

Entwicklung von Simulationsmodellen für kristalline Silizium-Solarzellen

Theoretische Studien zum Potential der PSG-Diffusion, von
Galliumphosphid-Silizium-Heterostrukturen und der Charakterisierung von
multikristallinem Silizium.

Von der Fakultät für Mathematik und Physik
der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

- Dr. rer. nat. -

genehmigte Dissertation von

Dipl. Phys.

Hannes Wagner

geboren am 30.07.1982 in Hamburg

2013

Referent: PD Dr. Pietro P. Altermatt
Korreferent: Prof. Dr. H. Jörg Osten
Tag der Promotion: 03.02.2014

Kurzfassung

Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung von Simulationsmodellen für kristalline Silizium-Solarzellen. Im Vordergrund stehen hierbei drei Themenbereiche. Erstens, die Modellierung eines Phosphorsilicatglases (PSG) und der aus diesem resultierenden Diffusionsprofile im Silizium. Zweitens, der Aufbau eines Simulationsmodells für eine Solarzellen-Heterostruktur, bestehend aus Galliumphosphid (GaP) und Silizium. Drittens, ein Modell für die Charakterisierung von multikristallinem Silizium (mc-Si) anhand von Lebensdauer-Verteilungen. Ausgehend von den entwickelten Modellen werden Aussagen über mögliche Verbesserungen von derzeitigen Solarzell-Konzepten gemacht.

Das Diffusionsmodell beschreibt das PSG selbst und die aus diesem resultierenden aktiven und inaktiven Phosphor-Profile im Silizium. Anhand von experimentellen Messungen beider Profilarten wird die Qualität des Simulationsmodells aufgezeigt. Im Gegensatz zu konventionellen Modellen, welche lediglich eine Oberflächenkonzentration im Silizium annehmen, konnten hierdurch entscheidende Kenntnisse über das PSG gewonnen werden. Es zeigt sich, dass der bei der Herstellung des PSGs beteiligte POCl_3 -Fluss einen starken Einfluss auf die resultierenden inaktiven Phosphor-Profile im Silizium hat. Durch umfangreiche Simulationsstudien an PERC-Solarzellen wird dieser Einfluss quantifiziert und bestmögliche Prozessparameter werden vorgestellt.

Das zweite Modell beschreibt eine Solarzellen-Heterostruktur, bei welcher der konventionelle Phosphor-Emitter durch eine dünne Galliumphosphid-Schicht ersetzt wird. Durch eine umfangreiche Simulationsstudie wird gezeigt, dass eine optimierte GaP/Si PERC-Solarzelle einen höheren Wirkungsgrad erzielt, als eine optimierte PERC-Solarzelle mit PSG diffundiertem, ionenimplantiertem oder solid-state diffundiertem Emitter. Wesentlich für den höheren Wirkungsgrad der GaP/Si-Solarzelle ist ein deutlicher Anstieg in V_{oc} . Dieser wird hervorgerufen durch eine stark reduzierte Anzahl an Minoritätsladungsträgern (Löchern) in der GaP-Schicht, wodurch Rekombinationsverluste minimiert werden. Erklärt wird dies durch die günstige Bandstruktur von GaP/Si, die Löcher werden aus dem Silizium in Richtung des Galliumphosphids durch eine tief liegende Valenzbandkante geblockt. Somit ist dieser Zelltyp nur noch durch die Rekombinationsverluste im Basismaterial und an der Rückseite limitiert, im Gegensatz zu den konventionellen Zellen, welche ebenfalls erhebliche Rekombinationsverluste an der Vorderseite im Bereich des Emitters aufzeigen.

Für das dritte Modell wird zuerst ein geeignetes Simulationsmodell für mc-Si-Solarzellen aufgebaut und anhand von experimentellen Daten verifiziert. Anschließend wird gezeigt, dass durch die Theorie der generalisierten Mittelwerte geeignete Mittelungen der Lebensdauern von mc-Si gefunden werden können, um IV-Kurven-Parameter wie V_{oc} , J_{sc} , FF und η von mc-Si-Solarzellen zu beschreiben. Im Gegensatz zu bisher gezeigten Mittelwertberechnungen stellt sich jedoch heraus, dass jede mc-Si-Solarzelle einen individuellen Mittelwert hat. Eine vom Herstellungsprozess abhängige Näherung wird anschließend angegeben, um diese individuellen Mittelwerte bestmöglich zu beschreiben.

Schlagworte: Solarzellsimulationen, Phosphorsilikatglas, Galliumphosphid, Heterostruktur, multikristallines Silizium

Abstract

The aim of this work is the development of simulation models for crystalline silicon solar cells. The focus here is on three topics. First, modeling of a phosphosilicate glass (PSG) and the resulting profiles from diffusion in silicon. Secondly, the construction of a simulation model for a heterojunction solar cell structure consisting of silicon and gallium phosphide (GaP). Third, a model for the characterization of multicrystalline silicon (mc-Si) based on lifetime distributions. Based on the developed models conclusions about possible improvements of current solar cell concepts are made. The diffusion model describes the PSG itself and the resulting active and inactive phosphorus profiles in silicon. On the basis of experimental measurements of both types of profiles, the quality of the simulation model is presented. In contrast to conventional models, which merely set a surface concentration in the silicon, thereby ultimate knowledge of the PSG could be obtained. It turns out, that the POCl_3 flow, which is used during the manufacture of PSGs, has a strong influence on the resulting inactive phosphorus profiles in silicon. Through extensive simulation studies to PERC solar cells this effect is quantified and optimal process parameters are presented. The second model is a heterojunction solar cell structure in which the conventional phosphorus emitter is replaced by a thin gallium phosphide layer. Through an extensive simulation study is shown that an optimized GaP/Si PERC solar cell achieves higher efficiencies than optimized PERC solar cell with PSG diffused, solid-state diffused or ion-implanted emitters. Essential for the higher efficiency of GaP/Si solar cell is a significant increase in V_{oc} . This is caused by a strongly reduced number of minority carriers (holes) in the GaP layer, what minimizes recombination. This is explained by the favorable band structure of GaP/Si, the holes are blocked from the silicon in the direction of gallium phosphide by a low-lying valence band edge. Thus, this cell type is limited only by the recombination in the base material and at the rear side, in contrast to the conventional cells, which also show considerable recombination at the front side of the emitter. For the third model first a suitable simulation model for mc-Si solar cells is established and verified by experimental data. Then it is shown that suitable averages of the lifetimes of mc-Si can be found by the theory of generalized mean values to describe IV-Curve parameters, such as V_{oc} , J_{sc} , FF and η of mc-Si solar cells. In contrast to mean value calculations shown so far, it turns out that every mc-Si solar cell has an individual average. An approximation, which depends on the manufacturing process, is given to describe these individual averages as best as possible.

Key words: solar cell simulations, phosphosilicate glass, gallium phosphide, heterostructure, multi-crystalline silicon

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|---------------------------------------------------------------------|-----------|
| 1 | Simulation von Solarzellen | 1 |
| 1.1 | Einleitung | 1 |
| 1.2 | Grundlegendes Vorgehen zur Simulation einer Solarzelle | 1 |
| 1.3 | Physikalische Modelle | 4 |
| 1.3.1 | Bandstruktur | 4 |
| 1.3.2 | Ladungsträger-Mobilitäten | 5 |
| 1.3.3 | Optische Generation von Elektron-Loch-Paaren | 6 |
| 1.3.4 | Rekombinationsprozesse | 7 |
| 1.4 | Simulation einer IV-Kurve | 11 |
| 2 | Phosphor-Emitter aus PSG-Diffusionen | 13 |
| 2.1 | Einleitung | 13 |
| 2.2 | Methoden und Modelle | 17 |
| 2.3 | Ergebnisse | 22 |
| 2.3.1 | Modell für die PSG-Schichtdicke | 22 |
| 2.3.2 | Modell für die Phosphorkonzentration im PSG | 24 |
| 2.3.3 | Kalibrierung der Diffusionskoeffizienten | 26 |
| 2.3.4 | Test des Simulationsmodells | 30 |
| 2.3.5 | Charakterisierung von Emittlern | 34 |
| 2.3.6 | Vorüberlegungen zur Qualität eines Emitters | 36 |
| 2.3.7 | Simulation von PERC-Solarzellen | 38 |
| 2.3.8 | Charakterisierung des inaktiven Phosphors | 44 |
| 2.3.9 | Abschließende Bemerkungen | 46 |
| 3 | Galliumphosphid als Emitter | 47 |
| 3.1 | Einleitung | 47 |
| 3.2 | Methoden und Modelle | 50 |
| 3.2.1 | Simulationsmodell | 50 |
| 3.2.2 | Optimierung von Solarzellen durch Design Of Experiment-Ansätze | 52 |
| 3.2.3 | Verlustanalyse in Solarzellen | 53 |
| 3.3 | Ergebnisse | 53 |
| 3.3.1 | Optimierte Zellergebnisse der verschiedenen Emitter | 53 |
| 3.3.2 | Verlustanalyse der verschiedenen Emittter | 54 |
| 3.3.3 | Effizienzstabilität für Dotierungsunterschiede | 59 |
| 3.3.4 | Effizienzstabilität für Elektronen-Affinitätsunterschiede | 63 |
| 3.3.5 | Effizienzstabilität für verschiedene S-Werte | 65 |
| 3.3.6 | Abschließende Bemerkungen | 66 |
| 4 | Multikristallines Silizium | 67 |
| 4.1 | Einleitung | 67 |
| 4.2 | Methoden und Modelle | 68 |
| 4.2.1 | Simulationsmodell für multikristalline Solarzellen | 68 |
| 4.2.2 | Generalisierte Mittelwerte | 70 |
| 4.2.3 | Künstliche Lebensdauervertelungen | 71 |
| 4.3 | Ergebnisse | 72 |

| | | |
|----------|-----------------------------------------------------------------------------|------------|
| 4.3.1 | Test des Multimodells | 72 |
| 4.3.2 | Voraussagen zur MC-Materialqualität durch Mittelwerte | 75 |
| 4.3.3 | Voraussagen zur mc-Materialqualität für verschiedene CPCs | 82 |
| 4.3.4 | Einfluss der niedrigeren Lebensdauern auf die Zelleffizienz | 84 |
| 4.3.5 | Voraussagen zur Zelleffizienz an multikristallinem Brick-Material | 87 |
| 4.3.6 | Abschließende Bemerkungen | 89 |
| 5 | Literaturverzeichnis | 91 |
| 6 | Abbildungsverzeichnis | 98 |
| 7 | Tabellenverzeichnis | 105 |
| 8 | Publikationsliste | 106 |

1 Simulation von Solarzellen

1.1 Einleitung

Erste Berechnungen zur Beschreibung von Solarzellen wurden in den 1960iger Jahren durchgeführt, nachdem Gummel ein iteratives Verfahren vorstellte, um die Halbleitergleichungen zu lösen [1]. Eine Reihe von Modellen wurde bis zur heutigen Zeit aufgestellt, um dieses Problem immer effektiver und unter Berücksichtigung immer präziserer physikalischer Modelle zu lösen. Eine lesenswerte Zusammenfassung der historischen Ereignisse ist in Ref. [2] zu finden.

Derzeit werden vor allem die Simulationsprogramme Sentaurus, Atlas und Microtec genutzt. Die physikalischen Modelle in den Programmen müssen hierbei zumeist an die speziellen Eigenschaften der Solarzelle angepasst werden. Im Folgenden wird daher das grundlegende Vorgehen zur Simulation einer Solarzelle, wie in dieser Arbeit durchgeführt, erläutert.

1.2 Grundlegendes Vorgehen zur Simulation einer Solarzelle

Aufgrund der hohen Symmetrie von Solarzellen ist es in den meisten Fällen ausreichend, ein kleines Symmetrieelement der gesamten Zelle zu simulieren. Hierdurch kann unter enormer Einsparung von Rechenkapazität, trotzdem das gesamte physikalische Verhalten der Solarzelle beschrieben werden. Ein solches Symmetrieelement ist im Allgemeinen ein 2- oder 3-dimensionales Teilstück einer Solarzelle, das alle wesentlichen Bestandteile enthält. In der Abbildung 1 ist ein Beispiel gegeben. Das Symmetrieelement beinhaltet in diesem Fall die Hälfte eines Frontfingers und die sich daran anschließende halbe Entfernung zum nächsten Finger (vgl. Abb. 1 rechts). Gleichzeitig enthält es den Emitter, die lokalen BSFs, sowie die Vorder- und Rückseitenpassivierung. Man bezeichnet ein solches Symmetrieelement auch als Simulationsdomäne, da genau dieser Teil in die Simulation eingebunden wird.

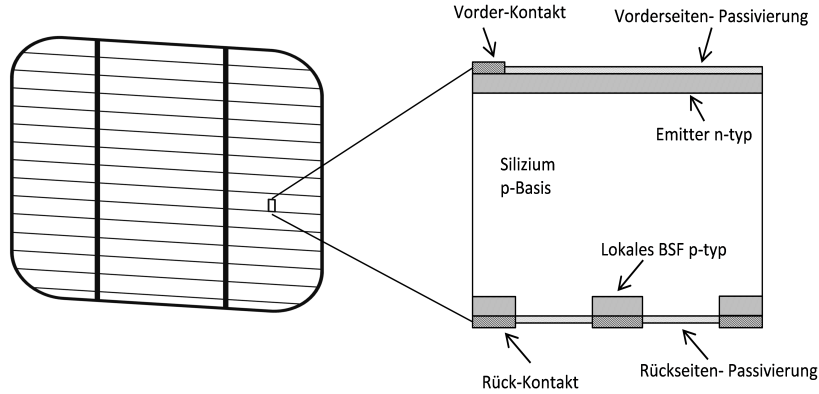


Abbildung 1: Schematische Darstellung einer Solarzelle (links) und eines in der Simulation genutzten Symmetrieelements der Zelle (rechts).

In dem gewählten Symmetrieelement wird eine Mesh-Struktur aufgebaut, d.h. es wird ein Netz aus Mesh-Punkten erzeugt, in denen alle zur Beschreibung der Struktur benötigten mathematischen Gleichungen gekoppelt berechnet werden. Hierbei ist die Dichte der Punkte in Bereichen mit stark ändernden Eigenschaften feiner zu wählen, da die simulierten Werte zwischen den einzelnen Punkten interpoliert werden. Dies geschieht beispielsweise in den Dotierprofilen an der Vorder- und Rückseite einer Solarzelle. Eine gröbere Einteilung von Mesh-Punkten kann hingegen in der Basis der Solarzelle gewählt werden, da hier eine homogene Dotierung vorliegt.

