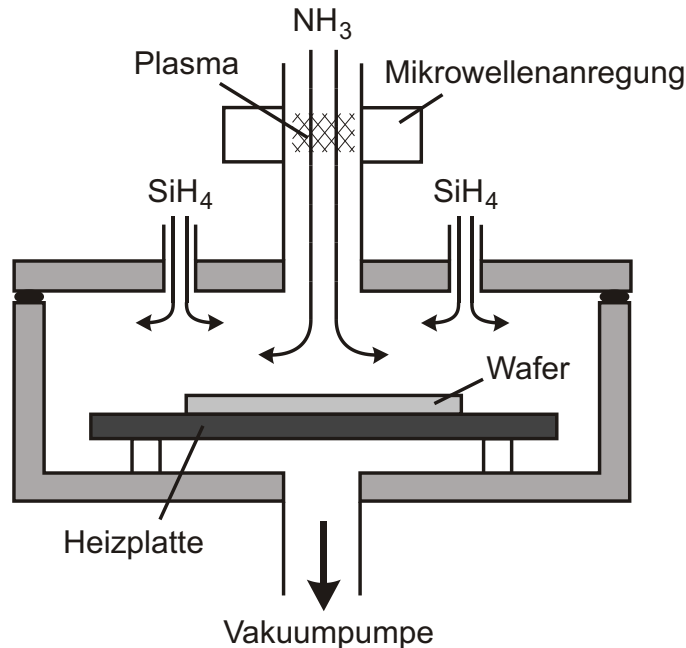


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung der verwendeten PECVD-Beschichtungsanlage (Oxford Plasmalab 80+)

Heizplatte geregelt. Das einströmende  $\text{NH}_3$ -Gas wird durch Mikrowellen angeregt und gelangt anschließend in die Reaktionskammer. Dort reagiert es mit dem direkt in die Kammer einfließenden  $\text{SiH}_4$  und scheidet sich als amorphe  $\text{SiN}_x$ -Schicht auf der Probe und auch auf den Kammerwänden ab. Wesentliche Parameter der Beschichtung sind Druck, Wafertemperatur und Gasflüsse, welche insbesondere den Brechungsindex der resultierenden Schicht bestimmen. Dieser wird ebenso wie die Schichtdicke in Hinblick auf optimale Antireflectionseigenschaften gewählt. Der Brechungsindex der Siliziumnitridschicht hat, wie im Nachfolgenden gezeigt wird, bei einer Abscheidetemperatur von  $250^\circ\text{C}$  praktisch keinen Einfluss auf die Passiviereigenschaften des Emitters, im Gegensatz zum in der Literatur ausführlich behandelten Fall höherer Abscheidetemperaturen (z.B. [LENKEIT et al. 2001]).

Es ist bekannt, dass eine Abscheidetemperatur von nur  $250^\circ\text{C}$  für  $\text{SiN}$ -Schichten zu schlechten Passiviereigenschaften führt (siehe Abb. 5.3). Aus der in Kap. 4 gezeigten erhöhten thermischen Stabilität des mittels aufgedampfter  $\text{CsCl}$ -Schicht modifizierten MIS-Kontaktes ergibt sich jedoch als letzter Prozessschritt die Möglichkeit einer kurzen Temperung der fertigen Solarzelle bei  $300^\circ\text{C}$ . Bereits eine 2-minütige Temperung kann eine deutliche Verbesserung der Passiviereigenschaften des Inversionsschichtemitters bewirken und stellt somit einen der wesentlichen Gründe dar, welche zu der Wirkungs-

gradsteigerung der in Kap. 6 vorgestellten MIS-Inversionsschichtsolarzellen beitragen. Genauere Untersuchungen zum Einfluss dieser kurzen Temperung auf die Passivierungseigenschaften werden in Abschnitt 5.2 vorgestellt.

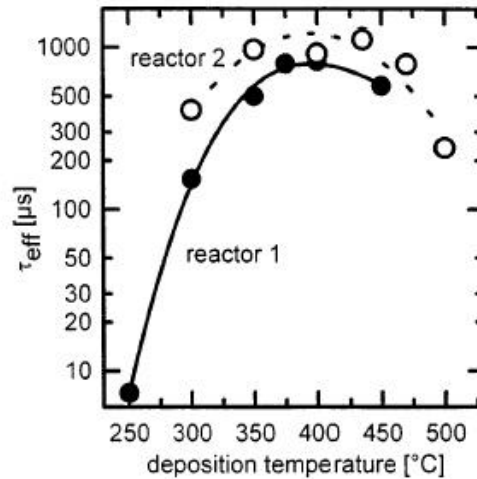


Abbildung 5.3: Abhängigkeit der effektiven Ladungsträgerlebensdauer von der Beschichtungstemperatur für beidseitig mit  $\text{SiN}_x$  beschichtete Proben (FZ-Wafer,  $p$ -Si,  $1,5 \Omega\text{cm}$ ,  $300 \mu\text{m}$ ), hergestellt in zwei unterschiedlichen Beschichtungsanlagen. Die eingezeichneten Linien zeigen die Trends. [LAUNGER et al. 1998]

## 5.2 Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeiten

Die Passivierungseigenschaften eines Inversionsschichtemitters können von verschiedenen Parametern beeinflusst werden, wobei insbesondere die Abscheidetemperatur der Siliziumnitridschicht, die Eigenschaften der dünnen Oxidschicht sowie die Cs-Behandlung von entscheidender Bedeutung sind. Im Folgenden werden Messungen der Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit (ORG)  $S_{eff}$  verschiedenartiger Emitters vorgestellt, wobei jeweils technologische Einschränkungen aufgrund des Solarzellenprozesses berücksichtigt werden, beispielsweise die Begrenzung der Abscheidetemperatur der  $\text{SiN}$ -Schicht auf  $250^\circ\text{C}$ .

### 5.2.1 Temperverhalten der Siliziumnitridpassivierung

Siliziumnitridschichten, welche bei  $250^\circ\text{C}$  abgeschieden werden, weisen wie bereits erwähnt deutlich höhere Werte für  $S_{eff}$  auf als Schichten, bei welchen die Herstellungstemperatur  $300^\circ\text{C}$  beträgt. Dieser Umstand legt nahe, dass eine Temperung bei  $300^\circ\text{C}$

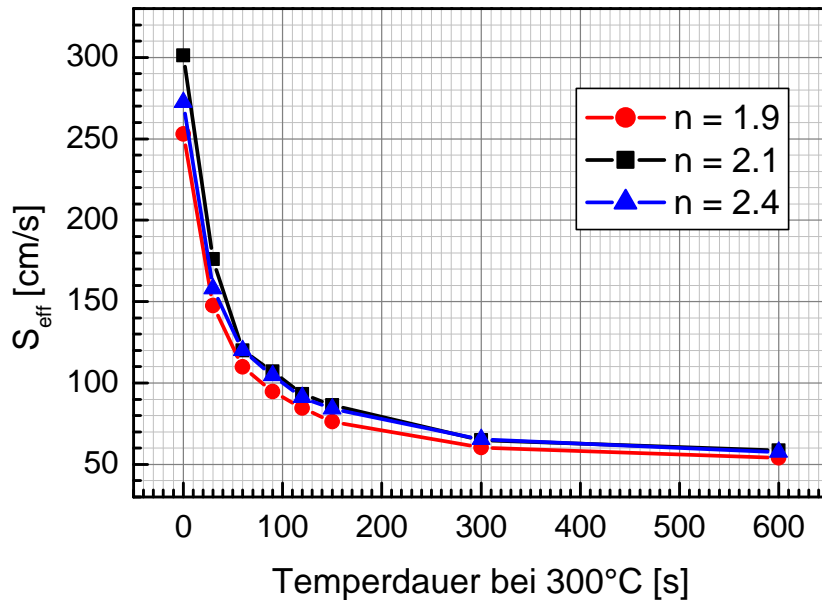


Abbildung 5.4:  $S_{eff}$  einer bei 250°C abgeschiedenen Siliziumnitridschicht in Abhängigkeit vom Brechungsindex  $n$  und der Temperaturdauer  $t$  (auf FZ-Wafer,  $p$ -Si, 1,5  $\Omega\text{cm}$ ).

eine Verringerung der Rekombination bewirken kann. In Abb. 5.4 ist der Verlauf von  $S_{eff}$  für eine einfache SiN-Schicht (also kein Inversionsschichtemitter) während sukzessiven Tempers bei 300°C dargestellt. Es zeigt sich, dass bereits nach einigen Sekunden eine deutliche Reduktion von  $S_{eff}$  erreicht werden kann. Nach ca. 5 min ergeben sich weitgehend stabile Werte von  $S_{eff} \approx 60\text{cm/s}$ . Diese sind vergleichbar mit Resultaten für Schichten, welche bereits bei 300°C abgeschieden wurden. Die Ursache der verbesserten Passivierung liegt wahrscheinlich darin, dass Wasserstoffatome aus dem Siliziumnitrid zur Si/SiN-Grenzfläche diffundieren und dort freie Bindungen absättigen.

Somit stellt die Begrenzung der Temperatur während der SiN-Abscheidung bei MIS-Inversionsschicht-Solarzellen kein grundlegendes Problem dar, solange eine ausreichende thermische Stabilität für eine kurzzeitige Temperung gegeben ist. Diese kann jedoch durch die in Kap. 4 vorgestellte aufgedampfte CsCl-Schicht erreicht werden, sodass das Problem der zu geringen Abscheidetemperatur weitgehend vermieden wird. Allerdings tritt bei MIS-Kontakten auf texturierten Oberflächen teilweise bereits nach 3 min eine Degradation auf, weshalb die potentielle Verringerung der Oberflächenrekombination im Falle der in dieser Arbeit vorgestellten modifizierten MIS-Inversionsschicht-Solarzellen nur teilweise ausgeschöpft werden kann. Dennoch zeigen die Resultate in Kap. 6, dass mittels einer solchen Temperung eine deutliche Erhöhung der Leerlaufspannung  $V_{oc}$  bewirkt werden kann.

Es muss an dieser Stelle betont werden, dass die Messung in Abb. 5.4 nicht an Inversionsschichtemittern, sondern nur an mit Siliziumnitrid passivierten Siliziumwafern

durchgeführt wurden. Die gezeigten Werte für  $S_{eff}$  würden eine annähernd perfekte Passivierung eines Solarzellenemitters darstellen. Da diese Schichten im Vergleich zu Inversionsschichtemittern jedoch eine um mehr als eine Größenordnung geringere feste Grenzflächenladungsdichte  $Q_f$  und somit nur eine minimale Querleitfähigkeit ( $R_{sh} > 10^6 \Omega cm$ ) aufweisen, können sie nicht als Emitter verwendet werden. Messungen an vollständigen Inversionsschichtemittern werden im nächsten Abschnitt vorgestellt.

Weiterhin zeigt Abb. 5.4, dass für Abscheidetemperaturen von 250°C die Passiviereigenschaften von SiN-Schichten praktisch nicht von deren Brechungsindex  $n$  abhängen. Dies steht im Gegensatz zu Schichten höherer Herstellungstemperatur, welche einen deutlichen Zusammenhang zwischen Stöchiometrie (die den Brechungsindex maßgeblich bestimmt) und Passivierung aufweisen [LENKEIT 2002]. Die Erklärung für diese fehlende Abhängigkeit dürfte vermutlich darin liegen, dass bei Beginn der Beschichtung zunächst eine dünne Schicht mit höherem Brechungsindex abgeschieden wird und erst darüber der mittels Ellipsometrie zu messende Brechungsindex erreicht wird. Eine andere mögliche Erklärung ist, dass die Grenzflächenzustandsdichte ohnehin derartig hoch ist, dass die Zusammensetzung der SiN-Schicht keinen Einfluss mehr darauf hat und die Passivierung nur durch die Absättigung der Zustände mit Wasserstoff und aufgrund des Feldeffektes zustande kommt.

### 5.2.2 Vergleich unterschiedlicher Inversionsschichtemitter

Inversionsschichtemitter weisen gegenüber reinen SiN-Schichten abweichende Grenzflächeneigenschaften auf, da sie, um eine ausreichende Querleitfähigkeit zu gewährleisten, höhere Grenzflächenladungsdichten  $Q_f$  aufweisen müssen. Ein vergrößertes  $Q_f$  ist jedoch in der Regel auch mit einer Zunahme der Grenzflächenzustandsdichte  $D_{it}$  verbunden. In Abb. 5.5 sind die  $S_{eff}$ -Werte des Standard-Inversionsschichtemitters im Vergleich zu einigen Modifikationen dargestellt. Es zeigt sich, dass insbesondere die dünne Oxidschicht, welche prozessbedingt identisch ist mit dem Tunneloxid des MIS-Kontaktes, eine drastische Erhöhung der Rekombination bewirkt. Aufgrund des Problems, dass der Emitter erst nach Aufbringen der Metallkontakte hergestellt wird, ist die Erzeugung einer dickeren bzw. mit einer geringeren Störstellendichte verbundenen Oxidschicht schwierig, da diese üblicherweise durch Oxidation bei Temperaturen  $T \geq 800^\circ C$  prozessiert werden. Sind die Einschränkungen aufgrund der Metallkontakte nicht gegeben, wie beispielsweise bei den bereits erwähnten ART-MIS-IL-Solarzellen, so können für eine bei 800°C hergestellte Oxidschicht in Verbindung mit bei 400°C abgeschiedenem SiN Rekombinationsgeschwindigkeiten von 15 cm/s erreicht werden [GRAUVOGL 1997].

Kann dagegen nur die Tunneloxidschicht des MIS-Kontaktes für den Inversionsschichtemitter verwendet werden, so wäre es im Hinblick auf die Oberflächenpassivierung vorteilhaft, völlig auf eine Oxidschicht zu verzichten. In Abb. 5.5 zeigt sich, dass ein durch eine bei 250°C abgeschiedene SiN-Schicht erzeugter Emitter durch Fortfall der Oxidschicht nach einer kurzen Temperung bei 300°C ein  $S_{eff} < 100$  cm/s aufweist. Dieser Wert ist sogar kleiner als für einen Emitter, dessen SiN-Schicht bei 400°C aufgebracht wurde, welcher jedoch die dünne Tunneloxidschicht des MIS-Kontaktes beinhaltet. An-



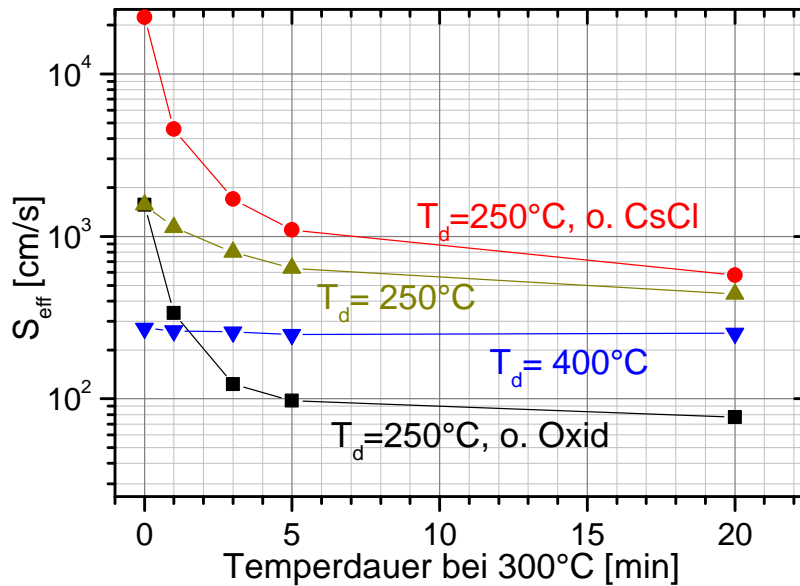


Abbildung 5.5:  $S_{eff}$ -Werte des für Solarzellen verwendeten Inversionsschichtemitters ( $T_d = 250^\circ\text{C}$ ) im Vergleich mit modifizierten Emittlerstrukturen. Die Proben entsprechen, bis auf die angegebenen Abweichungen, dem Standardemitter, d.h. mit CsCl-Dip und Tunneloxid. Es zeigt sich, dass insbesondere durch Weglassen der dünnen Oxidschicht eine deutliche Verbesserung der Passivierung erreicht werden kann.

hand von  $C(U)$ -Messungen wird allerdings noch gezeigt, dass die dünne Oxidschicht für eine ausreichend hohe Ladungsdichte und somit für eine ausreichende Querleitfähigkeit absolut notwendig ist.

Weiterhin zeigt Abb. 5.5, dass die CsCl-Dip-Behandlung für die untersuchten Emittler mit einer Reduzierung der Oberflächenrekombination verbunden ist. Mittels  $C(U)$ -Messung wird in Abschnitt 5.3 gezeigt, dass der CsCl-Dip eine Erhöhung der Grenzflächenladung  $Q_f$  und somit eine verstärkte Feldeffektpassivierung bewirkt. Die ebenfalls mit dem CsCl-Dip verbundene leichte Zunahme der Grenzflächenzustandsdichte  $D_{it}$  ist dagegen aufgrund der ohnehin sehr hohen Zustandsdichte an der Grenzfläche zwischen Silizium und Tunneloxid nur von nachrangiger Bedeutung.