Die angesprochenen Gleichungen stellen einen Satz aus drei gekoppelten Differentialgleichungen dar. Hierzu gehört die Poisson-Gleichung, welche das elektrische Potential Ψ mit der Ladungsverteilung verbindet.

$$\nabla \cdot (\epsilon \nabla \Psi) = -q(p - n + N_D - N_A) - \rho_{trap} \quad (1)$$

Innerhalb der Gleichung steht ϵ für die Permittivität des Materials, p und n für die Dichten der Löcher und Elektronen, N_D und N_A für die Dichten der ionisierten Donatoren und Akzeptoren und ρ_{trap} für die Ladungsdichten, welche durch Traps hervorgerufen werden. Da im Folgenden Elektronendichten in Emitttern mit $n > 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ auftreten, wird die Verteilungsfunktion durch Fermi-Dirac-Statistik beschrieben. Es gilt für die Elektronen- und Löcher-Dichten:

$$n = N_C F_{1/2} \left(\frac{E_{F,n} - E_C}{kT} \right) \quad (2)$$

$$p = N_V F_{1/2} \left(\frac{E_V - E_{F,p}}{kT} \right) \quad (3)$$

hierbei sind N_C und N_V die effektiven Zustandsdichten (vgl. Abschnitt 1.3.1), E_C ist die

Leitungsbandkante und E_V die Valenzbandkante (vgl. Abschnitt 1.3.1) und $F_{1/2}$ ist das Fermi-Integral. Die Quasi-Fermi-Energien $E_{F,n}$, $E_{F,p}$ berechnen sich gemäß:

$$E_{F,n} = -q\Phi_n \quad (4)$$

$$E_{F,p} = -q\Phi_p \quad (5)$$

in Abhängigkeit von den Quasi-Fermi-Potentialen Φ_n und Φ_p . Die Poisson-Gleichung (1) ist somit abhängig von den drei Potentialen Ψ , Φ_n und Φ_p .

Für die Lösung der drei unbekanntenen Potentiale Ψ , Φ_n , Φ_p werden zwei zusätzliche Gleichungen benötigt. Diese sind die Kontinuitätsgleichungen, welche nun ebenfalls in Abhängigkeit von diesen drei Potentialen beschrieben werden. Es entsteht somit ein Satz von drei gekoppelten Differentialgleichungen und drei Unbekannten, welche numerisch gelöst werden können. Für die Kontinuitätsgleichungen gilt:

$$\nabla \vec{J}_n = qR_{net} + q\frac{\partial n}{\partial t} \quad (6)$$

$$-\nabla \vec{J}_p = qR_{net} + q\frac{\partial p}{\partial t} \quad (7)$$

wobei $R_{net} = (R - G)$ die netto Rekombinationsrate mit der optischen Generation von Ladungsträgern G (vgl. Abschnitt 1.3.3) und der Summe verschiedener Rekombinationsprozesse R (vgl. Abschnitt 1.3.4) ist. \vec{J}_n und \vec{J}_p sind die Elektronen- und Löcher-Stromdichten. Zur Beschreibung dieser wird ein Drift-Diffusionsansatz gewählt [3]:

$$\vec{J}_n = \mu_n(n\nabla E_C - 1.5nkT\nabla \ln m_n) + D_n(\nabla n - n\nabla \ln \gamma_n) \quad (8)$$

$$\vec{J}_p = \mu_p(p\nabla E_V - 1.5pkT\nabla \ln m_p) + D_p(\nabla p - p\nabla \ln \gamma_p) \quad (9)$$

Mit den effektiven Massen für Elektronen m_n und Löcher m_p (vgl. Abschnitt 1.3.1), der Leitungsbandkante E_C und der Valenzbandkante E_V (vgl. Abschnitt 1.3.1), den Diffusivitäten D_n und D_p , den Mobilitäten μ_n und μ_p (vgl. Abschnitt 1.3.2) sowie den Korrekturfaktoren γ_n, γ_p der effektiven Zustandsdichten (vgl. Abschnitt 1.3.4). Hierbei sind die Diffusivitäten durch die Einstein-Beziehung $D_n = qk_B T \mu_n$ und $D_p = qk_B T \mu_p$ an die Mobilitäten gekoppelt. Die Kontinuitätsgleichungen sind nun durch n bzw. p und somit durch die Quasi-Fermi-Potentiale Φ_n bzw. Φ_p beschrieben.

Weiterhin werden Randbedingungen benötigt. An den Metallkontakten auf Vorder- und Rückseite werden Dirichlet-Randbedingungen angenommen, d.h. es wird das Majoritäts-Quasi-Fermi-Potential direkt vorgegeben. An den übrigen Grenzflächen, d.h. an den Passivierungen auf der Vorder- und Rückseite, werden von Neuman-Randbedingungen ange-

nommen, d.h. die Ableitung des Potentials wird vorgegeben.

1.3 Physikalische Modelle

Eine Reihe von Modellen wird benötigt, um die übrigen Parameter des vorherigen Abschnitts zu beschreiben. Diese seien im Folgenden, angepasst an die Physik der Solarzelle, beschrieben.

1.3.1 Bandstruktur

Für die Simulationen ist eine konsistente Parametrisierung der Bandstruktur erforderlich. In der vorliegenden Arbeit werden hierfür die Leitungsbandkante E_C und Valenzbandkante E_V , die effektive intrinsische Ladungsträgerdichte $n_{i,\text{eff}}$, die Bandlücke E_g , die Elektronenaffinität χ sowie die effektiven Zustandsdichten in der Leitungsbandkante N_C und in der Valenzbandkante N_V gewählt. Für die Bandkanten gilt:

$$E_C = -\chi - q(\Psi - \Psi_{\text{ref}}) \quad (10)$$

$$E_V = -\chi - E_{g,\text{eff}} - q(\Psi - \Psi_{\text{ref}}) \quad (11)$$

wobei χ die Elektronenaffinität, $E_{g,\text{eff}}$ die effektive Bandlücke und $\Psi_{\text{ref}} = \Psi_{\text{intr}}(Si)$ ein konstantes Referenzpotential sind.

Die effektive intrinsische Ladungsträgerdichte $n_{i,\text{eff}}$ beinhaltet die Bandlücke E_g , die Bandlückenverkleinerung (BGN) E_{bgn} und die effektiven Zustandsdichten N_C und N_V . Es gilt:

$$n_{i,\text{eff}} = n_i \cdot \exp\left(\frac{-E_{\text{bgn}}}{2k_B T}\right) = \sqrt{N_C N_V} \cdot \exp\left(\frac{-E_g}{2k_B T}\right) \cdot \exp\left(\frac{-E_{\text{bgn}}}{2k_B T}\right) \quad (12)$$

Die Bandlückenverkleinerung $E_{\text{bgn}} = E_g - E_{\text{bgn}}$ wird hierbei in Abhängigkeit von der Dotierungskonzentration nach einem Modell von Schenk berechnet [4]. Als physikalischen Grund für das BGN beschreibt [4] zwei Hauptmechanismen: Die Austauschwechselwirkung zwischen identischen Ladungsträgern und die Wechselwirkungen zwischen Ladungsträgern und ionisierten Dotanden. Das BGN ist somit abhängig von Elektron-Elektron-Wechselwirkungen, Loch-Loch-Wechselwirkungen, Elektron-Dotanden- und Loch-Dotanden-Wechselwirkungen sowie Elektron-Loch-Wechselwirkungen. Die intrinsische Ladungsträgerdichte n_i bei 300 K ist auf den Wert $n_i = 9.65 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$ nach [5] gesetzt. Die Bandlücke gibt den Unterschied zwischen der niedrigsten Energie im Leitungsband und der höchsten Energie im Valenzband an. Bei 300K hat sie den Wert $E_g = 1.12 \text{ eV}$ [5]. Die Elektronenaffinität gibt den Unterschied zwischen der niedrigsten Energie im Leitungsband und dem Vakuumlevel an. Sie hat für Silizium einen Wert von $\chi = 4.05 \text{ eV}$ nach [2].

Für die effektive Zustandsdichten im Leitungs- und Valenzband gilt:

$$N_C(m_n, T) = 2.5094 \cdot 10^{19} \left(\frac{m_n}{m_0} \right)^{3/2} \left(\frac{T}{300\text{K}} \right)^{3/2} \quad (13)$$

$$N_V(m_p, T) = 2.5094 \cdot 10^{19} \left(\frac{m_p}{m_0} \right)^{3/2} \left(\frac{T}{300\text{K}} \right)^{3/2} \quad (14)$$

Hierbei gilt für die effektiven Elektronen- und Löchermassen $m_n = 6^{2/3}(m_t^2 \cdot 0.9163)^{1/3}$ und $m_p = m_0(\alpha)^{2/3}$. Für die Parametrierung von m_t und α sei auf Ref. [3] verwiesen.

1.3.2 Ladungsträger-Mobilitäten

Die Mobilitäten von Majoritäts- und Minoritätsladungsträgern in Silizium sind abhängig von der Anzahl der auftretenden Dotanden, wobei durch höhere Dotierkonzentrationen eine Verringerung der Mobilität hervorgerufen wird. Die physikalische Ursache für diese Verringerung wird im Wesentlichen elektrischen Anziehungs- und Abstoßungsprozessen zugeschrieben [2, 6]. Beispielweise streuen die Ladungsträger am Gitter (Phononen), an freien Ladungsträgern oder ionisierten Akzeptor- oder Donatorstörstellen. Hieraus ergibt sich ebenfalls ein leicht unterschiedliches Mobilitätsverhalten für Majoritäts- und Minoritätsladungsträger, da ionisierte Störstellen in einem Fall anziehend und in dem anderen Fall abstoßend wirken. Für Silizium ergibt sich eine kritische Dotiergrenze von ca. 10^{16} cm^{-3} , ab der eine starke Abnahme der Mobilität aufgrund der beschriebenen Prozesse einsetzt [6].

Zur Beschreibung der Mobilitäten wird ein Modell von Klaassen [7, 8] genutzt, das die beschriebenen Effekte berücksichtigt. Für die Mobilitäten μ_i ($i = e$ für Elektronen, $i = h$ für Löcher) im Silizium gilt hierbei:

$$\frac{1}{\mu_i} = \frac{1}{\mu_{i,L}} + \frac{1}{\mu_{i,DAeh}} \quad (15)$$

Hierbei beschreibt der erste Term $\mu_{i,L}$ die Streuung an Phononen, also am Gitter des Silizium. Der zweite Term $\mu_{i,DAeh}$ beschreibt die Streuungen durch freie Ladungsträger und ionisierte Dotieratome. Für die Parametrisierung von $\mu_{i,L}$ und $\mu_{i,DAeh}$ sei auf [3] verwiesen. In Abbildung 2 sind die Mobilitäten von Minoritäts- und Majoritätsladungsträgern in p- und n-Typ-Silizium, berechnet mit dem beschriebenen Modell, dargestellt.

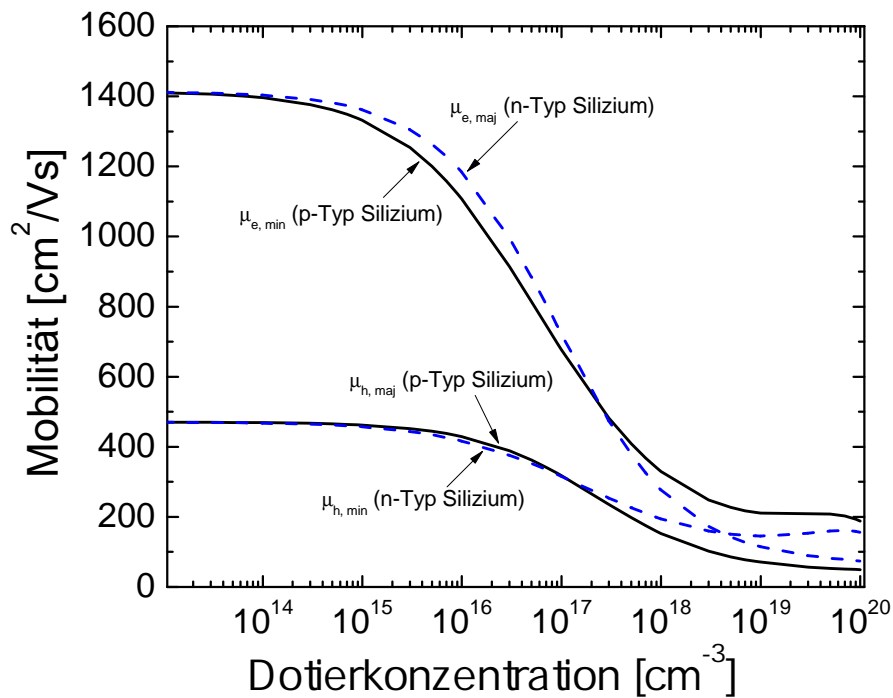


Abbildung 2: Mobilitäten von Elektronen und Löchern in Abhängigkeit der Dotierkonzentration in n- und p-Typ-Silizium. Der Mobilitätsverlauf wurde aus dem Modell von Klaassen nach [7, 8] berechnet.

1.3.3 Optische Generation von Elektron-Loch-Paaren

Das Absorptionsverhalten von Licht und die damit verbundene Generation von Elektron-Loch-Paaren ist ein entscheidender Parameter für eine Solarzelle. Dieses ist charakterisiert durch den wellenlängenabhängigen Absorptionskoeffizienten $\alpha(\lambda)$. Silizium als indirekter Halbleiter weist ein sehr hohes Absorptionsverhalten bei geringen Wellenlängen auf. Hier ist die Energie der Photonen ausreichend um Elektronen direkt, d.h. ohne Beteiligung eines Phonons, aus den dicht besetzten Zuständen im Valenzband in die dünn besetzten Zustände im Leitungsband anzuregen. Bei größeren Wellenlängen wird die Photonenenergie zu gering für den direkten Übergang. Zur Änderung des Kristallimpulses eines Elektrons wird zusätzlich ein Phonon benötigt. Hierdurch erfolgt bei insgesamt niedrigerer Energie trotzdem ein Übergang vom Valenz- ins Leitungsband. Letztlich geht die Absorption gegen Null, wenn die Energie der Photonen und die zusätzliche Energie aus der Absorption eines Phonons kleiner wird als die der Bandlücke.

Die Intensität des Lichts im Silizium wird in Abhängigkeit von der Wellenlänge und des

Absorptionskoeffizienten beschrieben durch:

$$I(x, \lambda) = I_0(\lambda)e^{(-\alpha(\lambda) \cdot x)} \quad (16)$$

Dies gibt den Sachverhalt von oben wieder. Für große Werte von λ ist α groß und damit das Licht in geringer Tiefe absorbiert, für kleinere Werte hingegen erst in tieferen Lagen. Die Anfangsintensität I_0 hängt vom verwendeten Spektrum ab und ist nicht gleich für alle Wellenlängen λ . In dieser Arbeit wird durchgehend das Standard-Sonnenspektrum AM 1.5g verwendet. Die Gesamtintensität in Abhängigkeit von der Tiefe ergibt sich aus der Integration über alle Wellenlängen:

$$I(x) = \int I_0(\lambda)e^{(-\alpha(\lambda) \cdot x)} d\lambda \quad (17)$$

Die Generation $G(x)$ ist die Änderung der Intensität in Abhängigkeit von der Tiefe. Somit ist die Ableitung der Intensität gemäß:

$$G(x) = \frac{dI}{dx} = -\alpha I_0 e^{(-\alpha \cdot x)} \quad (18)$$

Die Simulation der optischen Generationsprofile beinhaltet hingegen dem bis jetzt gezeigten eine Vielzahl von zusätzlichen Aspekten. Im Allgemeinen sind die Oberflächen von Si-Solarzellen texturiert, d.h. Reflexion und Absorption aus verschiedensten Winkeln müssen berücksichtigt werden. Weiterhin ist eine Standardsolarzelle ca. 180 μm dünn und hat spezielle Reflexionseigenschaften an der Rückseite. Hierdurch wird langwelligeres Licht zurück in die Solarzelle reflektiert, um die Absorption zu erhöhen. Diese Effekte können durch Strahlverfolgungsprogramme (engl. ray tracing software) berücksichtigt werden. Für die in dieser Arbeit simulierten Profile wurde das Programm Sunrays [9] genutzt.