In Abb. 5.6 ist die Langzeitstabilität eines getemperten Standardemitters dargestellt. Es zeigt sich, dass nach einer leichten Degradation während der ersten 10 Stunden nach Beendigung der Temperung ein stabiles Niveau für die Oberflächenrekombination erreicht wird. Im Vergleich mit ungetemperten Emittlern sind die  $S_{eff}$ -Werte auch der degradierten Proben jedoch weiterhin deutlich kleiner, eine Temperung bei  $300^\circ\text{C}$  kann also auch dauerhaft eine Verbesserung der Solarzellenpassivierung bewirken.

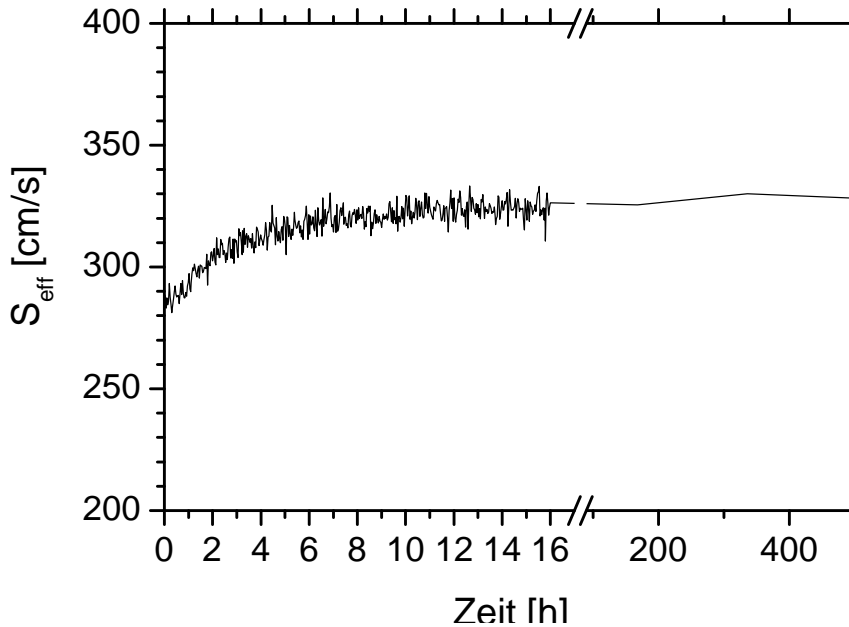


Abbildung 5.6: Zunahme von  $S_{eff}$  eines Standardemitters ( $T_d = 250^\circ\text{C}$ , m. CsCl-Dip, m. Tunneloxidschicht) nach Beendigung einer 30-minütigen Temperung bei  $300^\circ\text{C}$ . Die Lagerung der Probe erfolgte unter Halogenbeleuchtung, bei einer Intensität von ca. 1 Sonne. Nach ca. 10 h werden konstante Werte erreicht, die Degradation stellt somit kein wesentliches Problem dar. Inwieweit UV-Licht Auswirkungen auf die Passivierung hat, kann aufgrund dieser Messung jedoch nicht festgestellt werden.

### 5.3 $C(U)$ -Messungen

Eine weitere Möglichkeit zur Untersuchung von Grenzflächeneigenschaften stellt die in Kap. 3.2 vorgestellte Methode der Kapazität-Spannungs-Messung dar. Sie ermöglicht insbesondere die Bestimmung der Grenzflächenladungsdichte  $Q_f$  sowie der Grenzflächenzustandsdichte  $D_{IT}$ . Ein großer Vorteil des Verfahrens besteht darin, dass auch die energetische Lage der Zustände innerhalb der Bandlücke bestimmt werden kann.

Zunächst wird der Einfluss eines CsCl-Dips auf die Si/SiN-Grenzfläche gezeigt. Die Siliziumnitridschichten wurden bei  $250^\circ\text{C}$  abgeschieden und haben einen Brechungsindex von 1,9. In Abb. 5.7 sind die  $C(U)$ -Kurven und die zugehörigen  $D_{it}$ -Verteilungen für Proben ohne und mit CsCl dargestellt.

Eine genaue Analyse der  $C(U)$ -Kurven erfolgt durch Simulation der Grenzfläche mittels eines von Girisch [GIRISCH et al. 1988][BIERHALS et al. 2000] vorgestellten Modells, mit welchem die charakteristischen Parameter wie Ladungen und Bandverbiegung in Abhängigkeit von der angelegten Gatespannung  $U_G$  bestimmt werden. Die quasistati-

sche Kapazität lässt sich hieraus berechnen mit

$$C_{qs} = \frac{Q_G(U_G + \delta U_G) - Q_G(U_G)}{\delta U_G}. \quad (5.1)$$

Für die Berechnung der HF-Kapazität wird eine in [BREWS 1974] vorgestellte Methode

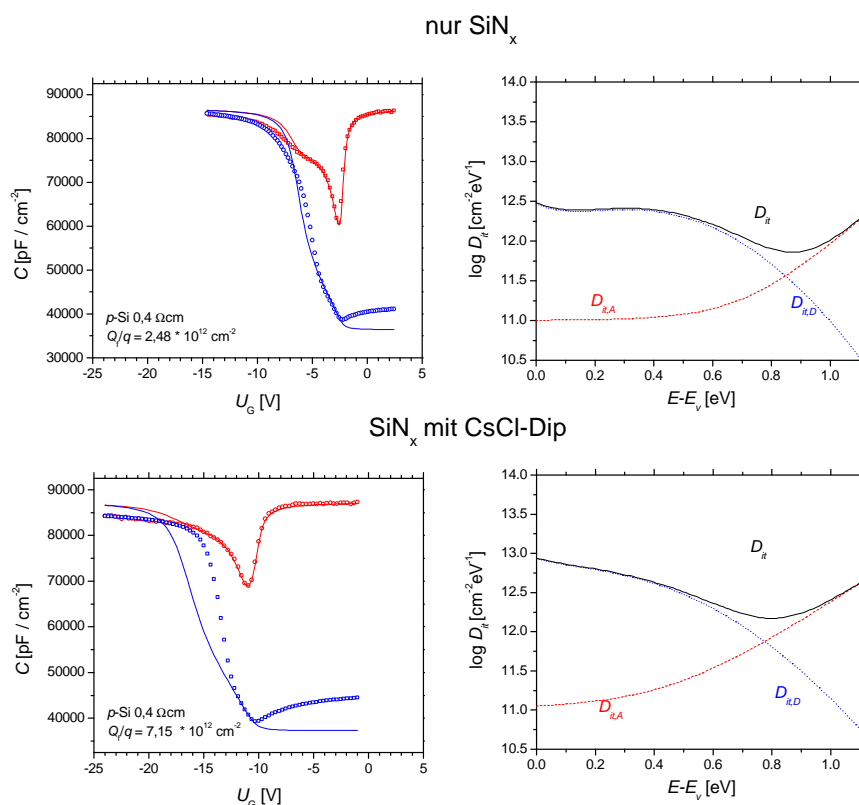


Abbildung 5.7: Vergleich der  $C(U)$ -Kurven von SiN<sub>x</sub>-beschichteten Proben ohne und mit CsCl-Dip. Der Brechungsindex der Nitridschicht ist jeweils 1,9, die Abscheidetemperatur betrug 250°C und die Schichtdicke ist 70 nm. Die rechten Graphen zeigen jeweils die Verteilung der Grenzflächenzustandsdichte  $D_{it}$ . Es zeigt sich, dass die Zugabe von CsCl zwar eine deutliche Zunahme der Grenzflächenladungsdichte  $Q_f$  bewirkt,  $D_{it}$  sich jedoch nur geringfügig ändert. Zu beachten ist, dass die untersuchten Proben im Gegensatz zu Inversionsschichtemittern keine Oxidschicht aufweisen, da ansonsten aufgrund der sehr hohen Ladungsdichte keine Messung möglich wäre.

verwendet. Eine gute Übereinstimmung zwischen Modell und Messung ergibt sich, wenn die Verteilung der Grenzflächenzustände für Donatoren und Akzeptoren beschrieben wird mit [FÜSSEL et al. 1996]

$$D_{it,D}(E) = T_A e^{-T_B(E-E_V)} + D_{it,max} e^{-((E-E_V)-D_{it,0})^2/\sigma^2} \quad (5.2)$$

und

$$D_{it,A}(E) = T_A e^{-T_B(E_C - E)} + C. \quad (5.3)$$

Die angenommenen Zustände sind einerseits sogenannte tail-states in der Nähe der Bandkanten, welche durch „verzerrte“ Bindungen an der Grenzfläche erzeugt werden und welche sowohl donatorischen als auch akzeptorischen Charakter haben können. Außerdem wird eine Gauss-Verteilung für donatorische Zustände innerhalb der Bandlücke angenommen, welche durch freie Bindungen („dangling bonds“) verursacht werden, sowie eine über die Bandlücke konstante Verteilung von Akzeptorzuständen.

Der Vergleich zwischen Proben ohne und mit CsCl zeigt, dass mit der Zugabe von CsCl

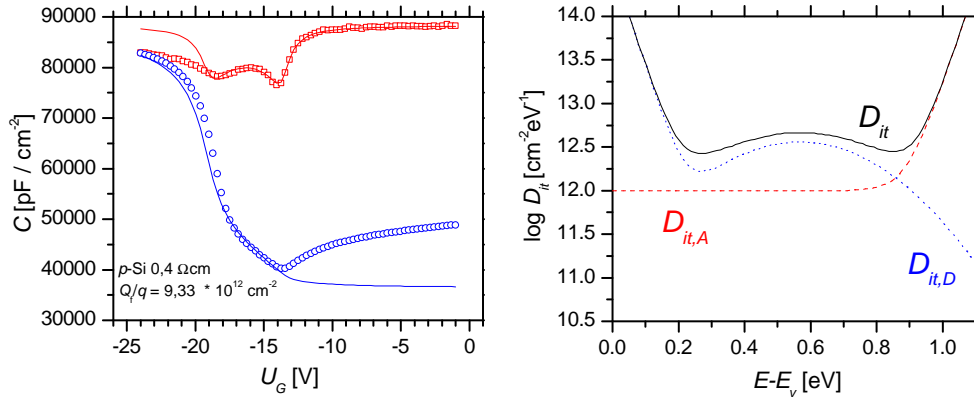


Abbildung 5.8:  $C(U)$ -Kurve und zugehörige  $D_{it}$ -Verteilung eines SiN/SiO/p-Si-Schichtsystems ohne CsCl. Die Abscheideparameter für die Siliziumnitridschicht sind identisch mit den Werten aus Abb. 5.7. Die Siliziumoxidschicht mit einer Dicke  $D_{ox} = 1,5$  nm entspricht dem Tunneloxid der MIS-Kontakte und wird durch Oxidation bei  $500^\circ\text{C}$  im Quarzrohrföfen erzeugt. Verglichen mit Proben ohne Oxidschicht zeigt sich eine deutlich größere Ladungsdichte  $Q_f$ , welche jedoch auch mit einer starken Erhöhung der Grenzflächenzustandsdichte  $D_{it}$  verbunden ist.

zwar eine deutliche Erhöhung der festen Ladungen  $Q_f$  verbunden ist, die Zustandsdichte  $D_{it}$  jedoch nur geringfügig zunimmt. Dies bestätigt die Ergebnisse der Lebensdauermessungen, wonach Proben mit CsCl-Dip, jedoch ohne Oxidschicht, die beste Passivierung aufweisen. Der Grund hierfür liegt in der verbesserten Feldeffektpassivierung, welche in diesem Fall nicht wie beim Inversionsschichtemitter mit einer stark erhöhten Grenzflächenzustandsdichte verbunden ist.

Aufgrund der nur moderaten Ladungsdichte  $Q_f$  und der damit verbundenen geringen Querleitfähigkeit der Inversionsschicht sind derartige Schichten als Inversionsschichtemitter nicht geeignet. Eine deutlich größere Ladungsdichte kann durch Einfügen einer

dünnen Oxidschicht zwischen Siliziumnitrid und Silizium erzeugt werden. Abb. 5.8 zeigt die  $C(U)$ -Kurven von Proben, welche vor der Beschichtung mit SiN eine Oxidation bei 500°C für 10 min durchlaufen haben. Diese Oxidation ist identisch mit dem Prozess zur Erzeugung des Tunneloxids der MIS-Kontakte. Bei der Herstellung von MIS-IL-Solarzellen ist dieses Oxid aufgrund der zuvor erfolgten Kontaktprozessierung bereits im Emittergebiet vorhanden und bedeutet somit bei der Solarzellenherstellung keinen Mehraufwand.

Im Vergleich zu den in Abb. 5.7 vorgestellten Messungen zeigt sich, dass die zusätzliche Oxidschicht zwar eine erhebliche Zunahme der Grenzflächenladung bewirkt, dieser Anstieg ist jedoch mit einer deutlich vergrößerten Grenzflächenzustandsdichte  $D_{it}$  verbunden. Die Ergebnisse der  $C(U)$ -Messung bestätigen somit die Lebensdauermessungen aus Abb. 5.5. Diese erhöhte Störstellendichte mag überraschen, da thermisch gewachsenes Oxid bekannt ist für hervorragende Passiviereigenschaften. Dabei muss jedoch beachtet werden, dass es sich bei dem hier untersuchten Oxid um eine ultradünne ( $d_{ox} \simeq 1,5$  nm) und somit durchtunnelbare Schicht handelt, welche zudem bei einer Temperatur von lediglich 500°C gewachsen wurde gegenüber Oxidationstemperaturen von über 1000°C für sehr gut passivierende Oxidschichten.

An dieser Stelle sei angemerkt, dass es leider nicht möglich ist,  $C(U)$ -Messungen an vollständigen Inversionsschichtemittern, d.h. Proben mit dünner Oxidschicht und CsCl-Dip, durchzuführen. Diese weisen eine derart hohe Ladungsdichte auf ( $Q_f/q > 5 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$ ), dass die Durchbruchspannung des Kondensators überschritten wird, bevor der Bereich der starken Inversion verlassen wird.

Aus den gezeigten  $C(U)$ -Messungen ergeben sich in Verbindung mit den zuvor vorgestellten Lebensdauermessungen zwei wesentliche Schlussfolgerungen. Zum Einen zeigt sich, dass eine bei 250°C abgeschiedene Siliziumnitridschicht in Verbindung mit einer kurzen Temperung bei 300°C eine sehr gute Oberflächenpassivierung ermöglicht und somit für die Anwendung in MIS-Solarzellen hervorragend geeignet ist.

Andererseits wird auch die Problematik der dünnen Oxidschicht, welche identisch mit dem Tunneloxid des Kontaktes ist, deutlich. Diese ist für eine ausreichend hohe Ladungsdichte zwingend notwendig, führt jedoch auch zu einer deutlich erhöhten Zustandsdichte an der Si/SiN-Grenzfläche. Die Ursache der hohen Zustandsdichte dürfte sowohl in der geringen Oxidationstemperatur von nur 500°C und dem daraus resultierenden zustandsreichen Oxid liegen sowie in der Tatsache, dass auch Zustände an der SiN/SiO-Grenzfläche aufgrund der hohen Tunnelwahrscheinlichkeit durch das Oxid zur Grenzflächenzustandsdichte des Systems SiN/SiO/ $p$ -Si beitragen.

Um die Passiviereigenschaften des Inversionsschichtemitters zu verbessern, muss daher die Oxidschicht modifiziert werden. Die Schwierigkeit hierbei ist, dass eine solche veränderte Oxidschicht entweder auch als Tunneloxid für den MIS-Kontakt geeignet sein muss oder aber, dass die Formierung dieser Schicht erst nach der Herstellung der Kontakte erfolgt und somit erhebliche Einschränkungen bei der Prozessierung insbesondere in Hinblick auf die Temperatur gegeben sind. Deshalb ist beispielsweise die im Fall der ART-MIS-IL-Solarzellen (siehe Kap. 1.2) [MEYER et al. 1998] verwendete Oxidation bei 800°C, welche sehr gute Inversionsschichtemitter ermöglicht, nicht anwendbar.

## 5.4 Plasmaunterstützte N<sub>2</sub>O-Oxidation

Eine Möglichkeit, dünne Oxidschichten bei Temperaturen von 200°C zu erzeugen, stellt die Oxidation in einem N<sub>2</sub>O-Plasma dar. Hierfür wird die in Abb. 5.2 gezeigte Anlage verwendet. Allerdings werden nicht wie bei der Siliziumnitridabscheidung die Gase NH<sub>3</sub> und SiH<sub>4</sub> verwendet, sondern lediglich N<sub>2</sub>O und N<sub>2</sub>. Dies bewirkt eine Oxidation der Siliziumoberfläche, wobei die Dicke der resultierenden Oxidschicht nach 3 min etwa  $d_{ox} \simeq 2$  nm beträgt. Dieser Wert stellt bereits eine Sättigung dar, da ein längeres Oxidieren praktisch keinen Schichtdickenzuwachs mehr bewirkt. Der große Vorteil einer derartigen Oxidation besteht darin, dass sie aufgrund der geringen Temperatur auch noch nach der Kontaktprozessierung durchgeführt werden kann. Ein Inversionsschichtemitter, bei welchem die Oxidschicht mittels N<sub>2</sub>O-Oxidation hergestellt wurde, wird im Folgenden kurz N<sub>2</sub>O-Emitter genannt. Abb. 5.9 zeigt die Messung der

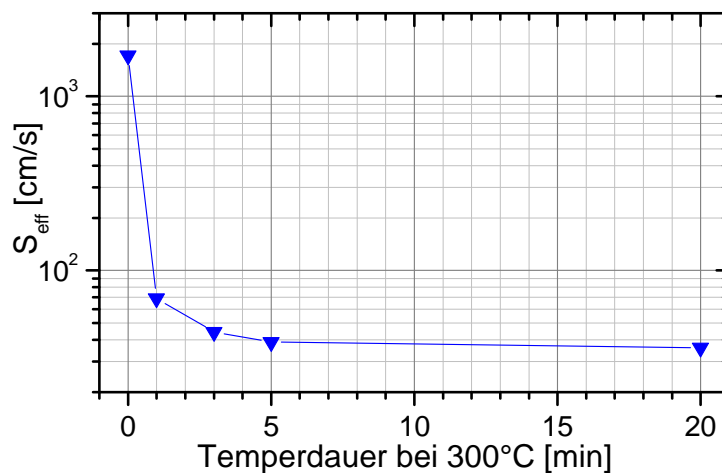


Abbildung 5.9: Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit  $S_{eff}$  eines sukzessive bei 300°C getemperten SiN/SiO<sub>x</sub>/p-Si-Inversionsschichtemitters, bei welchem das Oxid mittels N<sub>2</sub>O-Oxidation hergestellt wurde. Bereits nach einer Temperdauer von 60 s ergibt sich eine hervorragende Passivierung.

Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit eines solchen N<sub>2</sub>O-Emitters nach sukzessivem Tempern bei 300°C. Die hervorragenden Werte für  $S_{eff}$  von weniger als 100 cm/s, welche bereits nach Temperdauern von 1 min erreicht werden, lassen auf einen idealen Inversionsschichtemitter für MIS-IL-Solarzellen schließen.

Leider zeigt sich bei der Betrachtung des langfristigen Verhaltens der Passiviereigenschaften, dass die enorme Verbesserung, welche durch Tempern derartiger Proben erreicht werden kann, nicht stabil ist. In Abb. 5.10 ist  $S_{eff}$  für einen Zeitraum von 2 Wochen nach Beendigung des Temporns aufgetragen. Die resultierenden Werte für  $S_{eff}$  zeigen, dass die Passiviereigenschaften eines N<sub>2</sub>O-Emitters nach Degradation noch

schlechter sind als die eines herkömmlichen Standardemitters. Somit stellt der N<sub>2</sub>O-Emitter keine Alternative für Inversionsschichtsolarzellen dar.

Interessant ist die Tatsache, dass der Degradationsprozess praktisch vollkommen reversibel ist. Ein erneutes Tempern der Proben führt wiederum zu den in Abb. 5.9 gezeigten Rekombinationsgeschwindigkeiten. Die Ursache der erheblichen Auswirkungen des Temperns auf die Oberflächenpassivierung liegt wahrscheinlich darin, dass Wasserstoff bei höheren Temperaturen aus dem Siliziumnitrid in das Oxid und an die Si-SiO<sub>x</sub>-Grenzfläche diffundiert und dort freie Bindungen absättigt. Die resultierenden Wasserstoff-Silizium-Bindungen sind vermutlich jedoch nur metastabil, worin die Instabilität der Passiviereigenschaften des N<sub>2</sub>O-Emitters begründet liegt.

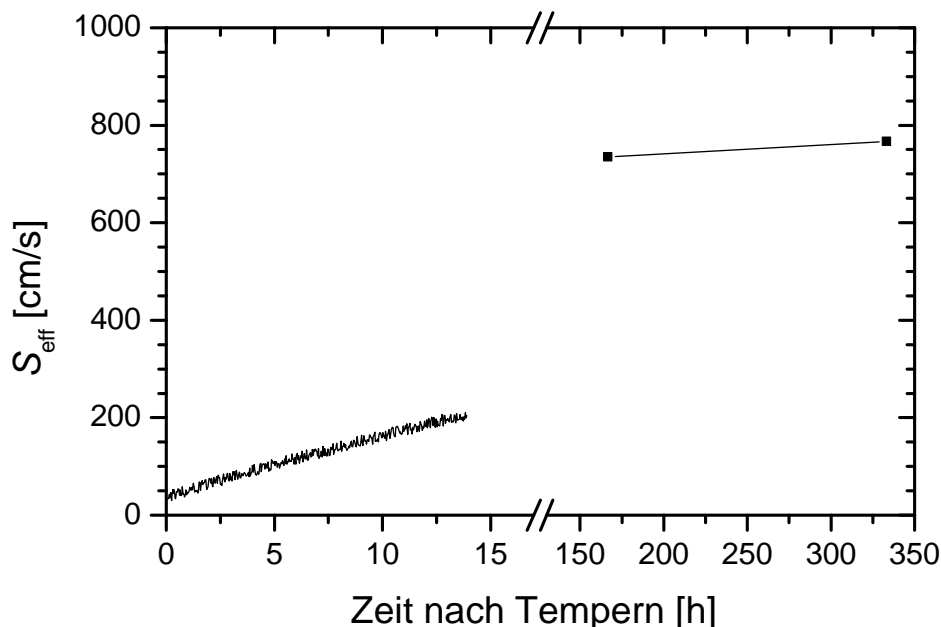


Abbildung 5.10: Degradation der Passiviereigenschaften eines getemperten N<sub>2</sub>O-Inversionsschichtemitters. 150 h nach Beendigung des Temperns ist  $S_{eff}$  größer als bei einem herkömmlichen Inversionsschichtemitter.

Abb. 5.11 zeigt die  $C(U)$ -Kurven eines N<sub>2</sub>O-Emitters unmittelbar nach einer 20-minütigen Temperung sowie nach 14-tägiger Degradation. Der Anstieg der Zustandsdichte  $D_{it}$  um fast ein Größenordnung aufgrund der Degradation ist deutlich zu erkennen. Insbesondere die Zahl der Zustände nahe der Mitte der Bandlücke steigt stark an. Derartige Zustände sind mit freien Bindungen verknüpft, welche durch Wasserstoff abgesättigt werden können (Wasserstoffpassivierung) und dann nicht mehr zu  $D_{it}$  beitragen. Die  $C(U)$ -Messungen geben also einen starken Hinweis darauf, dass die aus der Temperung resultierende Reduktion von  $S_{eff}$  auf den Einfluss des Wasserstoffs zurückzuführen ist. Derartige Si-H-Bindungen sind jedoch häufig nicht stabil. Mit der Zunahme der Zustandsdichte  $D_{it}$  ist auch ein Anstieg der Ladungsdichte  $Q_f$  verbunden. Dieser ist jedoch

zu gering, um den  $D_{it}$ -Anstieg auszugleichen.

In Kap. 6 werden Ergebnisse von MIS-IL-Solarzellen vorgestellt, welche als Besonderheit einen  $N_2O$ -Emitter aufweisen. Sie zeigen, dass, entsprechend der Lebensdauermessungen, unmittelbar nach Tempern sehr hohe Leerlaufspannungen erreicht werden, nach Degradation diese Werte jedoch unterhalb derer für Referenz-MIS-Inversionsschicht solarzellen liegen.

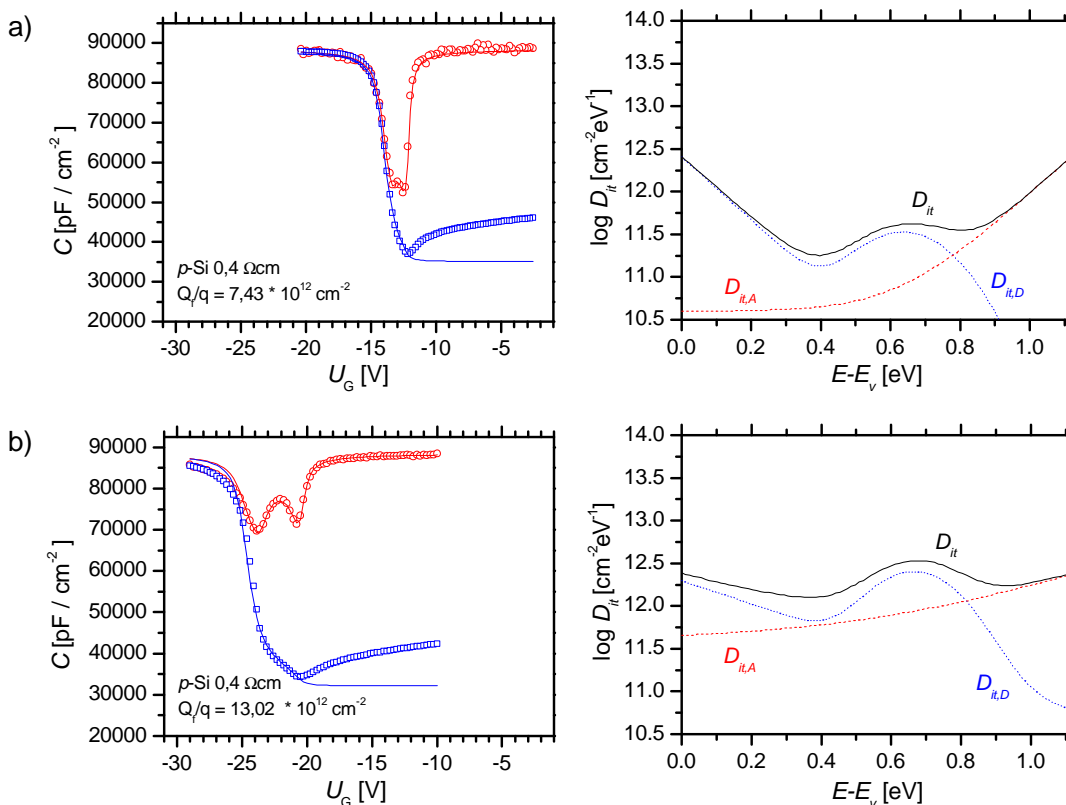


Abbildung 5.11:  $C(U)$ -Kurven und zugehörige  $D_{it}$ -Verteilungen eines  $N_2O$ -Inversionsschichtemitters nach Tempern (a) und nach 14-tägiger Degradation bei Raumtemperatur ohne Beleuchtung (b). Die Proben enthalten kein  $\text{CsCl}$ , da andernfalls aufgrund der extrem hohen Ladungsdichte keine Messung möglich wäre.

## 5.5 Füllfaktorproblem

Einen Schwachpunkt von MIS-IL-Solarzellen im Vergleich zu diffundierten Hochleistungssolarzellen stellt der Füllfaktor dar. Betrachtet man die empirische Formel

$$FF = \frac{v_{th} - \ln(v_{th} + 0,72)}{v_{th} + 1} \quad (5.4)$$



mit  $V_{th} = \frac{V_{oc}}{nkT}$  [GREEN 1986], so müsste eine Solarzelle bei einer Leerlaufspannung von  $V_{oc} = 625$  mV einen Füllfaktor von mehr als 83% aufweisen. Die beste im Rahmen dieser Arbeit hergestellte MIS-IL-Solarzelle mit  $V_{oc} = 625$  mV weist jedoch nur einen Füllfaktor von 77,4% auf. Eine Ursache für diese Reduktion ist der relativ hohe Serienwiderstand von  $R_s = 0.77\Omega\text{cm}$ , welcher gemäß [GREEN 1986]

$$FF = FF_0 \left[ 1 - R_s \frac{V_{oc}}{J_{sc}} \right] \quad (5.5)$$

zu einem  $FF$  von nur noch 79,3% führt. Die Ursache für die Differenz von 1,9% zwischen gemessenem und berechnetem Wert liegt in der starken Injektionsabhängigkeit der Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit  $S_{eff}$  des Inversionsschichtemitters.

Abb. 5.12 zeigt  $S_{eff}$  in Abhängigkeit von der Injektionsdichte  $\Delta n$  für einen Standard-Inversionsschichtemitter, welcher für 5 min bei 300°C getempert wurde. Es wird deutlich,

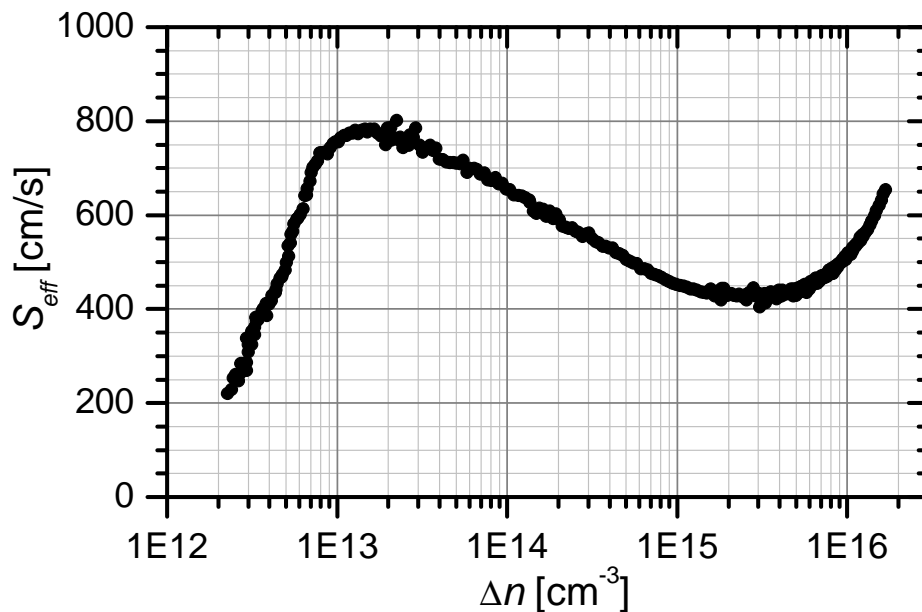


Abbildung 5.12: Injektionsabhängiges  $S_{eff}$  eines Standard-Inversionsschichtemitters, welcher für 5 min bei 300°C getempert wurde.

dass für geringe Injektionsdichten ( $\Delta n \approx 2 \cdot 10^{13} \text{cm}^{-3}$ )  $S_{eff}$  wesentlich größer ist als bei höheren Injektionsdichten ( $\Delta n > 2 \cdot 10^{14} \text{cm}^{-3}$ ). Dieses Verhalten ist für die Passivierung mit Siliziumnitrid aus der Literatur (z.B. [SCHMIDT und ABERLE 1999]) bekannt. Eine Erklärung basierend auf der Rekombination in der durch die Grenzflächenladung  $Q_f$  erzeugten Raumladungszone wird in [DAUWE 2004] gegeben.

Abb. 5.13 zeigt die PC1D-Simulation der Kennlinie einer Inversionsschichtsolarzelle sowie die Beziehung zwischen  $\Delta n$  und der Zellspannung  $U$ . Im Bereich der Leerlaufspannung liegt das Maximum für  $\Delta n$  und somit das Minimum von  $S_{eff}$ . Mit sinkender

Spannung nimmt  $\Delta n$  jedoch ab,  $S_{eff}$  steigt daher an. Dieser Anstieg bewirkt insbesondere auch am Punkt der maximalen Leistung erhöhte Rekombination und somit einen reduzierten Füllfaktor. Die gestrichelte Kennlinie in Abb. 5.13 ist mit konstantem  $S_{eff}$  berechnet, während die durchgezogene Linie die Injektionsabhängigkeit berücksichtigt. Der Unterschied des Füllfaktors zwischen beiden Linien beträgt 2%, was praktisch genau der Differenz zwischen Messwert und Erwartungswert entspricht.

Die Injektionsabhängigkeit stellt eine grundlegende Eigenschaft von Inversionsschicht-

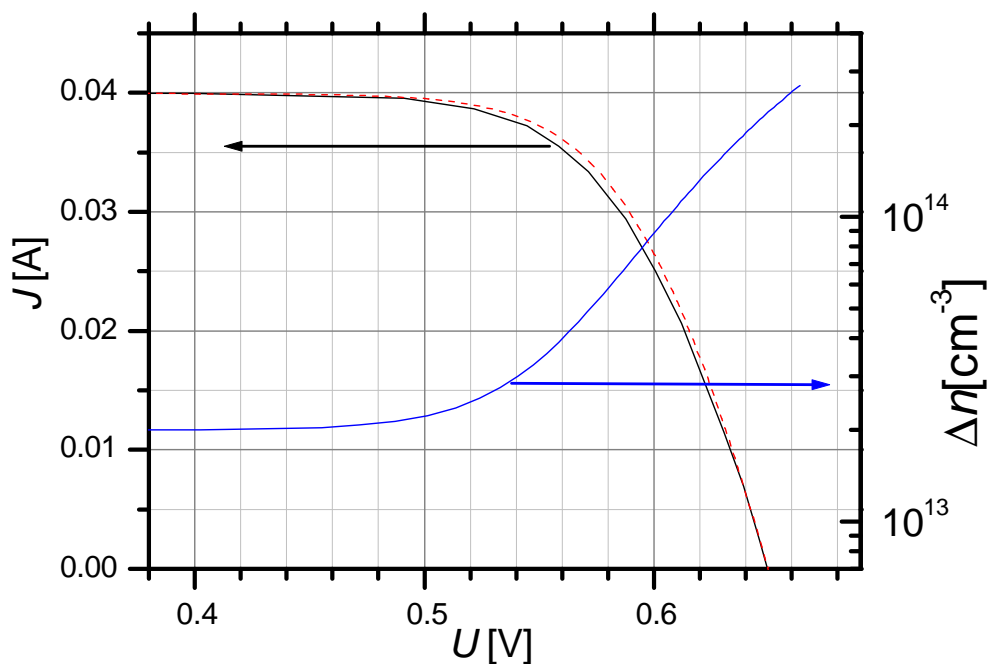


Abbildung 5.13: PC1D-Simulation des Füllfaktors  $FF$  und der Injektionsdichte  $\Delta n$  einer Inversionsschichtsolarzelle. Deutlich wird der Anstieg von  $\Delta n$  mit zunehmender Spannung. Die durchgezogene Kennlinie, welche einen geringeren Füllfaktor aufweist, wurde unter Berücksichtigung der Injektionsabhängigkeit von  $S_{eff}$  berechnet, während die gestrichelte Kurve auf der Annahme eines konstanten  $S_{eff}$  beruht.

emittern dar, welche kaum zu beeinflussen ist. Gelingt es jedoch,  $S_{eff}$  so weit zu verringern, dass auch bei niedrigen Injektionsdichten die Rekombination im Siliziumvolumen überwiegt, so kann der Einfluss auf den Füllfaktor minimiert werden.