1.3.4 Rekombinationsprozesse

Im Silizium werden Elektron-Loch-Paare durch die Absorption von Licht generiert. Gemäß des Prinzips des detaillierten Gleichgewichts wirken diesem Vorgang Rekombinationsprozesse entgegen. Wesentlich für die Qualität einer Solarzelle sind die Raten dieser Prozesse. Für Silizium-Solarzellen sind die strahlende-, die Auger-, die Shockley-Read-Hall- (SRH) und die Oberflächenrekombination entscheidend. Für die später diskutierten Heterostrukturen ist darüber hinaus die Rekombination durch Tunneleffekte vom Leitungs- ins Valenzband zwischen zwei Halbleitern von Bedeutung.

Die strahlende Rekombination ist der quantenmechanische Umkehrprozess der Fotogeneration (vgl. Abb. 3). Ein Elektron gibt hierbei seine Energie in Form eines Photons ab und kehrt zurück ins Valenzband. Für den indirekten Halbleiter Silizium können außerdem Phononen an diesem Prozess beteiligt sein.

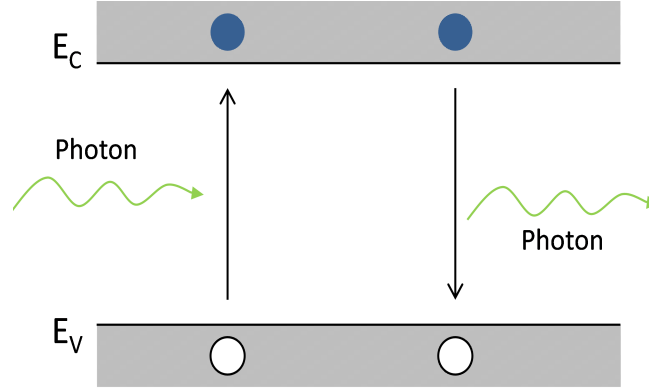


Abbildung 3: Schematische Darstellung der optischen Fotogeneration (links) und des quantenmechanischen Umkehrprozesses, der strahlenden Rekombination (rechts).

Beschrieben wird die Rate der strahlenden Rekombination R_{rad} durch:

$$R_{\text{rad}} = B_{\text{rad}} \cdot (np - \gamma_n \gamma_p n_{i,\text{eff}}^2) \quad (19)$$

wobei $B_{\text{rad}} = 4.73 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [10] bei 300 K ist.

Da Fermi-Dirac-Statistik während den Simulationen benutzt wird, müssen die effektiven Zustandsdichten korrigiert werden. Dies geschieht durch die Parameter γ_n und γ_p . Für diese gilt:

$$\gamma_n = \frac{n}{N_C} \exp\left(-\frac{E_{F,n} - E_C}{kT}\right) \quad (20)$$

$$\gamma_p = \frac{p}{N_V} \exp\left(-\frac{E_V - E_{F,p}}{kT}\right) \quad (21)$$

Bei der Auger Rekombination R_{Auger} gibt ein Ladungsträger, beispielsweise ein Elektron, seine Energie an ein zweites Elektron ab. Das erste Elektron rekombiniert anschließend mit einem Loch im Valenzband, während das zweite Elektron in ein höheres Energielevel im Leitungsband angeregt wird. Von diesem relaxiert es thermisch unter Abgabe von Phononen zurück an die Leitungsbandkante. Umgekehrt ist dieser Prozess mit zwei Löchern und einem Elektron ebenfalls möglich (vgl. Abb. 4).

Beschrieben wird die Rate der Auger-Rekombination durch:

$$R_{\text{Auger}} = (C_n n + C_p p)(np - \gamma_n \gamma_p n_{i,\text{eff}}^2) \quad (22)$$

Die Parametrisierungen von C_n und C_p sind in [2], Tabelle 3, gegeben.

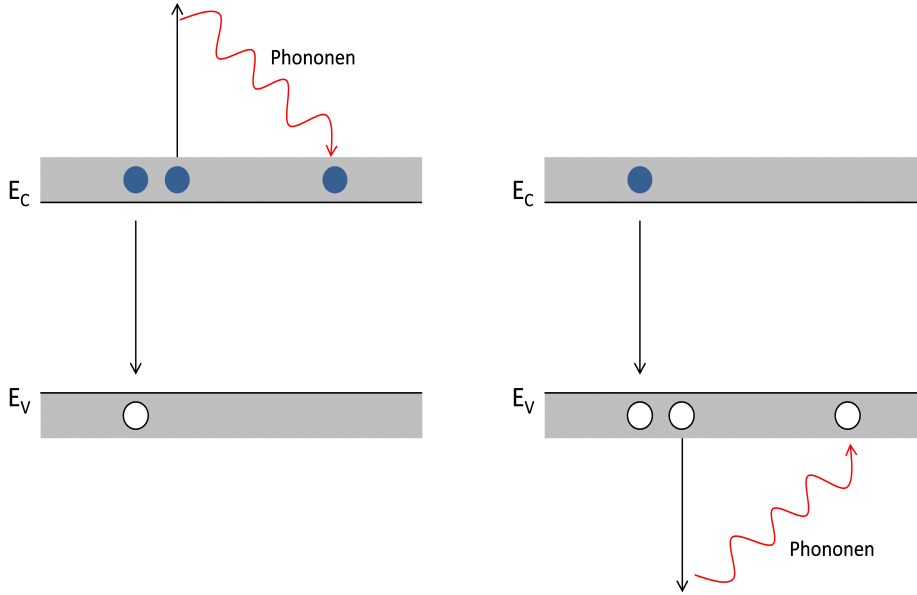


Abbildung 4: Schematische Darstellung der Auger-Rekombination. Der Prozess erfolgt unter Abgabe der Energie an ein weiteres Elektron (links) mit anschließender Relaxation des Ladungsträgers zur Leitungsbandkante unter Abgabe von Phononen. Alternativ kann die Energie an ein weiteres Loch im Valenzband abgegeben werden, welches wiederum unter Abgabe von Phononen an die Valenzbandkante relaxiert (rechts).

Die Shockley-Read-Hall-Rekombination beschreibt Rekombination über Defekte. Ein Defekt kann ein zusätzliches Energielevel zwischen Leitungs- und Valenz-Band im verbotenen Bereich der Bandlücke von Silizium erzeugen. Über dieses zusätzliche Energielevel kann Rekombination erfolgen (vgl. Abb. 5).

Beschrieben wird die Rate der SRH-Rekombination R_{SRH} unter Einbeziehung von Fermi-Dirac-Statistik durch:

$$R_{\text{SRH}} = \frac{np - \gamma_n \gamma_p n_{i,\text{eff}}^2}{\tau_p(n + \gamma_n n_1) + \tau_n(p + \gamma_p p_1)} \quad (23)$$

Hierbei sind $n_1 = n_{i,\text{eff}}$ und $p_1 = n_{i,\text{eff}}$ im Fall von Silizium und die dotierabhängigen Lebensdauern τ_p und τ_n werden durch eine Parametrisierung nach [11] berechnet.

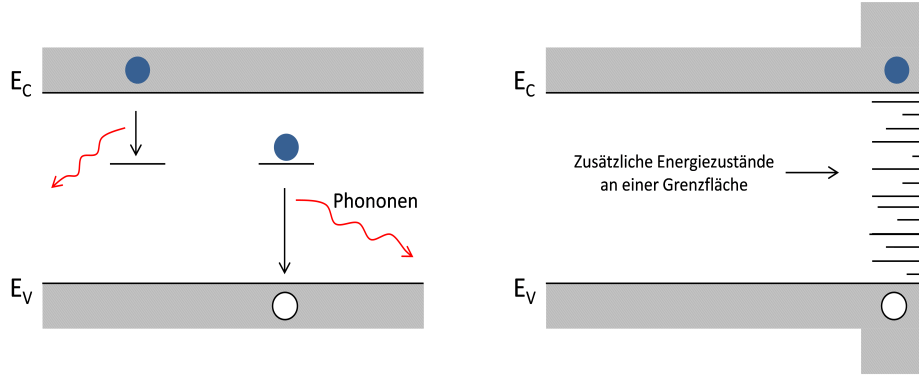


Abbildung 5: Schematische Darstellung der SRH-Rekombination (links). Das Elektron rekombiniert in einem zweistufigen Prozess unter Abgabe von Phononen durch ein zusätzliches Defektlevel im Bereich der Silizium-Bandlücke. An den Grenzflächen von Silizium und anderen Materialien entstehen ebenfalls zusätzliche Defektlevel an denen Rekombination auftritt (rechts).

Durch die Erzeugung eines Phosphor-Emitters (vgl. Kapitel 2) kann ein zusätzliches Profil aus Störstellen ins Silizium eingebracht werden. Die Modellierung der zusätzlichen Rekombination erfolgt über Traps. Ein Trap erzeugt ein zusätzliches Energielevel E_{trap} in der Bandlücke von Silizium. Anhand der Einfangsquerschnitte $\sigma_{n,p}$ wird berechnet, ob ein Trap mit einem Ladungsträger besetzt ist oder elektrisch neutral wirkt. Die Rate der Rekombination über Traps lässt sich wiederum durch die SRH-Theorie beschreiben. Es gilt:

$$R_{SRH} = \frac{N_t v_{th}^n v_{th}^p \sigma_n \sigma_p np - n_{i,eff}^2}{v_{th}^n \sigma_n (n + n_1) + v_{th}^p \sigma_p (p + p_1)} \quad (24)$$

Hierbei sind $n_1 = n_{i,eff} \exp(E_{\text{trap}}/kT)$ und $p_1 = n_{i,eff} \exp(-E_{\text{trap}}/kT)$, E_{trap} das Energielevel der Traps, $\sigma_{n,p}$ die Einfangsquerschnitte, v_{th} die thermische Geschwindigkeit der Ladungsträger und N_t die Dichte der Traps.

Weiterhin tritt Rekombination an Grenzflächen zwischen Materialien auf, beispielsweise zwischen der Oberflächenpassivierung und dem Silizium einer Solarzelle. Grenzflächen weisen vermehrt Defekte auf, welche ihrerseits Zustände im verbotenen Bereich der Bandlücke von Silizium erzeugen (vgl. Abb. 5). Mit der SRH-Theorie lässt sich die Rate der Rekombination an Grenzflächen R_{surf} beschreiben durch:

$$R_{\text{surf}} = \frac{(np - \gamma_n \gamma_p n_i^2)}{S_p^{-1} (n + \gamma_n n_1) + S_n^{-1} (p + \gamma_p p_1)} \quad (25)$$

wobei S_p und S_n die jeweiligen Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeiten und $n_1 = n_{i,eff}$ und $p_1 = n_{i,eff}$ sind. Ihre dotierabhängige Parametrisierung wird in den jeweiligen Kapiteln angegeben.

In Heterostrukturen tritt ein weiterer Rekombinationsmechanismus auf. Ladungsträger können zwischen Bandkanten tunneln (vgl. Abb. 6) und somit zur Erhöhung der Rekombination beitragen. Dieser Effekt tritt insbesondere an der Hetero-Grenzfläche auf (vgl. Kapitel 3).

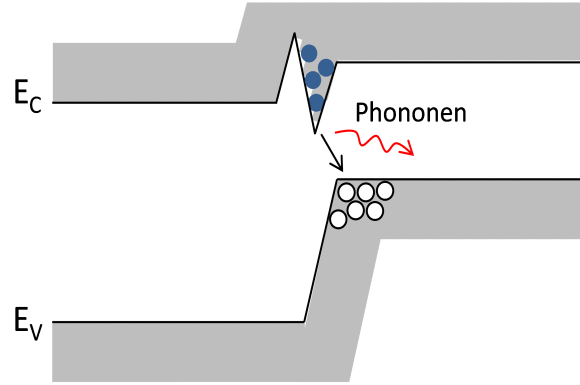


Abbildung 6: Schematische Darstellung von Rekombination durch Tunneleffekte. Insbesondere in Heterostrukturen nähern sich Leitungs- und Valenzband im Bereich der Grenzfläche beider Materialien an, wodurch Tunneleffekte wahrscheinlicher werden.

Die Rate R_{bb} der Rekombination wird beschrieben durch [3]:

$$R_{bb} = AF^{7/2} \frac{np - \gamma_n \gamma_p n_{i,eff}^2}{(n + \gamma_n n_{i,eff}) + (p + \gamma_p n_{i,eff})} \left[\frac{(F_C^\mp)^{-3/2} \exp(-F_C^\mp/F)}{\exp(\hbar\omega/kT) - 1} + \frac{(F_C^\pm)^{-3/2} \exp(-F_C^\pm/F)}{1 - \exp(\hbar\omega/kT)} \right] \quad (26)$$

Hierbei wird die kritische Feldstärke beschrieben durch $F_C = B(E_{g,eff} \pm \hbar\omega)^{3/2}$. Die Parametrisierung der übrigen Werte ist in [3] gegeben.

1.4 Simulation einer IV-Kurve

Durch die optische Generation von Ladungsträgern wird in der Solarzelle eine Spannung U und ein Strom J erzeugt. Die an den Kontakten anliegende Spannung U wird hierbei als Ziel der Simulation vorgegeben und die Stromdichte $\vec{J} = \vec{J}_n + \vec{J}_p$ ergibt sich aus der Lösung der gekoppelten Differentialgleichungen, wie oben beschrieben. Die Auftragung der Spannung U über den Strom J ergibt die IV-Kurve der Solarzelle.

Die Analyse der IV-Kurve einer Solarzelle ergibt vier charakteristische Parameter, die offene Klemmspannung V_{oc} , den Kurzschlussstrom J_{sc} , den Füllfaktor FF und die Effizienz η . Bei V_{oc} ist die Spannung U gerade so groß, dass kein Strom die Solarzelle verlässt, d.h. alle optisch generierten Ladungsträger rekombinieren in der Zelle. Unter J_{sc} Bedingungen hingegen gilt $U = 0$ (vgl. Abb. 7).