Im Rahmen dieser Arbeit sind jedoch nur Solarzellen auf float-zone Silizium hergestellt worden, welches sehr hohe Minoritätsladungsträgerlebensdauern aufweist. Daher ist in keinem Fall die Vorderseitenrekombination so gering, als dass sie gegenüber der Volumenrekombination zu vernachlässigen wäre. Die höchsten erreichten Füllfaktoren

---

für Inversionsschichtsolarzellen liegen daher trotz eines Serienwiderstandes  $R_s$  von nur  $0,5 \Omega cm^2$  und einer Leerlaufspannung von  $V_{oc} = 650$  mV bei nur 79,5% für planare Zellen. Für texturierte Zellen werden sogar nur 78% erreicht, was sich durch ein niedrigeres  $V_{oc}$  und einen höheren  $R_s$  erklärt.



## 6 Zellergebnisse

Wie bereits in Kap. 1 erwähnt, weisen MIS-Inversionsschicht- (MIS-IL) Solarzellen zwei charakteristische Besonderheiten gegenüber herkömmlichen Silizium-Solarzellen mit diffundiertem Emitter auf. Dies ist einerseits die Kontaktierung mittels eines Metall-Isolator-Halbleiter(MIS)-Kontaktes, bei welchem der Stromfluss durch die Minoritätsladungsträger dominiert wird (min-MIS). Zweites Charakteristikum ist die Verwendung eines mittels fester Ladungen influenzierten Inversionsschichtemitters.

Die Vorteile dieses Zellkonzeptes liegen in einer aufgrund der fehlenden Diffusion vereinfachten Prozessierung der Zellen sowie in der Möglichkeit, durchweg Niedertemperaturprozesse ( $T < 500^\circ\text{C}$ ) bei der Herstellung zu verwenden. Außerdem weisen MIS-IL-Solarzellen aufgrund des dünnen Emitters eine sehr hohen Quantenausbeute im kurzwelligen Bereich auf. Als Nachteil ist der gegenüber diffundierten Emittlern hohe Schichtwiderstand des Inversionsschichtemitters zu nennen (siehe Kap. 5) sowie seine im Vergleich mit hochwertigen Emittlern nur moderaten Passiviereigenschaften. Desweiteren weist auch der MIS-Kontakt zumindest gegenüber tiefdiffundierten pn-Kontakten höhere Sättigungssperrstromdichten  $J_0$  auf.

Die in den beiden vorhergehenden Kapiteln vorgestellten Modifikationen, d.h. insbesondere die aufgedampfte CsCl-Schicht und die Temperung der Siliziumnitridschicht bei  $300^\circ\text{C}$ , setzen an den Schwachpunkten der MIS-IL-Solarzellen an. In diesem Kapitel wird ein Vergleich zwischen konventionellen und modifizierten Solarzellen dieses Zelltyps vorgestellt, wobei sowohl planare als auch texturierte Zellen betrachtet werden. Die Resultate des Vergleichs zeigen, dass aufgrund der Verbesserungen ein deutlicher Anstieg des Wirkungsgrades erzielt werden kann. Der höchste erreichte stabile Wirkungsgrad von 19,6% stellt dabei eine Verbesserung von mehr als einem Prozent gegenüber dem bisherigen Höchstwert für Standard-MIS-IL-Solarzellen dar.

Weiterhin werden auch Ergebnisse für Zellen mit  $\text{N}_2\text{O}$ -Oxid vorgestellt. Diese weisen sogar einen maximalen Wirkungsgrad von 20,2% auf, welcher jedoch, wie aufgrund der Beobachtungen in Kap. 5 erwartet, nicht stabil ist und auf unter 19% absinkt.

Schließlich werden noch die Resultate von Messungen der spektralen Empfindlichkeit präsentiert, wobei für Zellen mit speziell angepasster Antireflexschicht im kurzwelligen Bereich eine externe Quantenausbeute  $> 1$  erreicht wird.

Zunächst wird jedoch die Zellstruktur der untersuchten Zellen erläutert und der Herstellungsprozess einer typischen MIS-IL-Solarzelle vorgestellt.

### 6.1 Zellstruktur und Prozessierung

In Abb. 6.1 ist eine schematische Darstellung der besten stabilen im Rahmen dieser Arbeit hergestellten MIS-IL-Solarzelle dargestellt, welche einen Wirkungsgrad von 19,6% aufweist. Sie weist im Unterschied zu konventionellen MIS-IL-Solarzellen eine aufge-

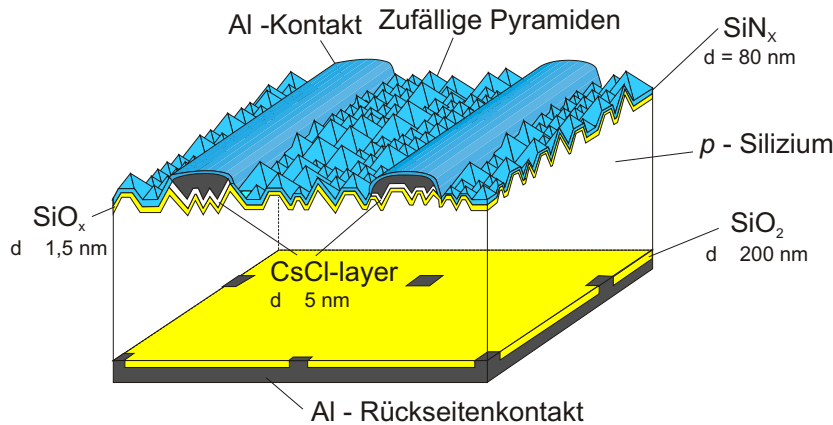


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung einer MIS-Inversionsschichtsolarzelle.

dampfte CsCl-Schicht im Bereich des MIS-Kontakts auf, wodurch sich sowohl die Kontakteigenschaften im Hinblick auf  $J_0$  verbessern als auch eine Temperung der Siliziumnitridschicht bei 300°C ermöglicht wird.

Die Rückseite ist mit einer thermisch bei 1050°C gewachsenen Siliziumoxidschicht passiviert. Dies widerspricht zwar dem Konzept einer Niedertemperaturprozessierung, doch um eine gute Vergleichbarkeit mit anderen Hocheffizienz solarzellen zu erreichen, wurde diese Rückseitenpassivierung gewählt. Alternativ kann auch Siliziumnitrid zur Passivierung verwendet werden, wodurch eine durchgehende Niedertemperaturprozessierung möglich wird. Solarzellen mit einer derartigen Rückseite weisen jedoch gegenwärtig noch einen geringeren Wirkungsgrad auf [DAUWE et al. 2000] als Zellen mit einer Oxidrückseite.

Aufgrund der sehr gut passivierten Rückseite und des für alle in dieser Arbeit untersuchten Zellen verwendeten „float-zone“ (FZ) Siliziums können die Eigenschaften der charakteristischen Merkmale von MIS-IL-Solarzellen sehr gut von sonstigen Einflüssen, wie beispielsweise Volumenlebensdauer, getrennt betrachtet werden. Auch ein Vergleich mit diffundierten Referenzsolarzellen bietet dann die Möglichkeit, wirklich die Unterschiede zwischen beiden Zellkonzepten aufzuzeigen.

### 6.1.1 Der Herstellungsprozess

Im Folgenden wird die Herstellungssequenz einer typischen in dieser Arbeit vorgestellten MIS-IL-Solarzellen präsentiert. Bei den verwendeten Siliziumwafern handelt es sich um

0,5  $\Omega\text{cm}$   $p$ -FZ-Silizium mit einer Dicke von ca. 300  $\mu\text{m}$ .

1. RCA-Reinigung.
2. Oxidation im Quarzrohrföfen bei 1050°C. Die resultierende Schichtdicke beträgt ca. 250 nm.
3. Öffnen der rückerseitigen Punktkontakte und der aktiven Zellfläche mittels Photolithographie und Ätzen in buffered HF.
4. Optional: Texturierung der aktiven Zellfläche in einer KOH-Isopropanol-Wasser-Lösung. Die resultierenden zufälligen Pyramiden sind etwa 5 - 10 nm groß.
5. Modifizierte RCA-Reinigung. Der Unterschied zur Standard-RCA-Reinigung besteht darin, dass der letzte HF-Schritt entfällt, wodurch ein dünnes Oxid ( $d \sim 1$  nm) auf dem Wafer verbleibt.
6. Aufdampfen der Aluminium-Rückerseitenkontakte mittels Elektronenstrahlverdampfen im Vakuum. Die resultierende Schichtdicke beträgt ca. 10  $\mu\text{m}$ .
7. Tempern bei 500°C im Quarzrohrföfen in einer  $\text{N}_2/\text{O}_2$ -Atmosphäre.
8. Optional: Aufbringen von CsCl mittels CsCl-Dip (siehe Kap. 4.2.1) oder: Aufdampfen einer dünnen CsCl-Schicht ( $d \sim 5$  nm) mittels thermischer Vakuumverdampfung. In diesem Fall können anschließend ohne Öffnen der Vakuumkammer die Al-Vorderseitenkontakte aufgedampft werden.
9. Aufdampfen der Vorderseitenkontaktfinger und des Busbars mittels Elektronenstrahlverdampfen. Die Strukturierung der Finger wird durch Schattenmasken erreicht, welche unmittelbar auf dem Wafer aufliegen. Die resultierende Schichtdicke beträgt ca 10  $\mu\text{m}$ .
10. Kurzes Eintauchen ( $t \sim 15$  s) in Al-Ätze ( $T = 70^\circ\text{C}$ ) zum Entfernen von Unterdampfungen.
11. CsCl-Dip zur Erhöhung der festen Ladungsdichte  $Q_f$  des Inversionsschichtemitters.
12.  $\text{SiN}_x$ -Abscheidung mittels PECVD-Verfahrens. Die Wafertemperatur während der Abscheidung beträgt 250°C, der Brechungsindex ist  $n = 1,9$ , die Schichtdicke  $d = 79$  nm.
13. Temperung bei 300°C. Die Temperdauer beträgt für Zellen mit aufgedampfter CsCl-Schicht 2 min, für alle übrigen Zellen 30 s.
14. Optional: Aufdampfen von  $\text{MgF}_2$  als zweiter Schicht einer doppellagigen Antireflexschicht (DLARC). Hierbei ist zuvor die  $\text{SiN}_x$ -Schicht entsprechend anzupassen.

### Erläuterungen zu den einzelnen Prozessschritten

#### zu 1)

Die Standard-RCA-Reinigung dient zur Entfernung von oberflächlichen Verunreinigungen und entfernt auch das natürliche Oxid an der Siliziumoberfläche. Sie ist ein Standardverfahren in der Halbleiterprozessierung und soll daher hier nicht weiter erläutert werden (siehe beispielsweise [KERN 1990]).

#### zu 3) und 4)

Mittels Photolithographie wird ein Vorderseitenfenster von 20 x 20 mm<sup>2</sup> definiert und das Oxid in diesem Bereich durch gepufferte Flußsäure entfernt. Im Falle planarer Zellen können im gleichen Schritt auch die Kontaktöffnungen auf der Zellrückseite definiert und geätzt werden.

Bei texturierten Zellen muss dagegen zuerst die Vorderseite in einer alkalischen Lösung anisotrop geätzt werden [KING und BUCK 1991], wodurch sich zufällig verteilte Pyramiden ausbilden. Um Kristallschäden, welche sich an den Kanten und in den Gräben der Pyramiden bilden können, zu entfernen, wird anschließend ein kurzer isotroper Ätzvorgang in saurer CP4-Lösung durchgeführt. Hierbei werden die Kanten und Gräben verrundet, wodurch sich zwar die Reflektion an der Oberfläche leicht erhöht, die Rekombination an derselben jedoch deutlich verringert werden kann. Anschließend werden in einem separaten zweiten Photolithographieschritt die Öffnungen für die Rückseitenkontakte, welche ja nicht texturiert werden sollen, hergestellt.

#### zu 5)

Die modifizierte RCA-Reinigung dient wie die Standard-RCA-Reinigung zunächst ebenfalls zum Entfernen von Verunreinigungen an der Siliziumoberfläche. Der Unterschied besteht lediglich darin, dass das abschließende Entfernen des Oxides in Flußsäure entfällt. Das so verbleibende Oxid stellt die Grundlage des Tunneloxides im MIS-Kontakt sowie des Oxides zur Emittererzeugung dar und hat eine Schichtdicke von ca. 1 nm.

#### zu 7)

Die Temperung bei 500°C in sauerstoffhaltiger Atmosphäre dient verschiedenen Zwecken. Zum Einen wird aufgrund der Temperatur der Rückseitenkontakt eingesintert und bildet so sein ohm'sches Verhalten aus. Desweiteren führt die Temperung zu einer deutlichen Verbesserung der Rückseitenpassivierung („Alneal“). Diese verbesserte Passivierung wird durch die Reduktion der im SiO<sub>2</sub> befindlichen H<sub>2</sub>O-Moleküle durch das Aluminium des Kontaktes hervorgerufen. Der bei dieser Reaktion entstehende atomare Wasserstoff kann freie Bindungen absättigen und somit die Grenzflächenrekombination deutlich senken [REED und PLUMMER 1988].

Schließlich dient die Temperung auch der Oxidation der Zellvorderseite. Die Schichtdicke des in Schritt 5) gebildeten dünnen Oxids wird während der Temperung auf ca. 1,3 - 1,5 nm vergrößert und bildet damit das ideale Tunneloxid für den MIS-Kontakt.

#### zu 8)

Dieser Schritt stellt eine der wesentlichen Variationen der MIS-IL-Solarzellen in dieser Arbeit dar. Beim CsCl-Dip werden die Proben kurz in ein Acetonbad getaucht, welches eine sehr kleine Menge CsCl in wässriger Lösung enthält. Anschließend werden die



Proben nicht gespült, sondern direkt trocken geblasen, da andernfalls das Wasser die CsCl-Belegung wieder entfernen würde.

Die andere verwendete Methode, CsCl in das Kontaktsystem einzubringen, stellt das Aufdampfen im Vakuum mittels thermischen Verdampfers dar. Hierfür wird CsCl-Pulver in einem Wolfram-Tiegel bei etwa 350°C abgedampft, wobei die Schichtdicke mittels eines Schwingquarzes bestimmt wird. Aufgrund der benötigten Schichtdicke von nur 2,5 nm dauert der Vorgang nur wenige Sekunden. Vorteilhaft ist, dass die Schichtdicke nur einen sehr geringen Einfluss auf das Verhalten des fertigen MIS-Kontaktes hat und somit ein großer Toleranzbereich ( $\sim 1 - 10$  nm) vorhanden ist.

**zu 9)**

Die Vorderseitenkontaktfinger und der Busbar werden simultan im Vakuum aufgedampft, wobei die Struktur mittels Schattenmasken definiert wird. Die resultierende Schichtdicke beträgt 10  $\mu\text{m}$ , in Ausnahmefällen auch 20  $\mu\text{m}$  für besonders kleine Serienwiderstände. Der Abstand der Finger beträgt im Normalfall 250  $\mu\text{m}$ . Dieser kleine Wert liegt im hohen Schichtwiderstand des Inversionsschichtemitters begründet. Der Busbar verjüngt sich bei einer Basisbreite von 300  $\mu\text{m}$  und einer Breite von 50  $\mu\text{m}$  an der Spitze.

**zu 10)**

Das Entfernen der Unterdampfungen verbessert einerseits die optischen Eigenschaften der Solarzellen, da Verschattungen und somit Verluste des einfallenden Lichts verringert werden. Wichtiger jedoch ist die Tatsache, dass sehr dünne Aluminiumschichten durchoxidieren und Aluminiumoxid an der Grenzfläche zu Silizium negative Ladungen ausbildet. Somit wäre die Inversion zwischen Emitter und Kontakt unterbrochen und die Solarzelle praktisch zerstört.

Die verwendete Al-Ätze ist ein handelsübliches Gemisch aus Salpetersäure, Phosphorsäure und Essigsäure.

**zu 11)**

Der CsCl-Dip ist identisch mit Schritt 8). In diesem Fall dient er der Erhöhung der festen Ladungsdichte des Inversionsschichtemitters (siehe Kap. 5).

**zu 12)**

Die Abscheidung der Siliziumnitridschicht erfolgt mittels „remote plasma enhanced chemical vapor deposition“ (remote-PECVD) bei einer Wafertemperatur von 250°C (siehe Kap. 5.1). Sie erzeugt aufgrund der festen Ladungen an der Si/SiN-Grenzfläche die Inversion im Silizium und dient außerdem als Passivierung der Zellvorderseite.

Schließlich stellt sie eine sehr wirkungsvolle Antireflexschicht dar, wodurch sich auch die Werte für den Brechungsindex  $n$  und die Schichtdicke  $d$  ergeben.

**zu 13)**

Die Temperdauer wird durch die thermische Stabilität des MIS-Kontaktes begrenzt. Die erhöhte Stabilität des mittels aufgedampfter CsCl-Schicht modifizierten MIS-Kontaktes ermöglicht eine deutlich verlängerte Temperdauer und somit verbesserte Passiviereigenschaften der SiN-Schicht.

**zu 14)**

Für optimale optische Eigenschaften kann eine doppelagige Antireflexschicht verwendet werden, welche eine Erhöhung des Kurzschlussstromes um etwa 1,5% ermöglicht. Die Pa-

parameter der SiN-Schicht in Schritt 13) sind entsprechend anzupassen. Anschließend wird eine MgF<sub>2</sub>-Schicht der entsprechenden Dicke aus einem Molybdän-Tiegel aufgedampft. Die verwendeten Parameter für texturierte Zellen sind:

SiN <sub>x</sub>	$n = 2,1$	$d = 64$ nm
MgF <sub>2</sub>	$n = 1,38$	$d = 110$ nm

## 6.2 Zellergebnisse planarer MIS-IL-Solarzellen

Anhand planarer MIS-IL-Solarzellen lassen sich die Einflüsse von Modifikationen auf die Solarzeleigenschaften sehr gut untersuchen, da diese eine deutlich geringere Streuung aufweisen als vergleichbare texturierte Zellen.

In Tab. 6.1 sind die wichtigsten Zellparameter für verschiedene planare MIS-IL-Solarzellen aufgeführt. Der wesentliche Unterschied der Zellen besteht in der MIS-Kontaktstruktur, wobei Kontakte ohne CsCl, mit CsCl-Dip und mit aufgedampfter CsCl-Schicht untersucht wurden. Weiterhin wurden die Proben für unterschiedliche Zeiten bei 300°C getempert. Es zeigt sich, dass sowohl CsCl-Dip als auch aufgedampfte CsCl-Schicht

Kontakttyp	Temperatur [s]	$V_{oc}$ [mV]	$I_{sc}$ [mA]	$FF$ [%]	Wirkungsgrad [%]
o. CsCl	30	624	34,5	74,4	16,0
CsCl-Dip	30	635	34,5	76,3	16,7
aufged. CsCl-Schicht	30	639	34,6	78,7	17,3
o. CsCl	180	622	34,4	70,3	15,0
CsCl-Dip	180	631	34,3	71,3	15,5
aufged. CsCl-Schicht	180	648	34,5	79,4	17,8

Tabelle 6.1: Vergleich der Parameter unterschiedlicher planarer MIS-IL-Solarzellen.

eine deutliche Erhöhung der Leerlaufspannung  $V_{oc}$  von etwa 15 - 20 mV bewirken. Diese Steigerung erklärt sich aufgrund der in Kap. 4.2 nachgewiesenen verringerten Sättigungssperrstromdichten  $J_0$ .

Das Einfügen von CsCl in den Kontakt bewirkt außerdem einen deutlich verbesserten Füllfaktor  $FF$ , wobei Proben mit aufgedampfter CsCl-Schicht gegenüber Proben mit CsCl-Dip einen um mehr als 2% erhöhten Füllfaktor aufweisen. Der Grund hierfür liegt im verringerten Serienwiderstand des MIS-Kontaktes. In Tab. 6.2 ist der Serienwiderstand  $R_s$  der untersuchten Zellen sowohl unter Beleuchtung als auch im Dunkeln angegeben. Die Werte wurden mit Hilfe der in Kap. 3.1.3 beschriebenen Methode der  $I_{sc} - V_{oc}$ -Kennlinienmessung bestimmt. Bemerkenswert ist insbesondere der starke Anstieg des Serienwiderstands unter Beleuchtung für CsCl-freie Proben. Die Ursache hierfür liegt in den unterschiedlichen Strompfaden für Hell- und Dunkelmessung. Im Dunkeln fließt der Strom durch den MIS-Kontakt direkt in das Silizium, während unter Beleuchtung die Elektronen aus dem Silizium erst in den Inversionsschichtemitter und von dort in den Kontakt gelangen. Das heißt, dass „current crowding“ nur unter Beleuchtung

Zelle	$R_{s,hell}$ $\Omega cm^2$	$R_{s,dunkel}$ $\Omega cm^2$
o. CsCl	0,78	1,34
CsCl-Schicht	0,65	0,81

Tabelle 6.2: Serienwiderstand  $R_s$  von planarer MIS-IL-Solarzellen unter Beleuchtung und im Dunkeln.

von Bedeutung ist. Betrachtet man die Ergebnisse in Tab. 6.2, so zeigt sich, dass nur für CsCl-freie Proben der starke Anstieg von  $R_{s,hell}$  gegenüber  $R_{s,dunkel}$  auftritt. Durch die CsCl-Schicht im Kontakt ist dieser Effekt dagegen praktisch vollkommen eliminiert, der geringfügige Widerstandsanstieg resultiert aus dem Schichtwiderstand des Inversionsschichtemitters.

Der gesamte Serienwiderstand  $R_{s,dunkel}$  setzt sich im Wesentlichen zusammen aus dem Widerstand des Busbars ( $\sim 0,2\Omega cm^2$ ), dem Kontaktfingerwiderstand ( $\sim 0,1\Omega cm^2$ ), sowie dem Widerstand der Punktkontaktrückseite und des Siliziumvolumens ( $\sim 0,2\Omega cm^2$ ).

Weiterhin zeigt sich, dass eine Temperdauer von 180 s bei 300°C nur für Proben mit aufgedampfter CsCl-Schicht noch zu einer weiteren Erhöhung der Leerlaufspannung  $V_{oc}$  führt. Bei den beiden anderen Zellvarianten wird bei dieser Temperzeit der MIS-Kontakt bereits deutlich geschädigt, was sich am deutlichsten im reduzierten Füllfaktor auswirkt. Für Proben mit aufgedampfter CsCl-Schicht bewirkt eine derartige Temperung dagegen eine Erhöhung sowohl des Füllfaktors  $FF$  als auch der Leerlaufspannung  $V_{oc}$ . Die wesentliche Ursache dieses Anstiegs liegt dabei in der aufgrund der Temperung verbesserten Passivierung des Inversionsschichtemitters, welche in Kap. 5.2 nachgewiesen wurde. Eine noch längere Temperdauer bewirkt jedoch keine weitere Steigerung mehr, da in diesem Fall auch der MIS-Kontakt mit aufgedampfter CsCl-Schicht zu degradieren beginnt.

Das Einfügen einer aufgedampften CsCl-Schicht bewirkt somit gegenüber Standard-MIS-IL-Solarzellen einen Wirkungsgradanstieg von 1,8% und gegenüber Zellen mit CsCl-Dip im Kontakt noch einen Anstieg von ca. 1%. Durch einen einfachen zusätzlichen Prozessschritt kann für diesen Solarzellentyp also eine deutliche Effizienzsteigerung von über 6% relativ erreicht werden.

### 6.3 Zellerggebnisse für texturierte Solarzellen

Eine einfache Möglichkeit, den Kurzschlussstrom und somit den Wirkungsgrad von monokristallinen Siliziumsolarzellen zu erhöhen, stellt die Texturierung der Vorderseite mittels alkalischer Ätze dar. Auch in dieser Arbeit werden die höchsten Wirkungsgrade für texturierte Zellen erreicht. In Tab. 6.3 sind die wichtigsten Parameter eines Vergleichs texturierter MIS-IL-Solarzellen angegeben. Die Modifikationen sind wie beim Vergleich der planaren Zellen wiederum Kontakte ohne CsCl, mit CsCl-Dip und mit

aufgedampfter CsCl-Schicht. Desweiteren ist als Referenzzelle die bisher beste aus der Literatur bekannte Standard-MIS-IL-Solarzelle aufgeföhrt. Die texturierten Zellen wei-

Kontakttyp	Temper- dauer [s]	$V_{oc}$ [mV]	$I_{sc}$ [mA]	$FF$ [%]	Wirkungs- grad [%]
o. CsCl	30	606	40,3	74,1	18,1
CsCl-Dip	30	616	40,5	76,7	19,1
aufged. CsCl-Schicht	30	619	40,4	77,3	19,3
o. CsCl	120	605	40,2	63,3	15,4
CsCl-Dip	120	618	40,4	72,6	18,1
aufged. CsCl-Schicht	120	627	40,4	77,4	19,6
zum Vergleich [METZ et al. 1997]	-	615	39,3	76,7	18,5

Tabelle 6.3: Vergleich der Parameter unterschiedlicher texturierter MIS-IL-Solarzellen.

sen ein analoges Verhalten zu den planaren Zellen auf. Das Einfügen von CsCl in den Kontakt bewirkt eine Zunahme der Leerlaufspannung  $V_{oc}$  um 10 - 15 mV, sowie einen um 2,5% - 3% verbesserten Füllfaktor. Der deutlichste Unterschied zwischen Zellen mit CsCl-Dip und aufgedampfter CsCl-Schicht ist die unterschiedliche Temperstabilität. Proben mit aufgedampfter CsCl-Schicht können bei 300°C für 120 s getempert werden, während die übrigen Zellvarianten nach dieser Zeit bereits deutlich degradieren. Aufgrund der längeren Temperung ergibt sich ein weiterer Anstieg der Leerlaufspannung um ca. 10 mV.

Die erhöhte Kurzschlussstromdichte  $J_{sc}$  gegenüber der in [METZ et al. 1997] beschriebenen Referenzzelle resultiert einerseits aus einem veränderten Busbar-Layout, wodurch Abschattungsverluste verringert werden, sowie aus einer verbesserten doppelagigen Antireflexschicht, welche Magnesiumfluorid anstelle von Siliziumdioxid als zweite Schicht verwendet. Generell können MIS-IL-Solarzellen aufgrund des sehr dünnen Emitters und der damit verbundenen hohen Empfindlichkeit im kurzwelligen Bereich (siehe Abschnitt 6.5) sehr hohe Stromdichten erreichen.

In Abb. 6.2 ist die Kennlinie der besten stabilen MIS-IL-Solarzelle, welche im Rahmen dieser Arbeit hergestellt wurde, dargestellt. Die Wirkungsgradsteigerung um 6% relativ gegenüber der Referenzzelle setzt sich aus einem Anstieg der Kurzschlussstromdichte um 2,5%, einer Zunahme der Leerlaufspannung um 1,8% sowie einem um 0,9% verbesserten Füllfaktor zusammen. Die Einführung der aufgedampften CsCl-Schicht bewirkt also zusammen mit der daraus folgenden Möglichkeit einer Temperung bei 300°C einen Wirkungsgradanstieg von ca. 0,5% absolut. Dies ist umso bemerkenswerter, da der Herstellungsaufwand gegenüber Zellen mit CsCl-Dip im Kontakt eher geringer ist.

Die Langzeitstabilität der Zellen ist in Abb. 6.3 illustriert. Es handelt sich um eine Zelle mit einfacher Antireflexschicht, welche im Schrank ohne besondere Vorkehrungen gelagert wurde. Sie zeigt ein perfekt stabiles Verhalten, welches für MIS-IL-Solarzellen bereits in [MUKADAM 1995] nachgewiesen wurde. Das bedeutet, dass das ultradünne

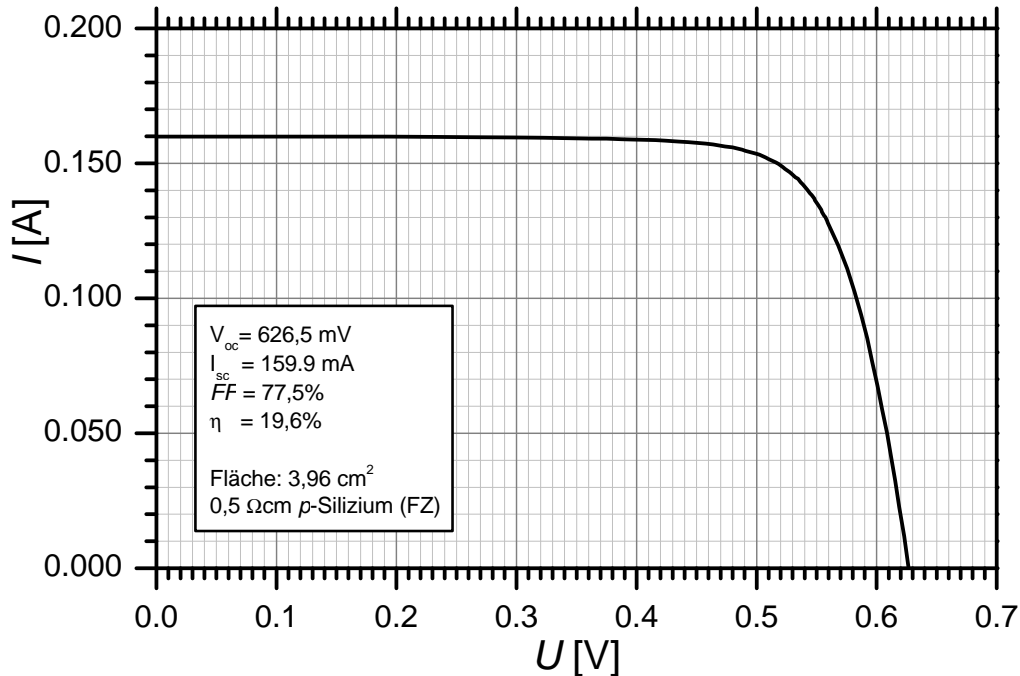


Abbildung 6.2: Kennlinie der besten im Rahmen dieser Arbeit hergestellten MIS-IL-Solarzelle.

Tunneloxid des MIS-Kontaktes nicht vom Aluminium reduziert wird und die Zellen somit für einen dauerhaften Einsatz in Modulen geeignet sind. Eine mögliche Degradation der SiN-Passivierung durch UV-Strahlung ist allerdings im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht worden.

Die Zellen mit doppelagiger Antireflexschicht sind nicht vollkommen langzeitstabil, da die Magnesiumfluoridschicht Luftfeuchtigkeit absorbiert und dabei ihre optischen Eigenschaften ändert. In einem Modul unter Luftabschluss wäre dies jedoch kein Problem, da in diesem Fall die Feuchtigkeit keinen Kontakt mit den Zellen hat.

## 6.4 Zellen mit N<sub>2</sub>O-Oxid

Verwendet man das in Kap. 5.4 vorgestellte Verfahren der Oxidation im Plasma zur Herstellung des dünnen Emitteroxides, so können sehr hohen Leerlaufspannungen für MIS-IL-Solarzellen erreicht werden. Die Parameter entsprechender Zellen sind in Tab. 6.4 aufgeführt. Unmittelbar nach einer Temperung bei 300°C werden selbst für texturierte Zellen Leerlaufspannungen von  $V_{oc} > 650 \text{ mV}$  erreicht, was einer Steigerung von ca. 20 mV gegenüber den besten Zellen mit herkömmlichen Emitteroxid entspricht. Auch in Relation zu ansonsten vergleichbaren Solarzellen, welche einen diffundierten Emitter

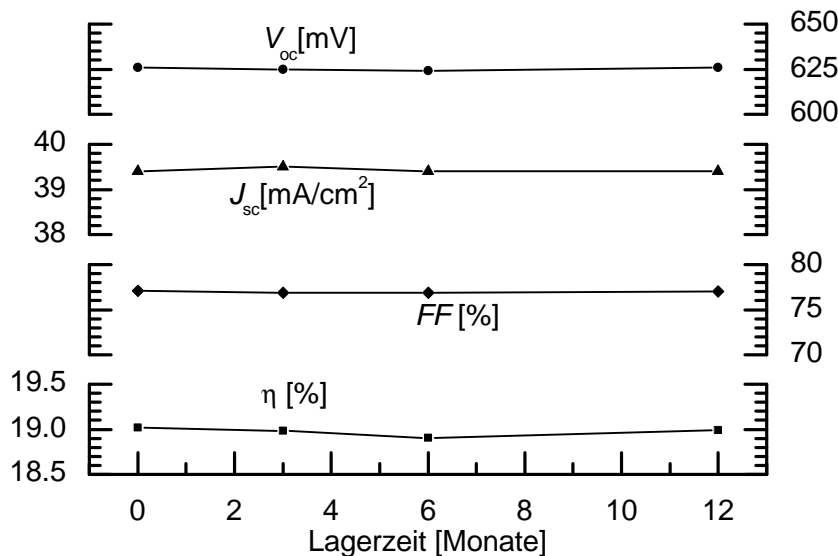


Abbildung 6.3: Langzeitstabilität einer MIS-IL-Solarzelle mit einfacher Antireflexschicht und MIS-Kontakt mit aufgedampfter CsCl-Schicht.

Zelle	$V_{oc}$ [mV]	$I_{sc}$ [mA]	$FF$ [%]	Wirkungs- grad [%]
planar getempert	665,5	34,3	76,5	17,5
planar degradiert	651,2	34,3	73,8	16,5
texturiert getempert	651,5	40,0	77,7	20,2
texturiert degradiert	638,8	40,1	74,3	19,0

Tabelle 6.4: Vergleich der Parameter von MIS-IL-Solarzellen mit  $N_2O$ -Oxid im Emittor vor und nach 1-wöchiger Degradation. Die Degradation erfolgte bei Raumtemperatur ohne Beleuchtung.

aufweisen (MINP [VERBEEK 1998]), ist  $V_{oc}$  nur etwa 10 mV kleiner. Der Füllfaktor stellt jedoch mit weniger als 78 % weiterhin einen Schwachpunkt gegenüber diffundierten Zellen dar, welche Füllfaktoren von deutlich über 80 % aufweisen.