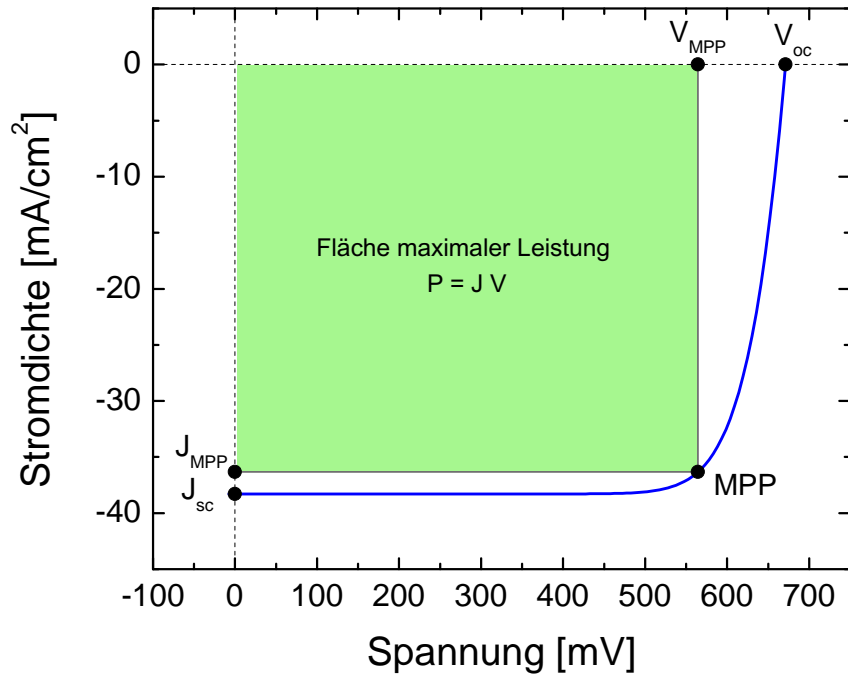


Abbildung 7: Darstellung einer IV-Kurve mit den charakteristischen Größen V_{oc} , J_{sc} , V_{MPP} und J_{MPP} . Die eingefärbte Fläche kennzeichnet den Bereich der maximal durch die Solarzelle produzierten Leistung.

Der Füllfaktor FF ist eine kombinierte Größe

$$FF = \frac{J_{MPP} V_{MPP}}{J_{sc} V_{oc}} \quad (27)$$

wobei der Strom und die Spannung am MPP die maximale Leistung nach $P = U \cdot J$ der Solarzelle kennzeichnet. Die Effizienz η der Solarzelle ist das Verhältnis der hervorgerufenen Leistung $P_{MPP} = V_{MPP} \cdot J_{MPP}$ zur eingestrahelten Leistung P_{Licht} :

$$\eta = \frac{P_{MPP}}{P_{\text{Licht}}} \quad (28)$$

Aus diesen vier Parametern können weitreichende Folgerungen zur Qualität einer Solarzelle abgeleitet werden, wie in den folgenden Kapiteln gezeigt wird.

2 Phosphor-Emitter aus PSG-Diffusionen

Ziel dieses Kapitels ist es ein Simulationsmodell aufzubauen, welches die PSG-Diffusion umfassend, im Hinblick auf ihr Potential für die Ausbildung von Emitterstrukturen in Solarzellen beschreibt. Im Gegensatz zu herkömmlichen Ansätzen, bei denen eine feste oder variable Oberflächenkonzentration an Dotanden im Silizium angenommen wird [12, 13], bezieht das hier vorgestellte Modell das gesamte PSG in die Simulation mit ein. Aus den gewonnenen Erkenntnissen über das PSG und die resultierenden Profile im Silizium werden anschließend Empfehlungen für verbesserte Prozessparameter gegeben.

2.1 Einleitung

Im Fall einer homogenen Verteilung aller Arten von Atomen in einem Festkörper wird keine Akkumulation einer bestimmten Atomsorte erwartet. Im Fall einer inhomogenen Verteilung hingegen geschieht durch atomare Bewegung eine Neuverteilung in Richtung einer homogenen. Die Bewegung der Atome findet hierbei für Temperaturen von $T > 0$ nach dem Prinzip der Brownschen Bewegung statt [14]. Diesen Prozess bezeichnet man als Diffusion.

In der mikroskopischen Diffusionstheorie der Festkörper sind für die Diffusion eindimensionale Punktdefekte verantwortlich [12]. Die für die Diffusion wichtigsten Defekte sind Fehlstellen und Zwischengitteratome. Abbildung 8 zeigt eine schematische Illustration der häufigsten Konstellationen dieser Punktdefekte. Eine Fehlstelle ist in einfachster Form ein leerer Gitterplatz innerhalb der atomaren Matrix (Abb. 8.a). Intrinsische Zwischengitteratome, d.h. Atome der eigentlichen Struktur, sind zusätzliche, symmetrisch in der atomaren Matrix angeordnete Atome (Abb. 8.b). Weiterhin gibt es Konfigurationen, in denen zwei Atome um einen Gitterplatz angeordnet sind (Abb. 8.c). Fremdatome, so genannte extrinsische Zwischengitteratome, wie beispielsweise Dotierstoffe, kommen ebenfalls in zwei möglichen Konfigurationen vor. Das Fremdatom kann zwischen den regulären Gitterplätzen als extrinsisches Zwischengitteratom (Abb. 8.d) positioniert oder auf einem regulären Gitterplatz (Abb. 8.e) angeordnet sein. Für die folgenden Betrachtungen zur Diffusion sind zwei mögliche Paarkorrelationen von Fremdatomen und Defekten von besonderer Bedeutung. Zum einen die Kombination aus einer Fehlstelle und einem Fremdatom (Abb. 8.f) und zum anderen die Kombination eines intrinsischen Atoms mit einem Fremdatom (Abb. 8.g).

Die angesprochenen Kombinationen bilden die entscheidende Grundlage für die Diffusion in einem Festkörper. Zum einen können ein Dotand und eine Leerstelle ihren Platz im atomaren Gitter tauschen. Unter Beteiligung von mehreren Leerstellen und Fremdatomen kommt es hierdurch zu einer aktiven Fortbewegung von Dotanden im regulären atomaren

Gitter. Zum anderen können Fremdatome durch Zwischengitteratome von ihren aktuellen Positionen durch Stöße verdrängt werden. Auch hierdurch kommt es zu einer aktiven Bewegung von Dotanden im Gitter [12]. Durch die Summe beider Prozesse lässt sich die Diffusion in Festkörpern beschreiben [13].

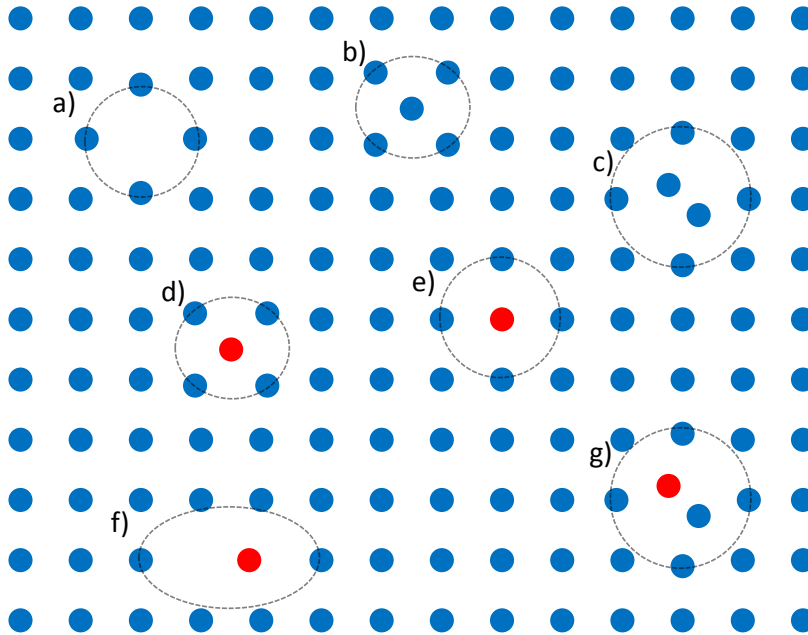


Abbildung 8: Schematische Darstellung von Punktdefekten, nachempfunden Ref. [12]. In blau sind die Atome der regulären atomaren Matrix dargestellt, rot kennzeichnet Fremdatome, wie beispielsweise Dotanden. (a) zeigt eine Fehlstelle in der regulären Matrix, (b) ein intrinsisches Zwischengitteratom, (c) eine Kombination zweier intrinsischer Zwischengitteratome, (d) ein extrinsisches Zwischengitteratom, (e) ein extrinsisches Atom auf einem regulären Gitterplatz, (f) die Kombination einer Fehlstelle und eines extrinsischen Atoms, (g) die Kombination eines intrinsischen und extrinsischen Zwischengitteratoms.

Mathematische Grundlage der Diffusion sind die Fickschen Gesetze. Das erste Ficksche Gesetz besagt, dass der Fluss oder Diffusionsstrom J einer betrachteten Teilchensorte proportional zum Konzentrationsgradienten entgegen der Diffusionsrichtung ist. In eindimensionaler Form lautet das Gesetz:

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (29)$$

D ist die im Allgemeinen temperatur-, konzentrations- und ladungabhängige-Diffusionskonstante. Das 2. Ficksche Gesetz bzw. die Diffusionsgleichung stellt eine Beziehung zwischen der

zeitlichen und örtlichen Verteilung einer Teilchensorte C dar. Es lautet:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (30)$$

Der Diffusionsprozess, welcher im Rahmen dieser Arbeit beschrieben werden soll, ist die Phosphordotierung von Silizium-Wafern. Der Dotierungsprozess geschieht in der experimentellen Praxis wie folgt. Silizium-Wafer werden in einem Diffusionsofen einer Atmosphäre aus POCl_3 und O_2 ausgesetzt, wobei zusätzlich Stickstoff als Trägergas für POCl_3 genutzt wird. Bei typischen Prozesstemperaturen von (800 - 900) °C scheidet sich hierdurch ein Phosphorsilicatglas (PSG) auf der Oberfläche der Silizium Wafer ab. Das PSG enthält eine hohe Konzentration von Phosphoratomen, die durch die oben beschriebenen Prozesse ins Silizium eindiffundieren. In p-typ-Silizium entsteht hierdurch ein Phosphor-Emitter an der Vorderseite. Der gesamte Prozess ist somit abhängig von vier Parametern. Den beiden Gasflüssen, POCl_3 und O_2 , welche die chemischen Bausteine für das PSG bilden und den Parametern Zeit t und Temperatur T , welche als Maß für die Ausbreitung des Phosphors im Silizium betrachtet werden können. Hierbei sei angemerkt, dass auch das Verhältnis der Gasflüsse Auswirkungen auf das resultierende Phosphorprofil im Silizium hat. Dies wird in späteren Untersuchungen explizit gezeigt.

Die Form des resultierenden Emitterprofils aus der PSG-Diffusion zeigt eine Besonderheit gegenüber anderen Diffusionstechniken. Sie zeigt eine so genannte Kink- und Tail-Struktur, d.h. ein Phosphor-Plateau gefolgt von einem starken Abfall und einem Übergang in einen gaussförmigen Abfall des Profils (vgl. Abb. 9 obere Kurve). Das Auftreten dieses Effekts ist stark abhängig von der Phosphorkonzentration an der Oberfläche des Siliziums. In Abbildung 9 ist ein Beispiel aus Daten von [15] gezeigt. Für Oberflächenkonzentrationen bis ca. $4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ entstehen Profile, welche durch einfache erfc- bzw. gauss-Funktionen beschrieben werden können. Der hauptsächliche Mechanismus der Diffusion ist hierbei die Diffusion über Interstitials [12], d.h. wie eingangs beschrieben, erfolgt die Diffusion über Stoßprozesse zwischen Phosphordotanden und Siliziumatomen. Hingegen bildet sich oberhalb dieser Konzentration ein Plateau-Bereich im Diffusionsprofil aus, gefolgt von einem Knick. In diesem Hochkonzentrationsgebiet geschieht die Diffusion durch Fehlstellen und Zwischengitteratome [15, 12, 13]. Das gesamte Diffusionsprofil ist, wie beschrieben, die Summe beider Prozesse.

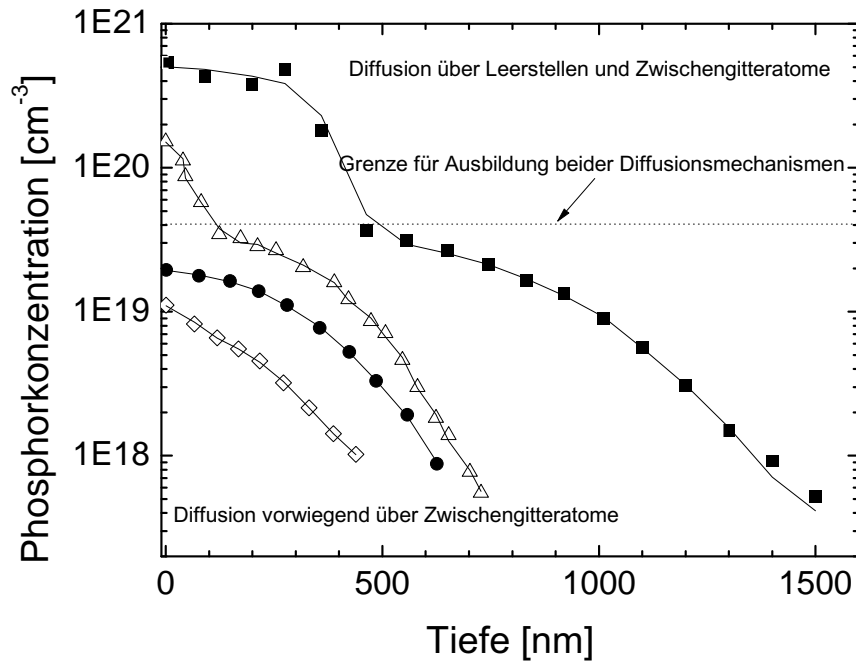


Abbildung 9: Phosphor-Diffusionsprofile im Silizium nach Diffusion bei 1000 °C für 60 min (aus [16]). Die Profile sind aus verschiedenen Dotierquellen mit unterschiedlicher Oberflächenkonzentrationen entstanden. Zu erkennen ist die Ausbildung eines Plateaus im Diffusionsprofil in Abhängigkeit von der Oberflächenkonzentration.

Ein weiterer Effekt im Zusammenhang mit der Diffusion aus einem PSG in Silizium ist die Ausbildung eines elektrisch nicht aktiven Profils. Die Löslichkeitsgrenze von Phosphor im Silizium bei einer Temperatur 840 °C liegt im Bereich von ca. $(3 - 5) \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ [12]. Vielfach [12, 17, 18] wurde durch Konzentrationsmessungen von Phosphor im Silizium nachgewiesen, dass diese Löslichkeitsgrenze durch Diffusion aus einem PSG weit überschritten wurde. Als Resultat bildet sich ein zusätzliches Profil innerhalb des Siliziums aus, welches in der Konzentration über dem des elektrisch aktiven Emitter-Profiles liegt. Ein Beispiel beider Profile, entstanden aus einer PSG-Diffusion bei 920 °C und einer Diffusionszeit von 7 min, ist in Abbildung 10 dargestellt. Zu sehen ist ebenfalls, dass sich die beiden Profile bei einer gewissen Konzentration wieder vereinen. Das Profil ist nach der Vereinigung immer noch elektrisch aktiv, wie durch ECV-Messungen gezeigt werden kann. Unklar ist gegenwärtig, ob innerhalb des elektrisch aktiven Profils noch Teile des nicht aktiven Profils vorhanden sind. Da das nicht aktive Profil Störstellen darstellt und somit zur erhöhten Rekombination in der Solarzelle führt, wäre eine genauere Untersuchung dieses Sachverhalts wünschenswert. Hingegen befindet sich der überwiegende Anteil des nicht aktiven Profils vor dem Punkt der Wiedervereinigung und fällt zumeist um Größenordnungen in der Konzentration bis zu dieser ab. Im Folgenden wird

daher der nicht aktive Teil nur bis zum Punkt der Wiedervereinigung in die Simulationen einbezogen.