Das entscheidende Problem der MIS-IL-Solarzellen mit  $N_2O$ -Oxid stellt wie bereits im Kapitel über Inversionsschichtemitter erläutert die Stabilität dar. Bereits unmittelbar nach Beendigung des Tempervorgangs verringern sich Leerlaufspannung und Füllfaktor erheblich. Der zeitliche Verlauf der wichtigsten Zellparameter im Anschluss an eine Temperung bei 300°C ist in Abb. 6.4 dargestellt, die Degradation nach einer Woche wird in Tab. 6.4 angegeben. Der degradierte Wirkungsgrad liegt dabei noch unter den Werten für MIS-IL-Zellen ohne  $N_2O$ -Oxid, wobei der Füllfaktor mit nur noch 74 % die entscheidende Größe darstellt.

Die Zellen mit  $N_2O$ -Oxid zeigen jedoch, dass für MIS-IL-Solarzellen mit modifizierten

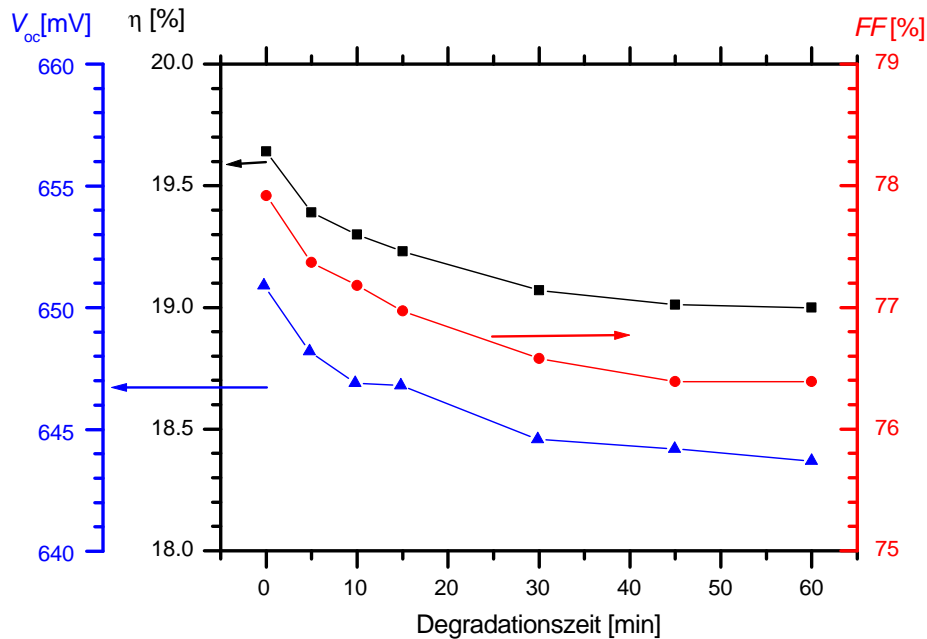


Abbildung 6.4: Degradation der wichtigsten Zellparameter einer texturierten MIS-IL-Solarzelle mit N<sub>2</sub>O-Oxid im Anschluss an eine Temperung bei 300°C. Die Zelle weist nur eine einfache Antireflexschicht auf, wodurch sich der geringere Wirkungsgrad im Vergleich mit Tab. 6.4 erklärt.

Kontakten und einer bei 300°C getemperten Siliziumnitridschicht das Emitteroxid den wirkungsgradbegrenzenden Faktor darstellt. Aufgrund der beobachteten Instabilität des Emitters mit N<sub>2</sub>O-Oxid muss jedoch ein anderer Ansatz gefunden werden, die Oxidschicht und die mit ihr verbundenen Passiviereigenschaften des Emitters zu verbessern. Eine Möglichkeit hierzu stellen Oxide dar, welche mittels starker Säuren und anschließender Temperung in Sauerstoffatmosphäre hergestellt werden [MERKLE 2002]. Allerdings konnten im Rahmen dieser Arbeit solche Oxide nur unzureichend reproduziert werden, weshalb sie nicht in Solarzellen angewendet werden konnten.

## 6.5 Spektrale Empfindlichkeit

### 6.5.1 MIS-IL- und MINP-Solarzellen

Wie bereits erwähnt weisen MIS-IL-Solarzellen aufgrund des extrem dünnen Emitters eine sehr hohe Quantenausbeute im kurzwelligen Bereich auf. In Abb. 6.5 ist ein Vergleich sowohl der externen ( $EQE$ ) als auch der internen ( $IQE$ ) Quantenausbeute zwischen MIS-IL- und diffundierten MINP-Solarzellen dargestellt. Deutlich zeigt sich die sehr hohe Quantenausbeute der MIS-IL-Solarzellen im kurzwelligen Bereich. Für die  $IQE$  er-

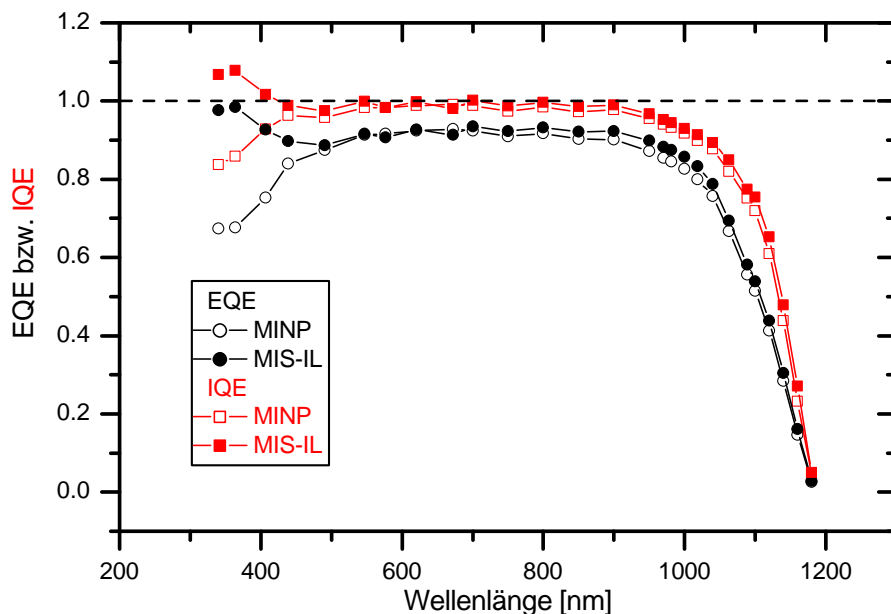


Abbildung 6.5: Vergleich der externen ( $EQE$ ) und internen ( $IQE$ ) Quantenausbeute von MIS-IL- und diffundierten MINP-Solarzellen. Deutlich zu erkennen ist die höhere Quantenausbeute der MIS-IL-Solarzellen im kurzwelligen Bereich. Zu beachten ist, dass die MINP-Zellen nur eine einfache Antireflexschicht aufweisen, weshalb die Differenz zwischen  $EQE$  und  $IQE$  bei diesen Zellen ausgeprägter ist als bei MIS-IL-Zellen.

geben sich unterhalb von 400 nm sogar Werte mit  $IQE > 1$ , was die von [HAMPE 2002] berichteten Ergebnisse für Inversionsschicht solarzellen bestätigt. Zu beachten ist, dass die zum Vergleich dienenden MINP-Solarzellen einen Emitter aufweisen, welcher mit  $\sim 400$  nm für einen diffundierten Emitter ebenfalls sehr dünn ist. Herkömmliche industriell hergestellte siebgedruckte Solarzellen weisen hochdotierte Emittter auf, welche nur eine geringe Empfindlichkeit im violetten Wellenlängenbereich aufweisen („dead layer“). Berücksichtigt man die spektrale Verteilung des Sonnenlichts (AM1,5G), so ergibt sich aufgrund der hohen Quantenausbeute eine Verbesserung des Kurzschlussstromes um  $0,2 \text{ mA/cm}^2$  gegenüber MINP-Solarzellen. Gegenüber industriellen Solarzellen kann der Anstieg bis zu  $0,5 \text{ mA/cm}^2$  betragen. Dies entspricht einem Anstieg von  $0,5\%$  bis über  $1\%$  relativ. Dieser Anstieg erscheint recht klein, da er jedoch praktisch inhärent mit dem Inversionsschichtemitter verbunden ist und somit keinerlei zusätzlichen Herstellungsaufwand bedeutet, ist er dennoch nicht zu vernachlässigen.

### 6.5.2 EQE größer 1

Wie bereits in Kap. 2.1.2 dargestellt, wird in Solarzellen pro absorbiertem Photon normalerweise genau ein Elektronen-Loch-Paar generiert. Dies stellt einen der grundlegen-



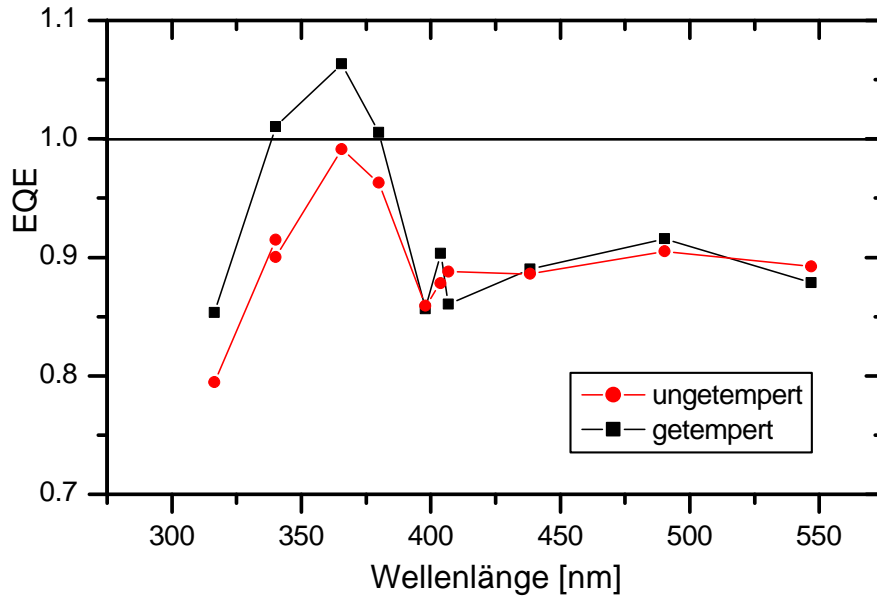


Abbildung 6.6: Externe Quantenausbeute einer texturierten MIS-IL-Solarzelle, welche eine auf  $\lambda = 380$  nm optimierte einfache Antireflexschicht aufweist. Weiterhin wurde ein  $N_2O$ -Oxid für den Emitter verwendet, um eine optimale Emitterpassivierung zu erreichen. Dies erklärt den großen Unterschied zwischen getemperten und ungetemperten Proben.

den Verlustmechanismen der photovoltaischen Energieumwandlung dar, da die gesamte über die Bandlücke hinausgehende Energie eines einfallenden Photons in Wärme umgewandelt wird und somit verloren geht.

Im Folgenden wird nun gezeigt, dass es möglich ist, mit MIS-IL-Solarzellen für bestimmte Wellenlängen mehr als ein Elektronen-Loch-Paar zu erzeugen, das heißt für die externe Quantenausbeute  $EQE > 1$ . Hierfür wurden texturierte MIS-IL-Zellen mit einer auf  $\lambda = 380$  nm optimierten Antireflexschicht verwendet. Weiterhin wurde ein Emitter mit  $N_2O$ -Oxid verwendet, welcher nach Tempern die bestmögliche Passivierung für Inversionsschichtemitter aufweist.

In Abb. 6.6 ist die  $EQE$ -Kurve einer derartigen Zelle für den Bereich 320 nm - 550 nm dargestellt. Der Maximalwert von 1,08 bei  $\lambda = 360$  nm zeigt, dass es zumindest prinzipiell möglich ist, mit Hilfe der Augergeneration mehr als ein Ladungsträgerpaar pro einfallendem Photon zu erzeugen und somit die Wirkungsgradgrenzen der photovoltaischen Energieumwandlung zu erhöhen. Solche Überlegungen spielen im Konzept für Solarzellen der dritten Generation [GREEN 2001] eine wichtige Rolle. Allerdings handelt es sich bei derartigen Solarzellen bisher größtenteils nur um theoretische Überlegungen, deren praktische Umsetzbarkeit noch nicht nachgewiesen ist.

Die hier vorgestellten  $EQE$ -Werte stellen somit eines der wenigen praktischen Beispiele dar, welches zumindest prinzipiell die Machbarkeit von Solarzellen der dritten Genera-

tion nachweist. Der hier gezeigte Effekt ist jedoch so klein, dass er im Hinblick auf den Wirkungsgrad völlig zu vernachlässigen ist. Aufgrund der speziellen Antireflexschicht liegt der Zellwirkungsgrad für AM1,5G sogar deutlich unter den Werten, welche für optimale MIS-IL-Solarzellen erreicht werden.

## 7 Zusammenfassung

MIS-Inversionsschichtsolarzellen stellen eine viel versprechende Alternative zu herkömmlichen Solarzellen mit diffundiertem Emitter dar. Die Vorteile des Konzeptes gegenüber konventionellen Solarzellen sind im Wesentlichen eine vereinfachte Prozessierung, eine maximale Prozesstemperatur von nur 500°C (bei Verwendung einer mit Siliziumnitrid passivierten Rückseite) sowie eine etwas höhere Kurzschlussstromdichte aufgrund der sehr hohen Empfindlichkeit im kurzwelligen Bereich des Sonnenspektrums. Dem gegenüber stehen die Nachteile des geringeren Füllfaktors, der schlechteren Passivierungseigenschaften des Inversionsschichtemitters und des vergleichsweise hohen Sättigungssperrstroms des MIS-Kontaktes. In dieser Arbeit wurden sowohl das Füllfaktorproblem als auch die Eigenschaften von Emitter und Kontakten untersucht und Möglichkeiten zur Verbesserung aufgezeigt.

Zunächst konnte durch Einfügen einer aufgedampften CsCl-Schicht zwischen Tunneloxid und Aluminiumkontakt die Sättigungssperrstromdichte  $J_0$  des MIS-Kontaktes deutlich gesenkt werden. Diese Verringerung konnte auf eine verstärkte Bandverbiegung im MIS-Kontakt zurückgeführt werden, welche in der sehr kleinen Austrittsarbeit des CsCl's begründet liegt. Hieraus resultiert ebenfalls eine deutlich verbesserte Leitfähigkeit des Kontaktes, wodurch der „current crowding effect“ [KUHLMANN et al. 1997] praktisch vollständig eliminiert wird und somit ein Anstieg des Füllfaktors um 1-2% erreicht werden kann. Die resultierenden Werte sowohl für  $J_0$  als auch für  $R_s$  liegen auf dem Niveau von aufgedampften  $pn$ -Kontakten, so dass der Kontaktbereich von MIS-IL-Solarzellen keinen Schwachpunkt mehr gegenüber konventionellen Solarzellen darstellt.

Weiterhin konnte die thermische Stabilität des Kontaktes soweit verbessert werden, dass eine zweiminütige Temperung der fertigen Solarzelle bei 300°C ermöglicht wird. Diese Temperung bewirkt eine deutliche Verbesserung der Passivierungseigenschaften des Inversionsschichtemitters und stellt somit einen wesentlichen Fortschritt für MIS-Kontakte dar.

Der Prozess der thermischen Degradation wurde mittels GIR-Messung und numerischer Simulation untersucht. Es zeigte sich, dass, wie bereits aus vorhergehenden Arbeiten bekannt, die Zahl der Silizium-Sauerstoff-Bindungen beim Tempern abnimmt und die Aluminium-Sauerstoff-Bindungen zunehmen. Dies erklärt sich mit der relativ hohen Löslichkeit von Silizium in Aluminium. Silizium aus dem Tunneloxid geht in den Aluminiumkontakt über, wobei der zurückbleibende Sauerstoff mit dem Metallkontakt Aluminiumoxid bildet. Dieser Prozess ist derart inhomogen, dass an vielen Punkten Al/Si-Schottky-Kontakte entstehen. Mit Hilfe dieser im Stromkreis parallel zur eigentlichen MIS-Diode liegenden Schottky-Dioden kann die Diodenkennlinie der degradierten Al/SiO<sub>2</sub>/ $p$ -Si-Kontakte sehr gut erklärt werden. Die größere thermische Stabilität der Dioden mit zusätzlicher CsCl-Schicht ergibt sich einfach aus der Tatsache, dass sowohl Silizium als auch Aluminium zunächst die CsCl-Schicht durchdringen müssen, bevor es

zu der zuvor beschriebenen Reaktion kommen kann. Dabei ist die CsCl-Schicht leider nicht so stabil, dass sie die Reduktion des Siliziumoxides vollständig verhindern könnte. Sie bewirkt lediglich eine Verzögerung um etwa 2 min.

Bei den Untersuchungen an Inversionsschichtemittern stand die Verbesserung der Oberflächenpassivierung im Vordergrund. Dabei konnte zunächst gezeigt werden, dass für reine Siliziumnitridschichten, welche bei einer Temperatur von 250°C abgeschieden wurden, durch eine kurze Temperung bei 300°C eine signifikante Verbesserung der Passiviereigenschaften erreicht werden kann. Die resultierenden Werte mit  $S_{eff} < 100$  cm/s würden Leerlaufspannungen von  $V_{oc} > 690$  mV erlauben.

Da derartige Schichten aufgrund der zu geringen Querleitfähigkeit der von ihnen im Silizium erzeugten Inversionsschicht jedoch nicht als Inversionsschichtemitter geeignet sind, wurde der Einfluss der Temperung auf das üblicherweise verwendete System  $\text{SiN}_x/\text{SiO}_x/p\text{-Si}$  untersucht. Zur Erhöhung der Grenzflächenladungsdichte wird dabei zwischen Nitrid und Oxid Cäsiumchlorid mittels Eintauchen in eine CsCl-haltige Flüssigkeit (CsCl-Dip) eingebracht. Bei diesen Untersuchungen zeigte sich, dass durch Tempern ebenfalls eine deutliche Verbesserung der Passivierung erreicht werden kann. Weiterhin konnte jedoch beobachtet werden, dass die Passiviereigenschaften des Emitters durch die dünne Oxidschicht begrenzt werden. Selbst für Proben mit einer bei 400°C abgeschiedenen  $\text{SiN}_x$ -Schicht, welche bekanntermaßen beste Passiviereigenschaften aufweist, ergeben sich nur moderate Werte für  $S_{eff}$ . Weiterhin konnte nachgewiesen werden, dass nicht das CsCl die hohe Rekombination verursacht, sondern tatsächlich die dünne Oxidschicht, welche bei nur 500°C im Quarzrohrföfen gewachsen wird.

Als mögliche Lösung des Oxidproblems wurden Emitter mit im Plasma gewachsenen Oxidschichten ( $\text{N}_2\text{O}$ -Oxid) untersucht. Der Vorteil dieses Verfahrens liegt darin, dass die Prozessierung des Oxides auch noch nach Herstellung der MIS-Kontakte erfolgen kann. Es zeigte sich, dass tatsächlich eine sehr kleine Grenzflächenzustandsdichte für derartige Emitter erreicht werden kann. Aufgrund fehlender Langzeitstabilität können solche Emitter jedoch nicht für stabile MIS-Inversionsschicht (MIS-IL)-Solarzellen verwendet werden. Allerdings können Zellen mit derartigen Emittlern das Potential von MIS-IL-Solarzellen aufzeigen für den Fall, dass eine geeignete Lösung für die Oxidschicht im Emitter gefunden wird. Einen vielversprechenden Ansatz hierzu stellen chemische Oxide dar, welche gleichzeitig als Tunneloxid im MIS-Kontakt dienen, wodurch allerdings ihre Dicke begrenzt wird.

Mit Hilfe injektionsabhängiger Lebensdauermessungen konnte der gegenüber vergleichbaren  $pn$ -Solarzellen geringere Füllfaktor von MIS-IL-Solarzellen erklärt werden. Dabei ist aufgrund des stark injektionsabhängigen  $S_{eff}$  die Rekombination am Maximum Power Point erheblich höher als unter  $V_{oc}$ -Bedingungen. Dieser Effekt führt zu einem Füllfaktorverlust von etwa 1%, welcher zusätzlich zu den Verlusten durch den leicht höheren Serienwiderstand auftritt.

Schließlich wurden die modifizierten MIS-Kontakte und Inversionsschichtemitter zur Herstellung von MIS-IL-Solarzellen verwendet. Der erreichte stabile Wirkungsgrad von 19,6% stellt dabei den weltweit höchsten berichteten Wirkungsgrad für eine MIS-IL-Solarzelle dar. Die Langzeitstabilität der Zelle konnte dabei für einen Zeitraum von

12 Monaten nachgewiesen werden. Weiterhin wurde für Zellen mit  $N_2O$ -Oxid sogar ein Wirkungsgrad von 20,2% erreicht, welcher jedoch nicht stabil ist und im Laufe von 14 Tagen auf unter 19% absinkt.

Durch Messung der spektralen Empfindlichkeit konnte die hervorragende Empfindlichkeit der MIS-IL-Solarzellen im kurzwelligen Spektralbereich gezeigt werden. Für spezielle Zellen mit einer auf 380 nm optimierten Antireflexschicht konnte sogar eine maximale externe Quantenausbeute  $EQE > 1$  erreicht werden.

Eine weitere Verbesserung der hier vorgestellten MIS-IL-Solarzellen kann im Wesentlichen nur durch eine verbesserte Oxidschicht im Inversionsschichtemitter erfolgen. Gelingt dies, so stellen derartige Solarzellen eine ernst zu nehmende Alternative zu konventionellen diffundierten Solarzellen dar. Insbesondere lassen sie sich mit der am ISFH entwickelten Technologie des selbstabschattenden Aufdampfens kombinieren, wodurch eine kostengünstige Fertigung im industriellen Maßstab ermöglicht wird.



# Verwendete Symbole und Abkürzungen

Symbol	Erläuterung
$A$	Absorption
$A_n^*, A_p^*$	effektive Richardsonkonstanten für Elektronen, Löcher
$\alpha$	optischer Absorptionskoeffizient
$\beta$	$q/kT$
$C_D$	Raumladungszonenkapazität
$C_{D,FB}$	Flachbandkapazität der Raumladungszone
$C_{FB}$	Flachbandkapazität
$C_i$	Isolatorkapazität
$C_n, C_p$	Auger-Koeffizienten für Elektronen, Löcher
$C_{qs}$	quasistatische Kapazität
$c$	Lichtgeschwindigkeit
$D_{it}$	Grenzflächenzustandsdichte
$D_n, D_p$	Diffusionskonstanten für Elektronen, Löcher
$\vec{E}$	elektrisches Feld
$E_f$	Energie des Fermi-niveaus
$E_{fn}, E_{fp}$	Energie der Quasiferminiveaus für Elektronen, Löcher
$E_g$	Bandlückenenergie
$E_{ss}$	Energie des neutralen Oberflächenzustandes
$E_V, E_C$	Energie der Valenzbandkante, Leitungsbandkante
$E_t$	Störstellenenergie
$EQE$	Externe Quantenausbeute
$\epsilon_0$	allg. Dielektrizitätskonstante
$\epsilon_r, \epsilon_s$	Isolator, Halbleiterdielektrizitätskonstante
$FF$	Füllfaktor
$G$	Ladungsträgergenerationsrate
HF	Hochfrequenz
$h$	Plancksches Wirkungsquantum
$\hbar$	$h/2\pi$
$\eta$	Wirkungsgrad
$I_{sc}$	Kurzschlussstrom
$IQE$	Interne Quantenausbeute
$J$	Stromdichte

---



---

Symbol	Erläuterung
$J_0$	Sättigungsperrstromdichte
$J_{0e}$	Emittersperrstromdichte
$J_{Dn}$	Elektronendiffusionsstromdichte
$J_L$	durch Photonen erzeugte Lichtstromdichte
$J_{nt}, J_{pt}$	Elektronen-, Löchertunnelstromdichte
$\vec{J}_n, \vec{J}_p$	Stromdichte für Elektronen, Löcher
$J_{ns}, J_{ps}$	Grenzflächenrekombinationsstromdichte für Elektronen bzw. Löcher
$J_{rg}$	Raumladungszonenrekombinationsstromdichte
$J_{sc}$	Kurzschlussstromdichte
$J_{ss}$	Gesamtgrenzflächenrekombinationsstromdichte
$J_t$	Gesamtstromdichte durch Tunneloxid
$\kappa_n, \kappa_p$	Wellenvektoren für Elektronen, Löcher
$k$	Boltzmannkonstante
LF	Niederfrequenz
$L_n, L_p$	Diffusionslängen für Elektronen, Löcher
$L_T$	Transferlänge
$\lambda$	Wellenlänge
$\lambda_D$	Debyelänge
MWPCD	mikrowellendetektiertes Photoleitfähigkeitsabklingen
$m_e^*, m_h^*$	effektive Elektronen-, Löchermasse
$\mu_n, \mu_p$	Elektronen-, Löchermobilität
$\hat{n}_c$	komplexer Brechungsindex
$\Delta n, \Delta p$	Überschussladungsträgerdichte für Elektronen, Löcher
$N_D^+, N_A^-$	Donator-, Akzeptordichte
$N_t$	Störstellendichte
$N_V, N_C$	Zustandsdichte im Valenzband, Leitungsband
ORG	Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit
$n_0, p_0$	Gleichgewichtsladungsträgerdichte für Elektronen, Löcher
$n_1, n_2$	Diodenidealitätsfaktoren
$n_i$	intrinsische Ladungsträgerdichte
$n, p$	Ladungsträgerdichten für Elektronen, Löcher
$n_s, p_s$	flächenbezogene Ladungsträgerdichten
$P_L$	einfallende Strahlungsleistung
$P_{mpp}$	Punkt maximaler Leistung
$\phi_s$	Aufspaltung der Quasiferminiveaus im Halbleiter
$\phi_m$	Metallaustrittsarbeit
$\Delta\phi_{ms}$	Austrittsarbeitdifferenz zwischen Metall und Halbleiter
$\psi_s$	Bandverbiegung
$\Phi$	Photonenfluss

---



---



---



---

Symbol	Erläuterung
$Q_f$	feste Oxidladung
$Q_G$	Gateladung
$Q_m$	Spiegelladung im Metall
$Q_{sc}$	Raumladungszonenladung
$Q_{ss}$	Grenzflächenladung
$q$	Elementarladung
$R$	Reflektion
$R_C$	Gesamtkontaktwiderstand
$R_p$	Parallelwiderstand
$R_s$	Serienwiderstand
$R_{sh}$	Schichtwiderstand
$\rho$	lokale Ladungsdichte
$S$	Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit
$S_{eff}$	effektive Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit
$S_{rear}$	Rückseitenrekombinationsgeschwindigkeit
$SR$	spektrale Empfindlichkeit
$\sigma_n, \sigma_p$	Einfangquerschnitte für Elektronen, Löcher
$T$	Temperatur
$T$	Transmission
$\tau_A$	Ladungsträgerlebensdauer für Auger-Rekombination
$\tau_b$	Volumenlebensdauer
$\tau_{eff}$	Effektive Ladungsträgerlebensdauer
$\tau_n, \tau_p$	Elektronen-, Löcherladungsträgerlebensdauer
$\tau_{rad}$	Ladungsträgerlebensdauer für strahlende Rekombination
$\tau_{SRH}$	Ladungsträgerlebensdauer für Shockley-Read-Hall-Rekombination
$\tau_s, \tau_t$	Zeitkonstante für Tunneln in Oberflächenzustände bzw. ins Kontaktmetall
$U$	Netto-Rekombinationsrate
$U_{FB}$	Flachbandspannung
$U_G$	Gatespannung
$U_s$	Nettooberflächenrekombinationsrate
$V$	Spannung
$V_{oc}$	Leerlaufspannung
$V_{th}$	thermische Spannung
$v_p$	Abstand des Fermi-niveaus von der Valenzbandkante
$v_{th}$	thermische Ladungsträgergeschwindigkeit
$W$	Waferdicke
$\chi_n, \chi_p$	Tunnelpotentiale für Elektronen, Löcher
$\chi_s$	Halbleiterelektronenaffinität
$\vec{\nabla}$	Nablavektor

---



---

# Literaturverzeichnis

- [ABDOU und HABIB 1986] ABDU, A.A. und S. HABIB (1986). *Optically induced inversion in MIS solar cells*. Solid-state Electron., 29:751.
- [ABERLE et al. 1992] ABERLE, A.G., S. GLUNZ und W. WARTA (1992). *Impact of illumination level and oxid parameters on Shockley-Read-Hall recombination at the Si-SiO<sub>2</sub> interface*. J. Appl. Phys., 71:4422.
- [ABERLE et al. 1993] ABERLE, A.G., S. ROBINSON, A. WANG, J. ZHAO, S. WENHAM und M. GREEN (1993). *High-efficiency Silicon Solar Cells: Fill Factor Limitations and Non-ideal Diode Behaviour Due to Voltage-dependent Rear Surface Recombination Velocity*. Prog. Photovolt. Res. Appl., 1(2):133.
- [ALTERMATT et al. 1997] ALTERMATT, P. P., J. SCHMIDT, G. HEISER und A. ABERLE (1997). *Assessment and parameterisation of Coulomb-enhanced Auger recombination coefficients in lowly injected crystalline silicon*. J. Appl. Phys., 82(10):4938.
- [BASORE 1990] BASORE, P.A. (1990). *Numerical modeling of textured silicon solar cells using PC-1D*. IEEE Trans. Electron Devices, 37(2):337.
- [BAUCH et al. 1989] BAUCH, W., K. JÄGER und R. HEZEL (1989). *Effect of Cs contamination on the interface state density of MNOS capacitors*. Appl. Surf. Sci., 39(1-4):356.
- [BEAUCARNE et al. 2002] BEAUCARNE, G., A. S. BROWN, M. J. KEEVERS, R. CORKISH und M. A. GREEN (2002). *The impurity photovoltaic (IPV) effect in wide-bandgap semiconductors: an opportunity for very-high-efficiency solar cells?*. Prog. Photovolt. Res. Appl., 10(5):345.
- [BIERHALS 1995] BIERHALS, A. (1995). *Infrarot-spektroskopische Untersuchungen neuartiger Tunnelisolatoren von MIS-Inversionsschichtszellen*. Diplomarbeit, Universität Hannover.
- [BIERHALS et al. 2000] BIERHALS, A., A. METZ und R. HEZEL (2000). *Surface Recombination in Oxide Passivated Silicon Solar Cells Investigated by Quasistatic Capacitance Voltage Curves of Al/SiO<sub>2</sub>/p-Si MOS Capacitors Under Illumination*. 16th EPVSEC Glasgow, S. 142.
- [BLAKERS und GREEN 1981] BLAKERS, A.W. und M. GREEN (1981). *678-mV open-circuit voltage silicon solar cells*. Appl. Phys. Lett., 39(6):483.
- [BRENDEL 1990] BRENDEL, R. (1990). *Quantitative infrared study of ultrathin MIS structures by grazing internal reflection*. Appl. Phys. A, 50:587.

- [BRENDEL und HEZEL 1992] BRENDEL, R. und R. HEZEL (1992). *Infrared observation of thermally activated oxide reduction within Al/SiO<sub>x</sub>/Si tunnel diodes*. J. Appl. Phys., 71(9):4377.
- [BREWS 1974] BREWS, J.R. (1974). *An improved high-frequency MOS capacitance formula*. J. Appl. Phys., 45(3):1276.
- [CARD 1977] CARD, H.C. (1977). *Photo-voltaic properties of MIS-Schottky barriers*. Solid-state Electron., 20:971.
- [CARD und RHODERICK 1971a] CARD, H.C. und E. RHODERICK (1971a). *Studies of tunnel MOS diodes II. Thermal equilibrium considerations*. J. Phys. D: Appl. Phys., 4:1602.
- [CARD und RHODERICK 1971b] CARD, H.C. und E. RHODERICK (1971b). *Studies of tunnel MOS diodes I. Interface effects in silicon schottky diodes*. J. Phys. D: Appl. Phys., 4:1589.
- [CHARLSON und LIEN 1975] CHARLSON, E.J. und J. LIEN (1975). *An Al p-silicon MOS photovoltaic cell*. J. Appl. Phys., 46(9):3982.
- [CHELIKOWSKY und COHEN 1976] CHELIKOWSKY, J.R. und M. COHEN (1976). *Non-local pseudopotential calculations for the electronic structure of eleven diamond and zinc-blende semiconductors*. Phys. Rev. B, 14:556.
- [COLEMAN et al. 1976] COLEMAN, M.G., W. BAILEY und R. PRYOR (1976). *Processing Ramifications of Textured Surfaces*. Conference Record, 12th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Baton Rouge, S. 313.
- [DAUWE 2004] DAUWE, S. (2004). *Low Temperature Rear Surface Passivation of Crystalline Silicon Solar Cells*. Dissertation, Universität Hannover.
- [DAUWE et al. 2000] DAUWE, S., A. METZ und R. HEZEL (2000). *A Novel Mask-Free Low-Temperature Rear Surface Passivation Scheme Based on PECVD Silicon Nitride for High-Efficiency Silicon Solar Cells*. 16th EPVSEC Glasgow, S. 1747.
- [DOGHISH und HO 1992] DOGHISH, MOHAMED YEHYA und F. D. HO (1992). *A comprehensive analytical model for metal-insulator-semiconductor (MIS) devices*. IEEE Trans. Electron Devices, 39(12):2771.
- [DZIEWIOR 1977] DZIEWIOR, J. (1977). *Auger coefficients for highly doped and highly excited silicon*. Appl. Phys. Lett., 31(5):346.
- [FREEMAN und DAHLKE 1970] FREEMAN, L.B. und W. DAHLKE (1970). *Theory of tunneling into interface states*. Solid State Electron., 13:1483.