Das Verhältnis von beiden Profilen ist stark abhängig von den gewählten Prozessparametern, insbesondere von der POCl_3 -Flussrate [19]. Der Mechanismus, der die Ausbildung des elektrisch nicht aktiven Profils beschreibt, ist nicht eindeutig geklärt. Einige Autoren beschreiben dies durch die Bildung von Silizium-Phosphor (SiP)-Präzipitaten [18, 17], andere schlagen die Ausbildung von Phosphor-Leerstellen-Clustern [20, 21], basierend auf der Ähnlichkeit zum Prozess von Arsen in Silizium [22,23], vor. Im Folgenden wird dieser Teil des Profils daher vereinfacht als inaktiver Phosphor beschrieben, was keinen Prozess favorisiert, sondern lediglich das Überschreiten einer Löslichkeitsgrenze signalisieren soll.

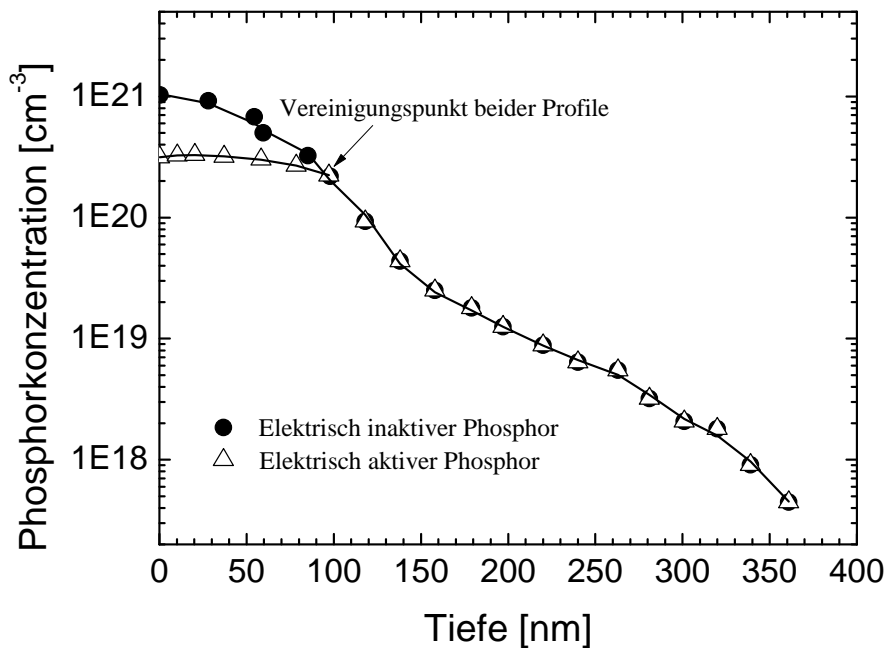


Abbildung 10: Elektrisch aktives und inaktives Phosphordiffusionsprofil (aus [16]). Die Profile stammen aus einer PSG-Diffusion bei 920 °C für 7 min.

2.2 Methoden und Modelle

Das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Modell zur numerischen Simulation von Phosphordiffusionen aus einem PSG sei nun vorgestellt. Das Modell setzt sich aus verschiedenen Komponenten zusammen. Erstens, dem Diffusionsstrom von Phosphoratomen im PSG in Richtung des Siliziums. Zweitens, dem Übergang von Phosphor durch eine Grenzschicht zwischen PSG und Silizium. Drittens, der Diffusion bzw. der Ausbildung des elek-

trisch aktiven Phosphorprofils (Emitter) und viertens, der Ausbildung eines inaktiven Profils im Silizium.

Innerhalb des PSGs wird hierfür die Diffusion über die Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial C_{PSG}}{\partial t} = D_{PSG} \cdot \frac{\partial^2 C_{PSG}}{\partial x^2} \quad (31)$$

beschrieben, wobei D_{PSG} die Diffusivität von Phosphor im PSG beschreibt. Diese Diffusivität ist von Cerofolini [25] nur in Abhängigkeit von der Temperatur, nicht jedoch in Abhängigkeit von der Phosphorkonzentration im PSG bestimmt worden. Ausgehend von Cerofolinis Ergebnissen wird daher in Kapitel 2.3.3 eine zusätzliche Abhängigkeit der Konzentration bestimmt.

Ausgehend von der Lösung der Diffusionsgleichung im PSG diffundiert Phosphor durch eine Grenzschicht ins Silizium. Der resultierende Teilchenfluss J durch die Grenzschicht zwischen PSG und Si wird durch eine Segregationsrandbedingung beschrieben. Der Fluss der Teilchen ist hierbei abhängig von den Phosphor-Konzentrationen im PSG C_{PSG} und im Silizium C_{Si} .

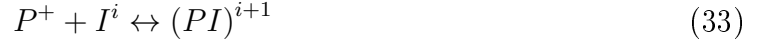
$$J = k_{seg} \left(C_{PSG} - \frac{C_{Si}}{r} \right) \quad (32)$$

Der Parameter $k_{seg} = D/L$ ist eine diffusionslimitierende Transferrate mit der Einheit einer Geschwindigkeit, wobei L der interatomare Abstand der Diffusion ist. Dieser ist gewöhnlich in der Größenordnung von einigen Angström. k_{seg} ist auf große Werte (10^{-8} cm/s) gesetzt, so dass ein Gleichgewicht der Phosphorkonzentration auf beiden Seiten der Grenzfläche schnell hergestellt ist. Physikalisch bedeutet dies, dass die Diffusion durch die Grenzschicht schnell verläuft und die Wahl von k_{seg} nur einen geringen Einfluss auf das Diffusionsprofil in Silizium hat [20]. Die Menge an Dotanden, die durch die Grenzschicht diffundiert, wird somit durch die Diffusivität D_{PSG} bestimmt. Der Parameter r ist der Segregationskoeffizient des Phosphors zwischen dem PSG und Silizium. Nach [26] wird $r = 10$ gesetzt. Als Randbedingung zwischen dem PSG und der äußeren Gasatmosphäre wird angenommen, dass keine Ausdiffusion aus dem PSG stattfindet.

Die Menge der Dotanden, die ins Silizium gelangt, wird anschließend an zwei verschiedene Modelle weiter gegeben. Eines, das den elektrisch aktiven Teil (Emitter) simuliert und ein anderes, das den elektrisch nicht aktiven Teil simuliert.

Die Ausbildung des elektrisch aktiven Profils im Silizium wird durch ein Paar-Diffusionsmodell nach Dunham [13, 24] beschrieben. Im Silizium diffundiert der Phosphor hierbei durch Paarbildung mit Zwischengitteratomen und Leerstellen, wie im Kapitel 2.1 beschrieben. Nachfolgend seien die grundlegenden Zusammenhänge des Modells von Dunham wiedergegeben.

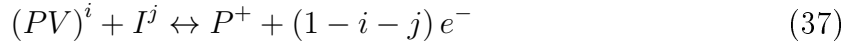
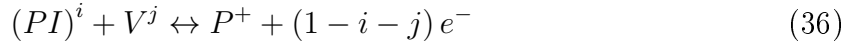
Die folgenden Paarbildungsreaktionen werden angenommen:



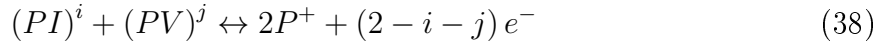
P^+ steht hierbei für ein ionisiertes Phosphoratom, I^i bzw. V^i für ein Zwischengitteratom bzw. eine Fehlstelle mit Ladungszustand i , wobei i die Werte $(-, 0, +, =)$ annehmen kann. PI bzw. PV stehen für die entsprechenden Paare mit Ladungszustand $i + 1$. Weiterhin werden im Modell Frenkelpaare gemäß



berücksichtigt. Die Reaktion eines Paares mit einem Defekt des anderen Typs wird beschrieben durch:



sowie die Rekombination zweier Paare unter Zurücklassung zweier ungepaarter Atome.



Die Berechnung der Paarbildung und Paarauflösung geschieht über Reaktionsgleichungen, wobei Reaktionsraten $R_{P/I}$ und $R_{P/V}$ für die Paarbildung und Reaktionsraten $R_{I/V}$, $R_{PI/V}$, $R_{PV/I}$ und $R_{PI/PV}$ für die Paarauflösung angenommen werden. Für die Parametrisierung der Raten sei auf [13] verwiesen.

Weiterhin werden Ströme J für die Zwischengitteratome J_I , Leerstellen J_V und für die Phosphor-Defekt-Paare J_{PI} , J_{PV} angenommen, welche ihrerseits von Diffusivitäten D_i abhängen.

Aus den Reaktionsgleichungen und den Flüssen ergeben sich die Kontinuitätsgleichungen:

$$\frac{\partial C_{P_+}}{\partial t} = -R_{P/I} - R_{P/V} + R_{P/I/V} + R_{P/V/I} + 2R_{P/I/PV} \quad (39)$$

$$\frac{\partial C_I}{\partial t} = -\nabla \cdot J_I - R_{P/I} - R_{I/V} - R_{P/V/I} \quad (40)$$

$$\frac{\partial C_V}{\partial t} = -\nabla \cdot J_V - R_{P/V} - R_{I/V} - R_{P/I/V} \quad (41)$$

$$\frac{\partial C_{PI}}{\partial t} = -\nabla \cdot J_{PI} + R_{P/I} - R_{P/I/V} - R_{P/I/PV} \quad (42)$$

$$\frac{\partial C_{PV}}{\partial t} = -\nabla \cdot J_{PV} + R_{P/V} - R_{P/V/I} - R_{P/I/PV} \quad (43)$$

Dieser Satz von Gleichungen wird gekoppelt gelöst zur Bestimmung des elektrisch aktiven Phosphor-Profiles.

Der Mechanismus zur Ausbildung des inaktiven Phosphorprofils wird kontrovers diskutiert (vgl. Kapitel 2.1). Bekannt ist lediglich, dass sich eine große Menge an Phosphor in einem elektrisch nicht aktiven Zustand akkumulieren kann und ebenfalls, vergleichbar dem elektrisch aktiven Profil, eine gewisse Tiefe im Si aufzeigt. Zur Beschreibung dieses Profils wird daher ein ähnlicher Ansatz wie im Fall des PSGs gemacht. Dem inaktiven Phosphor im Silizium wird eine Diffusivität $D_{P_{\text{inaktiv}}}$ zugeschrieben, mit der er diffundiert. Die Bestimmung von $D_{P_{\text{inaktiv}}}$ erfolgt anhand von experimentellen Ergebnissen im Kapitel 2.3.3. Die Ausbildung des Profils im Silizium wird dann durch Lösen der Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial C_{P_{\text{inaktiv}}}}{\partial t} = D_{P_{\text{inaktiv}}} \cdot \frac{\partial^2 C_{P_{\text{inaktiv}}}}{\partial x^2} \quad (44)$$

erreicht.

Eine Gesamtsimulation besteht nun aus der simultanen, numerischen Lösung der Differentialgleichungen (31), (39-43) und (44) im PSG und Silizium. Als Resultat ergeben sich Diffusionsprofile von Phosphor im PSG und im Silizium.

Neben den genannten Größen werden die Dicke des PSGs x_0 , sowie die Konzentration von Phosphor im PSG P_{konz} für die Simulationen als Startparameter benötigt. Für x_0 wird in [28, 32] ein wurzelförmiger Zusammenhang gemäß

$$x_0 = \sqrt{b_0 \cdot \exp(-c_0/k_B T)} \cdot t \quad (45)$$

vorgeschlagen, der die Schichtdicke in Abhängigkeit von einer Energie c_0 , der Zeit t , der Temperatur T und einem Parameter b_0 , der die Gasflüsse POCl_3 und O_2 einbezieht, beschreibt. Der Parameter b_0 wird in [28, 32] nicht allgemeingültig angegeben, weshalb eine Anpassung auf den hier untersuchten Prozessparameterraum in Kapiteln 2.3.1 erfolgt.

Die Phosphorkonzentration im PSG P_{konz} wird durch die Dosis von Phosphor im PSG und im Silizium sowie durch die Schichtdicke des PSGs in Kapitel 2.3.2 bestimmt. Hierbei ist die Dosis von Phosphor im PSG durch experimentelle Daten bestimmt. Die Dosis im Silizium hingegen wird durch eine weitere Wurzelfunktion wie in Gleichung (45) gegeben, jedoch mit unterschiedlichen Parametern für b_0 und c_0 im Vergleich zur Berechnung der Schichtdicke.

Letztlich sei eine wichtige Kenngröße zur Charakterisierung von Diffusionsprofilen genannt, der Schichtwiderstand R_{Sheet} . Er berechnet sich gemäß:

$$R_{\text{Sheet}} = \frac{1}{\int \mu(x) q N(x) dx} \quad (46)$$

wobei $\mu(x)$ die konzentrationsabhängige Mobilität nach Kapitel 1.3.2 und $N(x)$ die Dotierstoffkonzentration sind.

2.3 Ergebnisse

2.3.1 Modell für die PSG-Schichtdicke

Im Folgenden wird ein Modell zur Bestimmung der PSG-Schichtdicke x_0 aufgezeigt. Wie in Kapitel 2.2 beschrieben wird der Wert von x_0 als Startbedingung für die späteren Simulationen benötigt. Die Dicke einer PSG-Schicht liegt im Allgemeinen im Nanometer-Bereich. In den Referenzen [27,28,29,31] werden typische Werte von (10 - 200) nm berichtet. Ausgehend von Formel (45) in Kapitel 2.2 gilt für die Schichtdicke x_0 :

$$x_0 = \sqrt{B_0 \cdot \exp(-E_B/k_B T) \cdot t} \quad (47)$$

Die Zeit t und Temperatur T sind hierbei durch den Prozess vorgegeben. Der Parameter $E_B = 1.7$ eV wurde in [28] bestimmt. Letzter freier Parameter ist B_0 , der die Einflüsse der beteiligten Gasflüsse von POCl_3 und O_2 beschreibt. Bedauerlicherweise wird dieser in [28, 32] nicht allgemeingültig angegeben. Für den im Folgenden relevanten Bereich von Prozessgasen werden deshalb Daten aus [19,29,30] analysiert, um B_0 zu bestimmen. Hierbei wurde der Fluss von O_2 konstant auf einem Wert von 250 sccm gehalten und der Fluss von POCl_3 in einem Bereich von $\Phi_{\text{POCl}_3} = (200 - 1500)$ sccm variiert. In [29] ist gezeigt, dass der Fluss von O_2 nur einen geringen Einfluss auf die Schichtdicke hat, weshalb für B_0 lediglich der Einfluss des variierten POCl_3 -Flusses Φ_{POCl_3} untersucht wurde. In den Referenzen [19,29,30] sind die Schichtdicken x_0 sowie die beteiligten Prozessparameter bekannt. Durch Angleichen des freien Parameters B_0 in Formel (47) konnten die Schichtdicken x_0 wieder gegeben werden. Eine Regression von B_0 in Abhängigkeit von Φ_{POCl_3} über die untersuchten Daten ergibt:

$$B_0 = (1.03561 \times 10^7) \cdot \left(\sqrt{\Phi_{\text{POCl}_3}} \right)^{1.51449} \quad (48)$$

Somit ergibt sich für x_0 ein geschlossener Zusammenhang in Abhängigkeit von den Prozessparametern. Es sei angemerkt, dass Formel (47) die experimentellen Daten in dem untersuchten Bereich von Prozessparametern zufriedenstellend wiedergibt (vgl. unten), Abweichungen in Experimenten mit stark unterschiedlichen Prozessparametern jedoch wahrscheinlich sind.

Die Abbildungen 11 und 12 zeigen experimentelle Daten zur Schichtdicke aus [29,19,30]. Zusätzlich ist, für die jeweiligen Prozessparameter, die abgeleitete Formel (47) dargestellt. In den Abbildungen 11 und 12 ergibt sich eine insgesamt gute Übereinstimmung zwischen den Experimenten und der Formel (47), mit einer leichten Unterschätzung von x_0 bei hohen Belegungsauern. Für die folgenden Untersuchungen ist dies jedoch zu vernachlässigen, da Diffusionen nur bis maximal 60 min untersucht werden.

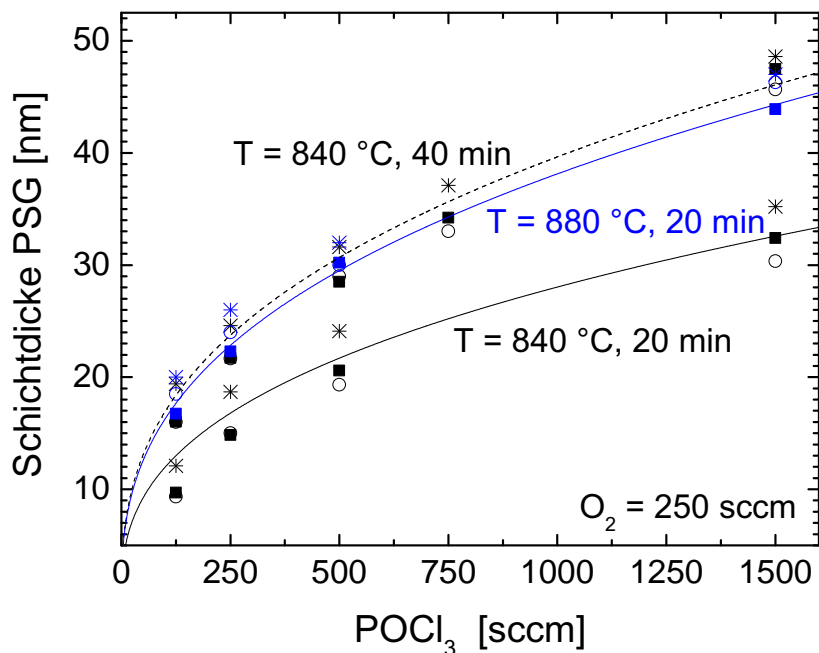


Abbildung 11: PSG-Schichtdicke in Abhängigkeit von der POCl_3 -Flussrate während der Belegung. Symbole kennzeichnen experimentelle Ergebnisse aus [19,30]. Die Linien kennzeichnen Ergebnisse des abgeleiteten Schichtdickenmodells nach Formel (47).

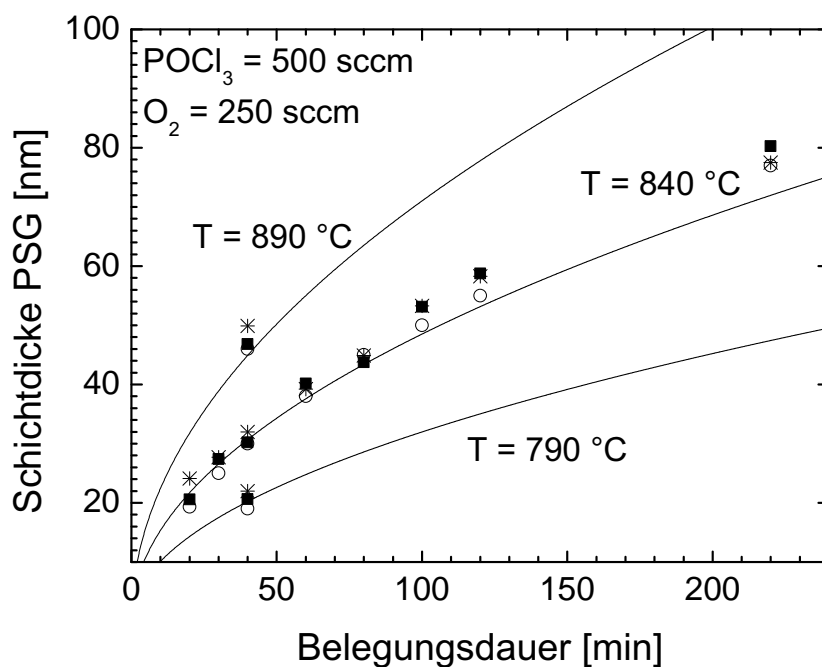


Abbildung 12: PSG-Schichtdicke in Abhängigkeit von der Belegungsdauer. Symbole kennzeichnen experimentelle Ergebnisse aus [30, 34]. Die Linien kennzeichnen Ergebnisse des abgeleiteten Schichtdickenmodells nach Formel (47).

2.3.2 Modell für die Phosphorkonzentration im PSG

Der nächste zu bestimmende Parameter für das Simulationsmodell ist die Phosphorkonzentration im PSG P_{Konz} . Diese wird nachfolgend über die Phosphor-Dosis im PSG Q_{PSG} , die Phosphor-Dosis im Silizium Q_{Si} und die Schichtdicke x_0 des PSG gemäß

$$P_{\text{Konz}} = \frac{Q_{\text{PSG}} + Q_{\text{Si}}}{x_0} \quad (49)$$

bestimmt.

In [19, 30] wurde die Dosis Q_{PSG} im PSG durch ICP-OES-Messungen bestimmt. Experimentelle Ergebnisse liegen für zwei verschiedenen Temperaturen (840 °C und 880 °C) und POCl_3 -Flussraten von $\Phi_{\text{POCl}_3} = (200 - 1500)$ sccm bei konstanter Zeit und konstantem Fluss von O_2 vor. Eine Regression der Dosis Q_{PSG} in Abhängigkeit von Φ_{POCl_3} liefert:

$$Q_{\text{PSG}}(840^\circ\text{C}) = (3.59012 \times 10^{14}) \cdot \left(\sqrt{\Phi_{\text{POCl}_3}}\right)^{1.2802} \quad (50)$$

$$Q_{\text{PSG}}(880^\circ\text{C}) = (5.67151 \times 10^{14}) \cdot \left(\sqrt{\Phi_{\text{POCl}_3}}\right)^{1.2239} \quad (51)$$

Die Dosis Q_{PSG} ist hierbei lediglich die Dosis, welche nach der Entstehung des PSGs auf dem Silizium im PSG verblieben ist. Ein gewisser Teil der Dosis, Q_{Si} , ist während der Belegung bereits ins Silizium diffundiert. Ausgehend von Formel (45) in Kapitel 2.2 wird dieser Teil nun bestimmt. Es gilt:

$$Q_{\text{Si}} = \sqrt{K_0 \cdot \exp(-E_K/k_B T)} \cdot t \quad (52)$$

wobei der Parameter $E_K = 2.2$ eV in [28] bestimmt wurde. In [19] wurden SIMS-Profile in Silizium für verschiedene POCl_3 -Flussraten bei $T = 840$ °C und $t = 44$ min gemessen. Da SIMS die totale Konzentration von Phosphor angibt, kann durch Integration dieser Profile die Dosis Q_{Si} im Silizium bestimmt werden. Durch Regression von K_0 in Formel (52) in Abhängigkeit von Φ_{POCl_3} ergibt sich der Parameter K_0 zu:

$$K_0 = (1.2468 \times 10^{33}) \cdot \left(\sqrt{\Phi_{\text{POCl}_3}}\right)^{4.5068} \quad (53)$$

Wiederum sei angemerkt, dass zur allgemeingültigen Bestimmung der Formeln, experimentelle Daten für alle Prozessparameter analysiert werden müssten. Die hier gezeigten Zusammenhänge sind jedoch nur im untersuchten Bereich gültig.

Abbildung 13 zeigt experimentelle Daten für die Dosis Q_{PSG} nach [19] für zwei verschiedene Temperaturen von 840 °C und 880 °C. Weiterhin die berechneten Dosen Q_{PSG} nach den Formeln (50) und (51), die Dosen im Silizium Q_{Si} nach Formel (52) sowie die je-

weilige Summe von $Q_{\text{PSG}} + Q_{\text{Si}}$. Die experimentellen und berechneten Daten stimmen in Abhängigkeit von der POCl_3 -Flussrate gut überein. Anhand des großen Unterschiedes zwischen den Verläufen der Dosis im PSG und im Silizium zeigt sich weiterhin, dass nur ein sehr geringer Teil der Dosis während der Belegung aus dem PSG diffundiert und der überwiegende Teil in diesem verbleibt.

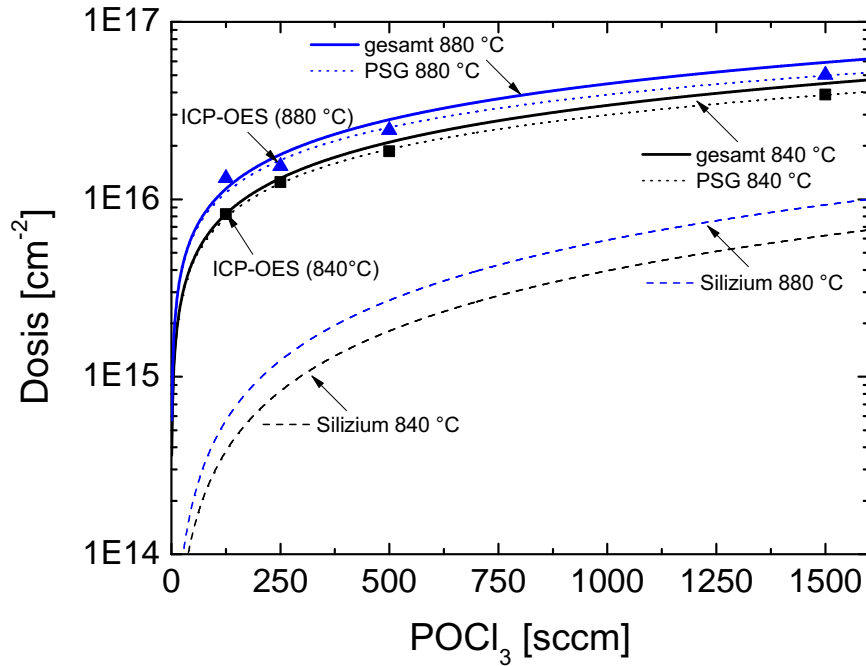


Abbildung 13: Auftragung verschiedener Dosen über POCl_3 -Konzentrationen. Symbole kennzeichnen ICP-OES-Messungen aus [19], gestrichelte Linien sind berechnete Dosen im Silizium für 840 °C und 880 °C nach Formel 52, gepunktete Linien sind Dosen im PSG für 840 °C und 880 °C nach Formeln (50) und (51), durchgezogene Linien sind die Summe aus beiden.

Zusammen mit der Schichtdicke x_0 aus Abschnitt 2.3.1 lässt sich nun die Konzentration von Phosphoratomen im PSG nach Formel (49) berechnen. In Abbildung 14 sind die Ergebnisse für zwei verschiedenen Temperaturen gezeigt. Die gepunkteten Linien zeigen die Konzentration, wenn nur die Dosis Q_{PSG} in Formel (49) berücksichtigt wird. Im Ergebnis ist der Unterschied beider Berechnungen nur gering. Weiterhin zeigt sich, dass die Temperatur einen sehr geringen Einfluss auf die Phosphor-Konzentration hat. Die experimentellen Punkte wurden anhand der Dosis Q_{PSG} bestimmt und stimmen für höhere POCl_3 -Flüsse gut mit den berechneten Werten nach Formel (49) überein. Der Anstieg der experimentellen Daten hin zu sehr niedrigen POCl_3 -Flüssen ist im Moment unklar. Nach [28, 32] sind sowohl die Schichtdicke als auch die Dosis wurzelförmige Funktionen, weshalb ein Abfall gegen Null nach Formel (49) zu erwarten ist. Vermutlich ist die Messung der Schichtdicke im Bereich sehr niedriger POCl_3 -Flüsse unzureichend und verursacht in

der Folge den Anstieg der experimentellen Daten.

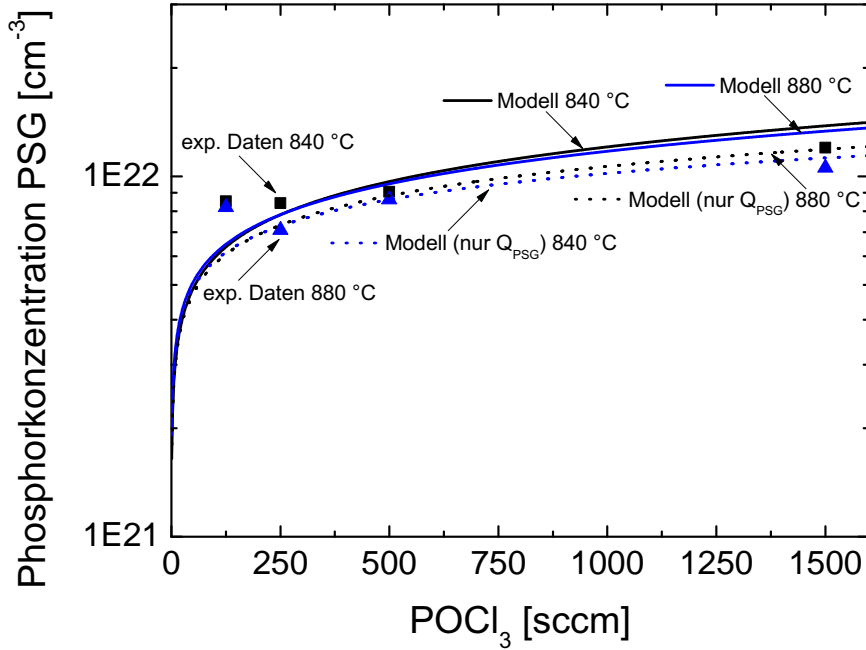


Abbildung 14: Auftragung der Phosphorkonzentration im PSG über der POCl_3 -Konzentration. Symbole kennzeichnen berechnete Werte aus experimentellen Daten nach[19], gepunktete Linien sind Konzentrationen, die nur die Dosis im PSG mit einbeziehen; durchgezogene Linien beziehen die Dosis im PSG und den Teil, der im Silizium ausdiffundiert ist, mit ein.

Letztlich ergibt sich eine Regression der Phosphorkonzentration in Abhängigkeit von der POCl_3 -Flussrate Φ_{POCl_3} im PSG zu:

$$P_{\text{PSG}} = (1.38675 \times 10^{21}) \cdot \left(\sqrt{\Phi_{\text{POCl}_3}} \right)^{0.62708} \quad (54)$$

Die Formel ist nur abhängig vom beteiligten POCl_3 -Fluss. Eine Zeitabhängigkeit der Konzentration wird ausgeschlossen, solange ein homogenes Wachstum der PSG-Schicht gewährleistet ist. Die Temperaturabhängigkeit im untersuchten Bereich wird ebenfalls vernachlässigt, da die Modellergebnisse für 840 °C und 880 °C nahezu gleich sind (vgl. Abb. 14).