- [FÜSSEL et al. 1996] FÜSSEL, W., M. SCHMIDT, H. ANGERMANN, G. MENDE und H. FLIETNER (1996). *Defects at the Si/SiO<sub>2</sub> interface: their nature and behaviour in technological processes and stress*. Nucl. Inst. & Meth. In Phys. Res. A, 377(2-3):177.
- [GIRISCH et al. 1988] GIRISCH, R.B.M, R. MERTENS und R. DE KEERSMAECKER (1988). *Determination of the Si-SiO<sub>2</sub> interface recombination parameters using a gate-controlled point-junction diode under illumination*. IEEE Trans. Electron Devices, 35(2):203.
- [GRAUVOGL 1997] GRAUVOGL, M. (1997). *Herstellung und Charakterisierung von Truncated-Pyramid MISIL-Solarzellen*. Dissertation, Universität Hannover.
- [GRAUVOGL und HEZEL 1998] GRAUVOGL, M. und R. HEZEL (1998). *The truncated-pyramid MIS inversion-layer solar cell: a comprehensive analysis*. Prog. Photovolt. Res. Appl., 6(1):15.
- [GREEN 1986] GREEN, M.A. (1986). *Solar Cells*. University of New South Wales, Kensington.
- [GREEN et al. 1974] GREEN, M.A., F. KING und J. SHEWCHUN (1974). *Minority carrier MIS tunnel diodes and their application to electron-and photo-voltaic energy conversion I theory*. Solid State Electron., 17:551.
- [GREEN 2001] GREEN, MARTIN A. (2001). *Third generation photovoltaics: Ultra-high conversion efficiency at low cost*. Prog. Photovolt. Res. Appl., 9(2):123.
- [HALL 1952] HALL, R.N. (1952). *Electron-hole recombination in germanium*. Phys. Rev., 87:387.
- [HAMPE 2002] HAMPE, C. (2002). *Untersuchung influenzierter und diffundierter pn-Übergänge von Terrestrik- und Thermophotovoltaiksolarzellen*. Dissertation, Universität Hannover.
- [HANGLEITER und HÄCKER 1990] HANGLEITER, A. und R. HÄCKER (1990). *Enhancement of Band-to-Band Auger Recombination by Electron-Hole Correlations*. Phys. Rev. Lett., 65(2):215.
- [HARBECKE 1986] HARBECKE, B. (1986). *Coherent and incoherent reflection and transmission of multilayer structures*. Appl. Phys. B, 39:165.
- [HAYNOS et al. 1974] HAYNOS, J., J. ALLISON, R. ARNDT und A. MEULENBERG (1974). *The Comsat Non-Reflective Silicon Solar Cell: A Second Generation Improved Cell*. Int. Conf. on Photovoltaic Power Generation, Hamburg, S. 487.
- [HEZEL et al. 1984] HEZEL, R., K. BLUMENSTOCK und R. SCHÖRNER (1984). *Interface states and fixed charges in MNOS structures with APCVD and plasma silicon nitride*. J. Electrochem. Soc., 131(7):1697.

- [HEZEL und SCHOERNER 1981] HEZEL, R. und R. SCHOERNER (1981). *Plasma SiN - A promising Dielectric to achieve high quality MIS/IL Solar Cells*. J. Appl. Phys., 52:3076.
- [HOVEL 1975] HOVEL, H.J. (1975). *Semiconductors and Semimetals*, Bd. 11. New York: Academic Press.
- [IEC 1989] IEC (1989). *Photovoltaic devices: Part 3: Measurements principles for terrestrial photovoltaic (PV) solar devices with reference spectral irradiance data*. IEC International Standard, 904-3.
- [ISE 1994] ISE (1994). *DESSIS Reference Manual 1.3*. ETH Zürich.
- [JAEGER und HEZEL 1985] JAEGER, K. und R. HEZEL (1985). *Optical Stability of SiN MIS Inversion Layer Solar Cells*. IEEE Trans. Electron Devices, 32:1824.
- [JAIN und MURALIDHARAN 1981] JAIN, S.C. und R. MURALIDHARAN (1981). *Effect of emitter recombinations on the open circuit voltage decay of a junction diode*. Solid State Electron., 24(12):1147.
- [KEEVERS und GREEN 1995] KEEVERS, M.J. und M. GREEN (1995). *Absorption edge of silicon solar cell spectral response measurements*. Appl. Phys. Lett., 66:174.
- [KERN 1990] KERN, W. (1990). *The evolution of silicon wafer cleaning technology*. J. Electrochem. Soc., 137:1887.
- [KING und BUCK 1991] KING, D. und M. BUCK (1991). *Experimental optimization of an anisotropic etching process for random texturization of silicon solar cells*. 22nd IEEE PVSC New York, S. 303.
- [KOLODINSKI 1993] KOLODINSKI, S. (1993). *Analyse der Träger-Generation und -Rekombination in Siliziumsolarzellen hoher Quantenausbeute*. Dissertation, Universität Stuttgart.
- [KOUSIK et al. 1992] KOUSIK, G.S., Z. LING und P. AJMERA (1992). *Nondestructive technique to measure bulk lifetime and surface recombination velocities at the two surfaces by infrared absorption due to pulsed optical excitation*. J. Appl. Phys., 72(1):141.
- [KUHLMANN 1998] KUHLMANN, B. (1998). *Charakterisierung und mehrdimensionale Simulation von MIS-Inversionsschichtsolarzellen*. Dissertation, Universität Hannover.
- [KUHLMANN et al. 1997] KUHLMANN, B., M. GRAUVOGL, R. MEYER, R. HEZEL, G. HEISER und A. ABERLE (1997). *Fill factor losses in inversion-layer silicon solar cells due to current crowding effects below the MIS contact*. 14th EPVSEC Barcelona, 1997, (0):2465.

- [KUHLMANN et al. 2000] KUHLMANN, BURKHARD, A. G. ABERLE, R. HEZEL und G. HEISER (2000). *Simulation and Optimization of Metal-Insulator-Semiconductor Inversion-Layer Silicon Solar Cells*. IEEE Trans. Electron Devices, 47(11):2167.
- [KUNST und BECK 1986] KUNST, M. und G. BECK (1986). *The study of charge carrier kinetics in semiconductors by microwave conductivity measurements*. J. Appl. Phys., 60:3558.
- [LAUINGER 2001] LAUINGER, T. (2001). *Untersuchung und Optimierung neuartiger Plasmaverfahren zur Siliziumnitrid-Beschichtung von Silizium-Solarzellen*. Dissertation, Universität Hannover.
- [LAUINGER et al. 1997] LAUINGER, T., A. ABERLE und R. HEZEL (1997). *Comparison of direct and remote PECVD silicon nitride films for low-temperature surface passivation of p-type crystalline silicon*. 14th EPVSEC Barcelona, S. 853.
- [LAUINGER et al. 1998] LAUINGER, T., J. MOSCHNER, A. ABERLE und R. HEZEL (1998). *Optimization and characterization of remote plasma-enhanced chemical vapor deposition silicon nitride for the passivation of p-type crystalline silicon surfaces*. J. Vac. Sci. Technol. A, 16(2):530.
- [LENKEIT et al. 2001] LENKEIT, B., STECKEMETZ, S., ARTUSO, F., HEZEL und R. (2001). *Excellent thermal stability of remote plasma-enhanced chemical vapour deposited silicon nitride films for the rear of screen-printed bifacial silicon solar cells*. Sol. Energy Mater. Sol., 65(1-4):317.
- [LENKEIT 2002] LENKEIT, B. (2002). *Untersuchungen der Eigenschaften von Nieder-temperatur PECVD-Siliziumnitrid in siebgedruckten bifacialen Silizium-Solarzellen*. Dissertation, Universität Hannover.
- [LIDE 2001] LIDE, DAVID R. (2001). *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, Boca Raton, Florida, 82 Aufl.
- [LUKE und CHENG 1986] LUKE, K.L. und L. CHENG (1986). *Analysis of the interaction of a laser pulse with a silicon wafer :Determination of bulk lifetime and surface recombination velocity*. J. Appl. Phys., 61(6):2282.
- [MEIER und SCHRODER 1984] MEIER, D.L. und D. SCHRODER (1984). *Contact resistance: Its measurement and relative importance to power loss in a solar cell*. IEEE Trans. Electron Devices, 31(5):647.
- [MERKLE 2002] MERKLE, A. (2002). *private Mitteilung*.
- [METZ und HEZEL 1997] METZ, A. und R. HEZEL (1997). *Record efficiencies above 21% for MIS-contacted diffused junction silicon solar cells*. 26th IEEE PVSC Anaheim, S. 283.

- [METZ et al. 1997] METZ, A., R. MEYER, B. KUHLMANN, M. GRAUVOGL und R. HEZEL (1997). *18.5% efficient first-generation MIS inversion-layer silicon solar cells*. 26th IEEE PVSC Anaheim, S. 31.
- [MEYER et al. 1998] MEYER, R., A. METZ, M. GRAUVOGL und R. HEZEL (1998). *A novel type of MIS inversion-layer silicon solar cell for very high efficiencies*. 2nd IEEE World Conf. PV Energy Conversion, S. 1587.
- [MUKADAM 1995] MUKADAM, K. (1995). Proc. 13<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conf. Nizza, S. 1770.
- [NAGEL 2002] NAGEL, H. (2002). *Elektrische und optische Eigenschaften von multikristallinen Silizium-Solarzellen*. Dissertation, Universität Hannover.
- [NAGEL et al. 1999] NAGEL, H., C. BERGE und A. ABERLE (1999). *Generalized analysis of quasi-steady-state and quasi-transient measurements of carrier lifetimes in semiconductors*. J. Appl. Phys., 86(11):6218.
- [NEUHAUS et al. 1998] NEUHAUS, H., B. KUHLMANN, R. MEYER, A. METZ, R. AUER, A. ABERLE und R. HEZEL (1998). *Determination of the dominant current mechanisms in the mis tunnel diode of MIS inversion-layer silicon solar cells*. 2nd IEEE World Conf. PV Energy Conversion, S. 194.
- [NG und CARD 1980] NG, K.K. und H. CARD (1980). *A comparison of majority-and minority-carrier silicon MIS solar cells*. IEEE Trans. Electron Devices, 27(4):716.
- [NICOLLIAN und BREWS 1982] NICOLLIAN, E.H. und J. BREWS (1982). *MOS Physics and Technology*. John Wiley and Sons, New York.
- [OHL 1941] OHL, R.R. (1941). *Light Sensitive Electric Device*. U.S. Patent No. 2.402.622.
- [OLSEN 1977] OLSEN, L.C. (1977). *Model calculations for metal-insulator-semiconductor solar cells*. Solid State Electron., 20:741.
- [O'NEILL 1986] O'NEILL, A.G. (1986). *An explanation of the asymmetry in electron and hole tunnel currents through ultra -thin SiO<sub>2</sub> films*. Solid State Electron., 29(3):305.
- [PAVIC 1993] PAVIC, D. (1993). *Infrarot-Transmission transparenter Wärmedämmung*. Diplomarbeit, Universität Hannover.
- [REED und PLUMMER 1988] REED, M.L. und J. PLUMMER (1988). *Chemistry of Si-SiO<sub>2</sub> interface trap annealing*. J. Appl. Phys., 63(12):5776.
- [SALTER und THOMAS 1975] SALTER, G.C. und R. THOMAS (1975). *Induced Junction Silicon Solar Cells*. Proceedings of the 11th IEEE Photovoltaic Specialists Conf., S. 364.

- [SCHMIDT 1998] SCHMIDT, J. (1998). *Untersuchungen zur Ladungsträgerrekombination an den Oberflächen und im Volumen von kristallinen Silizium-Solarzellen*. Dissertation, Universität Hannover.
- [SCHMIDT und ABERLE 1997] SCHMIDT, J. und A. ABERLE (1997). *Accurate method for the determination of bulk minority-carrier lifetimes of mono- and multicrystalline silicon wafers*. J. Appl. Phys., 81(9):6186.
- [SCHMIDT und ABERLE 1999] SCHMIDT, J. und A. ABERLE (1999). *Carrier recombination at silicon-silicon nitride interfaces fabricated by plasma-enhanced chemical vapor deposition*. J. Appl. Phys., 85(7):3626.
- [SCHRODER 1990] SCHRODER, D.K. (1990). *Semiconductor Material and Device Characterization*. John Wiley & Sons.
- [SHEWCHUN et al. 1972] SHEWCHUN, J., F. KING und M. GREEN (1972). *Report 5421-8*. Technischer Bericht, Department of Energy, Canada.
- [SHOCKLEY 1949] SHOCKLEY, W. (1949). *The Theory of p-n Junctions in Semiconductors and p-n Junction Transistors*. Bell System Technical Journal, 28:435.
- [SHOCKLEY und READ 1952] SHOCKLEY, W. und W. READ (1952). *Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons*. Phys. Rev., 87(5):835.
- [SINTON und CUEVAS 1996] SINTON, RONALD A. und A. CUEVAS (1996). *Contactless determination of current-voltage characteristics and minority-carrier lifetimes in semiconductors from quasi-steady-state photoconductance data*. Appl. Phys. Lett., 69(17):2510.
- [SMITH 1995] SMITH, D.L. (1995). *Thin-film deposition: principles and practice*. McGraw-Hill.
- [SZE 1981] SZE, S.M. (1981). *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley & Sons, New York.
- [VERBEEK 1998] VERBEEK, M. (1998). *Schrägbedampfte Siliziumsolarzellen mit V-förmiger Oberflächenstruktur*. Dissertation, Universität Hannover.
- [WHITE und CRICCHI 1972] WHITE, M.H. und J. CRICCHI (1972). *Characterization of Thin-Oxide MNOS Memory Transistors*. IEEE Trans. Electron Devices, ED(19):1280.
- [WOLF 1976] WOLF, M. (1976). *Historical Development of Solar Cells*. In: BACKUS, C.E., Hrsg.: *Solar Cells*. IEEE Press, New York.



# Vorträge und Veröffentlichungen

C. Peters, A. Metz and R. Hezel, *Neuartige Metall/Isolator/Siliciumkontakte für hocheffiziente Solarzellen*, 3. wissenschaftliches Symposium „Solarenergieforschung in Niedersachsen“, Emmerthal (2000).

C. Peters, R. Meyer, A. Metz and R. Hezel, *Improved Al/SiO<sub>x</sub>/p-Si MIS tunnel contacts for MIS-inversion layer silicon solar cells by evaporation of CsCl*, Proc. 16th European Photovoltaic Solar Energy Conf., Glasgow, p. 1336 (2000).

C. Peters, A. Metz and R. Hezel, *Increased work function difference between metal and silicon in Al/SiO<sub>x</sub>/p-Si MIS tunnel contacts*, Proc. 17th European Photovoltaic Solar Energy Conf., Munich, p. 350 (2001).

C. Peters, R. Meyer and R. Hezel, *MIS inversion layer silicon solar cell with 19.6% efficiency*, Proc. Photovoltaic in Europe Conf. and Exhibition, Rome, Italy, p. 127 (2002).

# Danksagung

Bedanken möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. R. Hezel für das interessante Promotions-thema. In vielen Diskussionen und durch viele Anregungen hat er mit seinen umfangreichen Erfahrungen auf dem Gebiet der MIS-IL-Solarzellen zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Weiterhin bedanken möchte ich mich bei Herrn Dr. R. Meyer, welcher mich zunächst als Mitdoktorand, später als Abteilungsleiter, in die Geheimnisse der Photovoltaik im Allgemeinen sowie der MIS-IL-Solarzellen im Speziellen eingeweiht hat. Auch danke ich ihm für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Insbesondere möchte ich mich bei allen Kollegen und Mitdoktoranden für viele interessante Diskussionen und Denkanstöße bedanken. Erwähnt seien hier insbesondere Jörg Müller, Dr. Stefan Dauwe, Stefan Steckemetz, Birgit Beier, Christian Schmiga, Dr. Axel Metz und Dr. Jan Schmidt.

Auch dem Reinraumteam um Marita Steinhoff gilt mein Dank. Ohne ihren Einsatz wäre ein reibungsloses Arbeiten in der Technologie am ISFH nur schwer möglich gewesen.

Ein ganz großes Dankeschön geht jedoch an alle Mitarbeiter des ISFH, welche ich im Laufe meiner Promotionszeit dort kennengelernt habe. Dieses ist für das tolle Arbeitsklima, das ich vorgefunden habe und welches über gemütliche Grillabende, schöne Weihnachtsfeiern und abenteuerliche Kanutouren hinaus viele gemeinsame Freizeitaktivitäten beinhaltet.

Schließlich möchte ich mich noch bei meiner Frau Bettina bedanken für ihre liebevolle Unterstützung beim Erstellen dieser Arbeit sowie bei meinen Eltern, welche mir das Physikstudium ermöglicht haben.

# Lebenslauf

26.05.1968	geboren in Duisburg
1974 - 1978	Gemeinschaftsgrundschule Duisburg Großenbaum
1978 - 1987	Steinbart-Gymnasium Duisburg, Abschluss: Abitur
1987 - 1988	Wehrdienst
1988 - 1991	Grundstudium der Physik an der Uni-GH Duisburg, Abschluss: Vordiplom
1991 - 1997	Hauptstudium der Physik an der Ruhr-Universität Bochum
1994 - 1997	Diplomarbeit bei Prof. H. Zabel am Lehrstuhl für Experimentalphysik / Festkörperphysik. Thema: <i>Lateraler und transversaler Photoeffekt in Metall/a-Si:H-Schichten</i> Abschluss: Diplom
1997 - 1998	Anlagenerfassung und -Kennzeichnung, Fa. Stell GmbH, Bocholt
1998 - 2003	Wissenschaftlicher Mitarbeiter und Doktorand am Institut für Solarenergieforschung Hameln/Emmerthal.
seit 2005	Studienreferendar am Elsa-Brändtström-Gymnasium Oberhausen.