2.3.3 Kalibrierung der Diffusionskoeffizienten

Die Diffusionskoeffizienten der verschiedenen Modelle aus Abschnitt 2.2 werden nun kalibriert. Da nur begrenzte experimentelle Daten zur Verfügung stehen, bleiben die Temperatur und der genutzte Fluss von Sauerstoff hierbei auf 840 °C, bzw. 250 sccm eingestellt.

Variabel sind die Diffusionszeit und der POCl_3 Fluss während der Diffusion. Es wird später gezeigt, dass diese beiden Parameter bereits ausreichend sind, um das PSG und die entstehenden Profile weitgehend zu charakterisieren.

Innerhalb des Siliziums werden die Diffusivitäten für den elektrisch aktiven Teil des Profils und die Diffusivität $D_{P_{\text{inaktiv}}}$ für den inaktiven Phosphor benötigt. Im Allgemeinen müssen die Diffusivitäten innerhalb der Simulationsmodelle hierfür anhand von experimentellen Daten kalibriert werden. Für den elektrisch aktiven Teil sind hierfür Daten aus [19,34] genutzt worden. Zur Beschreibung wurden insgesamt vier Diffusivitäten benötigt. Die Diffusivität D_{PIM} der Phosphor-Interstitial-Paare im einfach negativ geladenen Zustand, die Diffusivität D_{PI0} der Phosphor-Interstitial-Paare im neutral geladenen Zustand, die Diffusivität D_{PV0} der Phosphor-Vacancy-Paare im neutral geladenen Zustand und die Diffusivität D_{PVDM} der Phosphor-Vacancy-Paare im doppelt negativ geladenen Zustand. Diese Diffusivitäten wurden ausgehend von den in Ref. [13] vorgeschlagenen Parametern solange systematisch variiert, bis die experimentellen Daten aus [19,34] zufriedenstellend wieder gegeben werden konnten. Die resultierenden Diffusivitäten sind in Tabelle 1 zusammen gefasst.

Im Falle der Diffusivität $D_{P_{\text{inaktiv}}}$ wurden vier SIMS Profile aus [19] zur Kalibrierung verwendet, wobei folgendermaßen vorgegangen wurde. Für jedes SIMS-Profil wurde eine individuelle Diffusivität der elektrisch nicht aktiven Phosphorkonzentration $D_{P_{\text{inaktiv},i}}$ im Silizium angenommen. In erster Näherung gilt für die örtliche- und zeitliche Ausbreitung des Profils:

$$C(x, t) = C_{s,i} \cdot \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{(D_{\text{inaktiv},i} \cdot t)}} \right) \quad (55)$$

wobei $C_{s,i}$ die jeweilige Oberflächenkonzentration ist, welche durch die jeweilige Messung vorgegeben ist. Die Diffusionszeit t der Experimente betrug 44 min [19]. Somit verbleibt als letzter freier Parameter in Gleichung (55) die Diffusivität $D_{P_{\text{inaktiv},i}}$. Die SIMS-Profile wurden aus Diffusionen mit verschiedenen POCl_3 -Flüssen aufgenommen. Wie in Kapitel 2.3.2 gezeigt, ergibt sich hieraus eine leicht unterschiedliche Phosphorkonzentration im PSG. Eine erhöhte Konzentration im PSG führt bei sonst gleichen Prozessparametern zu einem stärkeren Konzentrationsgradienten in Richtung des Siliziums. Dies spiegelt sich in der erhöhten Oberflächenkonzentration und dem tiefer eindiffundierten Profil im Silizium wieder (vgl. Abb. 19). Um die Abhängigkeit der Diffusivität des inaktiven Phosphors im Silizium zu berücksichtigen, wurde die Diffusivität in Abhängigkeit vom Fluss Φ_{POCl_3} bestimmt. Eine Anpassung der Daten ergibt:

$$D_{P_{\text{inaktiv}}} = (2.88649 \times 10^{-15}) - (2.45495 \times 10^{-14}) \cdot e^{(-\Phi_{\text{POCl}_3}/91.22761)} \quad (56)$$

Letzter freier Parameter im Modell ist somit die Diffusivität im PSG D_{PSG} . Diese Diffusivität steuert, wie eingangs beschrieben, die Menge an Dotanden, die an beide Modelle im Silizium übergeben wird. Jedes Modell braucht aus diesem Gesamtstrom an Teilchen eine gewisse Menge, um das entsprechende Profil auszubilden. Der physikalische Mechanismus, der bestimmt, ob ein Phosphoratom im elektrisch aktiven Teil oder im inaktiven Teil des Profils im Silizium eingebaut wird, ist nicht vollständig verstanden. Deshalb wird ein Ansatz gewählt, in dem die Diffusivität D_{PSG} aufgeteilt wird:

$$D_{\text{PSG}} = D_1 + D_2 \quad (57)$$

wobei D_1 mit dem Paardiffusionsmodell und D_2 mit dem Modell für den inaktiven Phosphor gekoppelt werden. Die Addition beider Diffusivitäten ergibt letztlich wieder die Gesamtdiffusivität D_{PSG} .

Als Startwert wird den Diffusivitäten D_1 und D_2 der Wert nach Cerofolini [25] für 840 °C zugeschrieben. Durch Multiplikation der Diffusivität mit einem Korrekturfaktor f wird die individuelle Diffusivität danach solange korrigiert, bis die experimentellen Profile aus [19, 34] zusammen mit den vorher beschriebenen Modellen zufriedenstellend wieder gegeben werden können. Ein Fit von D_1 und D_2 in Abhängigkeit vom POCl_3 -Fluss Φ_{POCl_3} ergibt:

$$D_1 = (6.32993 \times 10^{-18}) - (1.17987 \times 10^{-17}) \cdot e^{(-\Phi_{\text{POCl}_3}/199.68063)} \quad (58)$$

$$D_2 = (-9.113 \times 10^{-18}) + (5.52373 \times 10^{-18}) \cdot e^{(-\Phi_{\text{POCl}_3}/-274.6171)} \quad (59)$$

Abbildung 15 zeigt die resultierenden Verläufe der beiden Diffusivitäten in Abhängigkeit vom POCl_3 -Fluss Φ_{POCl_3} . Die Einhüllende der Kurven, d.h. die Addition von D_1 und D_2 , ist D_{PSG} . Die Punkte repräsentieren die angeglichenen Diffusivitäten aus den experimentellen Daten nach [19, 34].

Insgesamt stehen nun Modelle für die Schichtdicke, die Dosis im PSG und im Silizium, die Konzentration der Phosphoratom im PSG sowie für die Diffusivitäten von Phosphor im PSG und im Silizium zur Verfügung. Tabelle 1 fasst alle Parameter nochmal zusammen. Aus diesen Modellen können nun Emitter und Verläufe aus inaktivem Phosphor in Abhängigkeit vom POCl_3 -Fluss und der Zeit t simuliert werden.

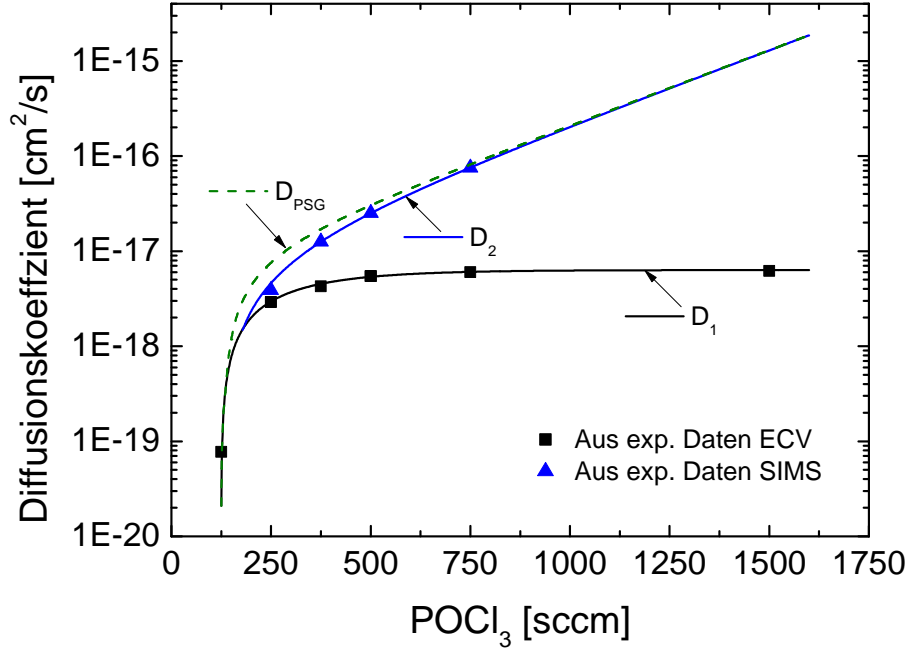


Abbildung 15: Verläufe der Diffusionskoeffizienten im PSG für verschiedene POCl_3 -Flüsse. D_1 ist die Diffusivität für das elektrisch aktive Profil, D_2 für den inaktiven Teil des Phosphors, D_{PSG} ist die gesamte Diffusivität im PSG. Punkte repräsentieren Daten, die aus Experimenten nach [19] gewonnen wurden.

| Parameter | Wert/Gleichung | Einheit | Bemerkung |
|--------------------|------------------------|----------------------------|-------------------------------------|
| Startparameter PSG | | | |
| x_0 | (47) | [nm] | |
| Q_{PSG} | (50, 51) | [cm^{-2}] | |
| Q_{Si} | (52) | [cm^{-2}] | |
| P_{PSG} | (54) | [cm^{-3}] | |
| Diffusivitäten | | | |
| D_{PIM} | 8.49×10^{-17} | [cm^2/s] | |
| D_{PI0} | 1.17×10^{-16} | [cm^2/s] | |
| D_{PV0} | 6.0×10^{-18} | [cm^2/s] | |
| D_{PVDM} | 1.25×10^{-20} | [cm^2/s] | |
| D_{Prec} | (56) | [cm^2/s] | abhängig von Φ_{POCl_3} |
| D_{PSG} | (58+59) | [cm^2/s] | abhängig von Φ_{POCl_3} |

Tabelle 1: Übersicht der Startparameter für das Simulationsmodell und der bestimmten Diffusivitäten.

2.3.4 Test des Simulationsmodells

Das Simulationsmodell wird nun genutzt um experimentelle Daten nach [19, 34] wieder zu geben. Hierbei werden als Startparameter der Simulation die gleichen Prozessparameter wie in den Experimenten genutzt.

Abbildung 16 zeigt elektrisch aktive Phosphorprofile, gemessen mit ECV und simuliert mit dem entwickelten Modell. Die Profile sind entstanden bei einer Diffusionszeit von 20 min, bei 840 °C und verschiedenen POCl_3 -Flussraten. Insgesamt ergibt sich eine gute Übereinstimmung, bis auf eine leichte Unterschätzung des Modells im Tail-Bereich bei sehr niedrigen Flussraten (vgl. Abb. bei 125 sccm).

Abbildung 17 zeigt gemessene ECV Signale und simulierte Verläufe für Diffusionszeiten von 44 min, bei 840 °C und verschiedene POCl_3 -Flüssen. Wiederum ergibt sich eine gute Übereinstimmung. Die Abbildung 18 zeigt experimentelle Profile, diffundiert bei konstantem POCl_3 -Fluss von 500 sccm, bei $T = 840$ °C und verschiedenen Zeiten. Auch hierbei ergibt sich eine zufriedenstellende Übereinstimmung.

Die Abbildung 19 zeigt SIMS-Profile, gemessen nach einer Diffusion bei 840 °C, für 44 min und verschiedenen POCl_3 -Flüssen. Zusätzlich sind die Ergebnisse des Modells für den inaktiven Phosphor eingezeichnet. Die Kurven des Modells fallen steil ab, während die Profile der SIMS-Messungen weiter ins Silizium hineinragen. Wie in Kapitel 2.1 beschrieben, vereinigen sich das elektrisch aktive und nicht aktive Profil im Silizium und laufen gemeinsam weiter. Durch ECV-Messungen ist bekannt, dass das Profil nach der Vereinigung immer noch elektrisch aktiv ist, wohingegen die Konzentration des inaktiven Profils unklar ist. Da der größte Teil des inaktiven Profils sich jedoch vor der Vereinigung befindet, wird der inaktive Teil im Folgenden nur bis zu dem Punkt der Wiedervereinigung betrachtet. Die Abbildung 20 verdeutlicht dies. Dargestellt sind experimentelle Messungen und die simulierten Profile. Die Abbildung 21 zeigt einige Beispiele von simulierten Profilen für verschiedene POCl_3 -Flussraten.

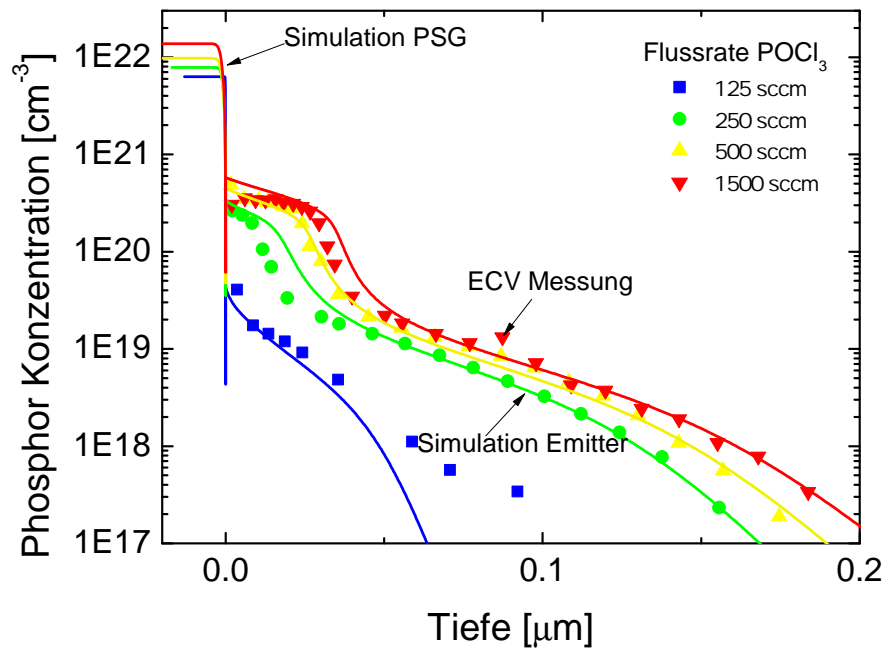


Abbildung 16: (Symbole): ECV-Messungen von Phosphor-Emittern diffundiert bei unterschiedlichen POCl_3 -Flussraten, $T = 840\text{ }^\circ\text{C}$, $t = 20\text{ min}$ und $\text{O}_2 = 250\text{ sccm}$ [34]. (Linien): Simulierte Verläufe von Phosphor in PSG und Silizium mit dem beschriebenen Simulationsmodell.

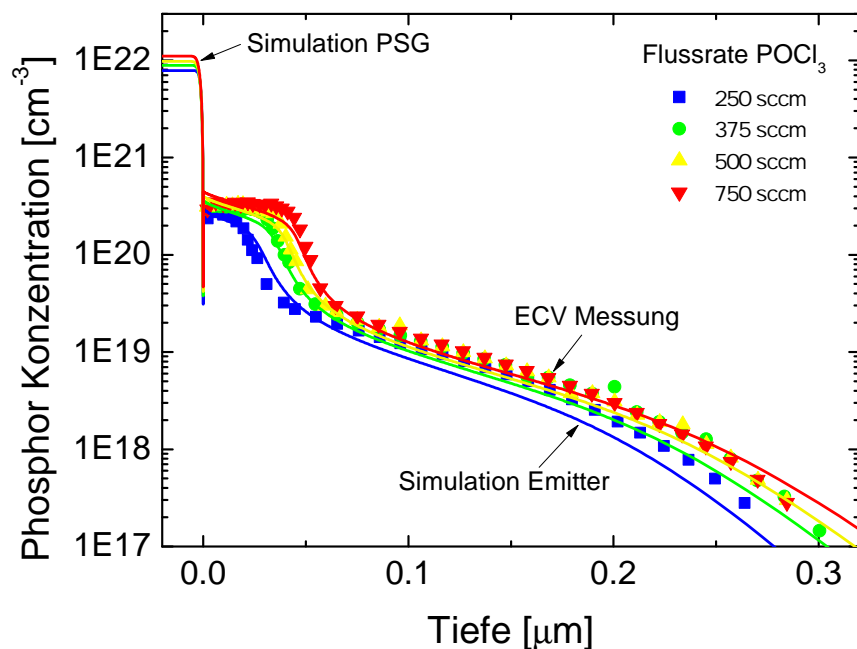


Abbildung 17: (Symbole): ECV-Messungen von Phosphor-Emittern diffundiert bei unterschiedlichen POCl_3 -Flussraten, $T = 840\text{ }^\circ\text{C}$, $t = 44\text{ min}$ und $\text{O}_2 = 250\text{ sccm}$ [19]. (Linien): Simulierte Verläufe von Phosphor in PSG und Silizium mit dem beschriebenen Simulationsmodell.

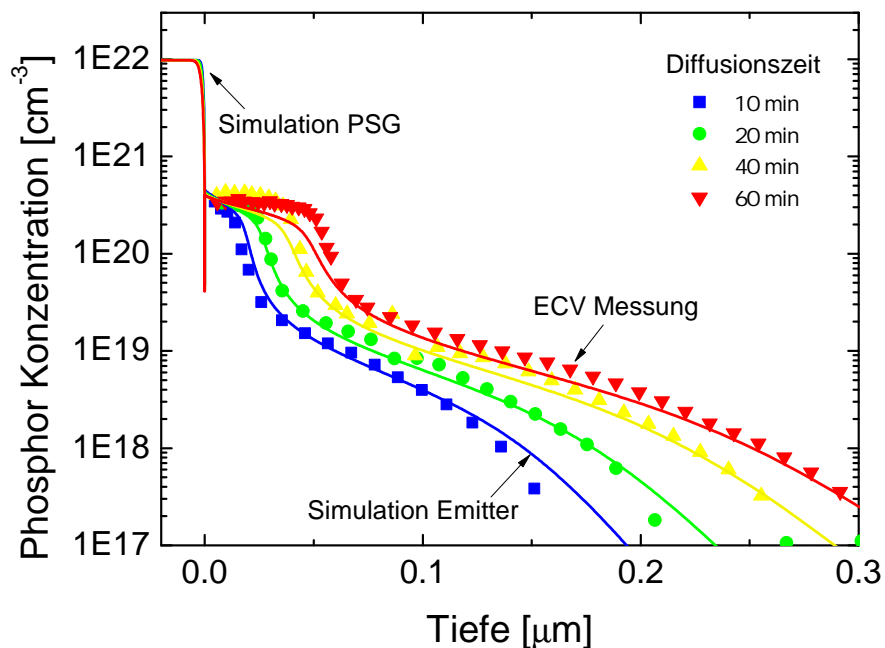


Abbildung 18: (Symbole): ECV-Messungen von Phosphor-Emittern diffundiert bei unterschiedlichen Diffusionszeiten, $\text{POCl}_3 = 500 \text{ sccm}$, $T = 840 \text{ }^\circ\text{C}$, und $\text{O}_2 = 250 \text{ sccm}$ [34]. (Linien): Simulierte Verläufe von Phosphor in PSG und Silizium mit dem beschriebenen Simulationsmodell.

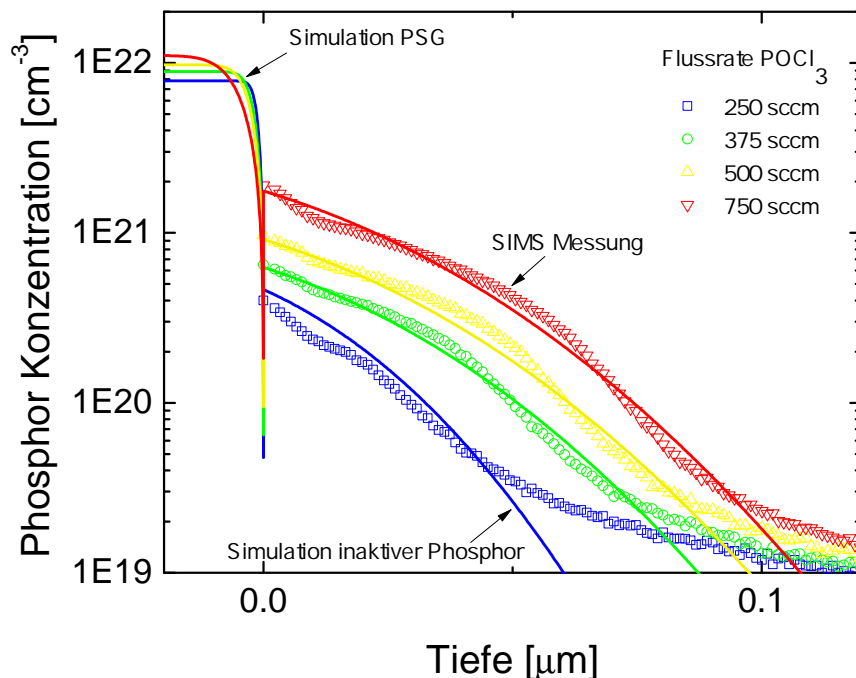


Abbildung 19: (Symbole): SIMS-Messungen der gesamten Phosphor-Konzentration im Silizium nach Diffusion bei unterschiedlichen POCl_3 -Flussraten, $T = 840 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 20 \text{ min}$ und $\text{O}_2 = 250 \text{ sccm}$ [19]. (Linien): Simulierte Verläufe von Phosphor in PSG und Silizium mit dem beschriebenen Simulationsmodell.

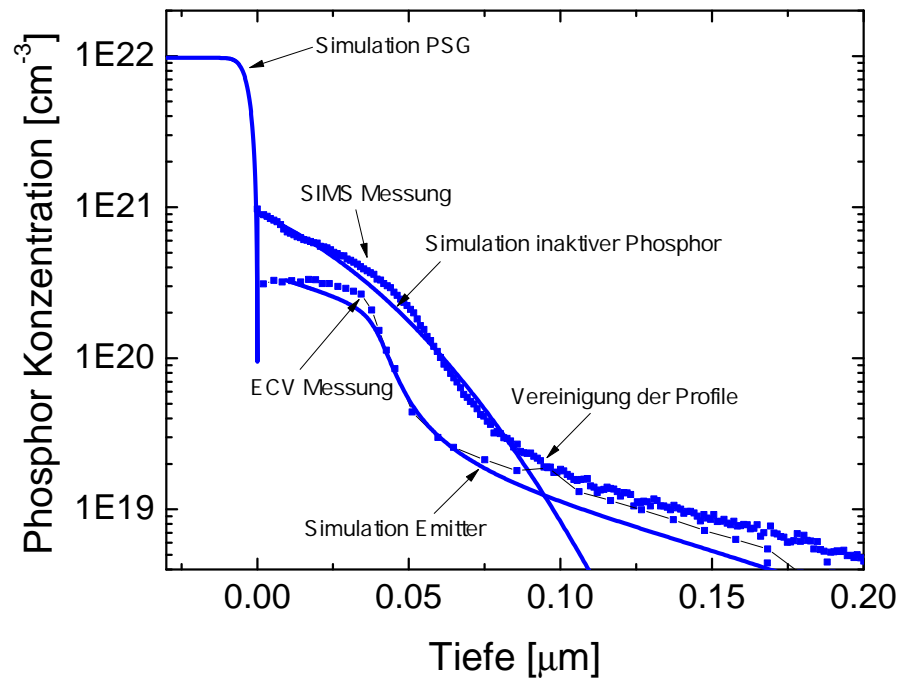


Abbildung 20: (Symbole): SIMS- und ECV-Messungen im Silizium nach Diffusion bei $\text{POCl}_3 = 500 \text{ sccm}$, $T = 840 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 20 \text{ min}$ und $\text{O}_2 = 250 \text{ sccm}$ [19]. (Linien): Simulierte Verläufe beider Profile von Phosphor in PSG und Silizium mit dem beschriebenen Simulationsmodell. (Punkte): Experimentelle Daten nach [34].

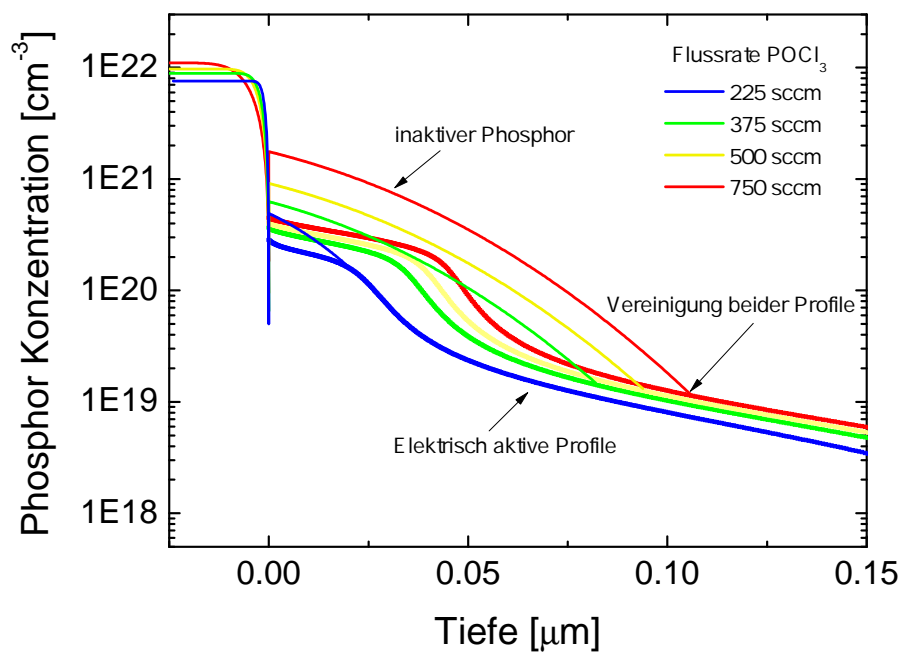


Abbildung 21: Simulierte Emitter und inaktive Phosphor-Profile bei verschiedenen POCl_3 -Flussraten. Eingezeichnet ist ebenfalls der Vereinigungspunkt beider Profile.

2.3.5 Charakterisierung von Emittern

Mit dem hergeleiteten Modell ist es nun möglich, eine Vielzahl von elektrisch aktiven und inaktiven Profilen unter verschiedenen Prozessbedingungen vorauszusagen. Als variable Parameter in den Simulationen werden der POCl_3 -Fluss und die Zeit genutzt. Die Temperatur bleibt für alle Simulationen konstant bei $840\text{ }^\circ\text{C}$, der Fluss von Sauerstoff bei 250 sccm .

In Abbildung 21 wurden bereits einige Beispiele von simulierten Emittern und zugehörigen inaktiven Profilen für verschiedene POCl_3 -Flüsse gezeigt. In einer weiteren Simulationsstudie wurden systematisch Zeiten und POCl_3 -Flüsse im Bereich von 10 min bis 60 min und von $\Phi_{\text{POCl}_3} = (200 - 1500)\text{ sccm}$ variiert. Als Parameter der Vergleichbarkeit der verschiedenen Profile wurde die Dosis bestimmt, d.h. die Integration beider resultierender Profile im Silizium. Die Ergebnisse sind in Abbildung 22 gezeigt. Gut zu erkennen ist der Anstieg der Dosis mit ansteigendem POCl_3 Fluss für alle Profile. Erklärt werden kann dies folgendermaßen: Ein erhöhter POCl_3 -Fluss führt zu einer erhöhten Konzentration von Phosphor im PSG (vgl. Abb. 14), eine erhöhte Konzentration führt zu einem erhöhten Konzentrationsunterschied von Phosphor im PSG und im Silizium, woraus ein stärkerer Konzentrationsgradient vom PSG in Richtung des Siliziums resultiert. Als Folge diffundiert in gleicher Zeit und bei gleicher Temperatur mehr Phosphor ins Silizium und die Dosis erhöht sich. Weiterhin erhöht sich die Dosis mit steigender Zeit, was am Unterschied der verschiedenen Kurvenverläufe abgelesen werden kann. Hervorzuheben ist, dass die Dosis des inaktiven Teils mit höherem POCl_3 -Fluss stärker ansteigt als die Dosis des elektrisch aktiven Profils. Da der inaktive Teil Verunreinigungen im Silizium darstellt und somit zur Erhöhung der Rekombination beiträgt, kann hieraus bereits gefolgert werden, dass ein zu hoher POCl_3 -Fluss tendenziell negativ für die Effizienz einer Solarzelle ist.

Aus den simulierten Profilen wurde, neben der Dosis, der Emitter-Schichtwiderstand R_{Sheet} bestimmt. Hierfür wurde die zuvor bestimmte Dosis und das Mobilitätsmodell aus Abschnitt 1.3 zusammen mit der Formel (46) genutzt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 23 gezeigt. Wie anhand der ansteigenden Dosis zu erwarten ist, fallen die Profile des Schichtwiderstandes mit steigendem POCl_3 -Fluss ab. Dies einfach aus dem Grund, da die Konzentration $N(x)$ im Nenner der Berechnung von R_{Sheet} steht, d.h. je höher die Dosis, desto geringer R_{Sheet} . Selbiger Effekt lässt sich für ansteigende Diffusionszeiten beobachten.

Eine Besonderheit lässt sich in Abbildung 23 ablesen. Für unterschiedliche Zeiten und unterschiedliche POCl_3 -Flüsse entstehen gleiche Werte für R_{Sheet} . Eingezeichnet sind zwei Linien mit konstantem R_{Sheet} , bei $85\text{ } \Omega/\text{sq}$ und $110\text{ } \Omega/\text{sq}$. Da die inaktiven Phosphordichten für diese Emitter sehr unterschiedlich ausfallen, sei angemerkt, dass R_{Sheet} kein geeigneter Parameter ist, um einen PSG produzierten Emitter im Hinblick auf seine Qua-

lität für eine Solarzelle zu charakterisieren.

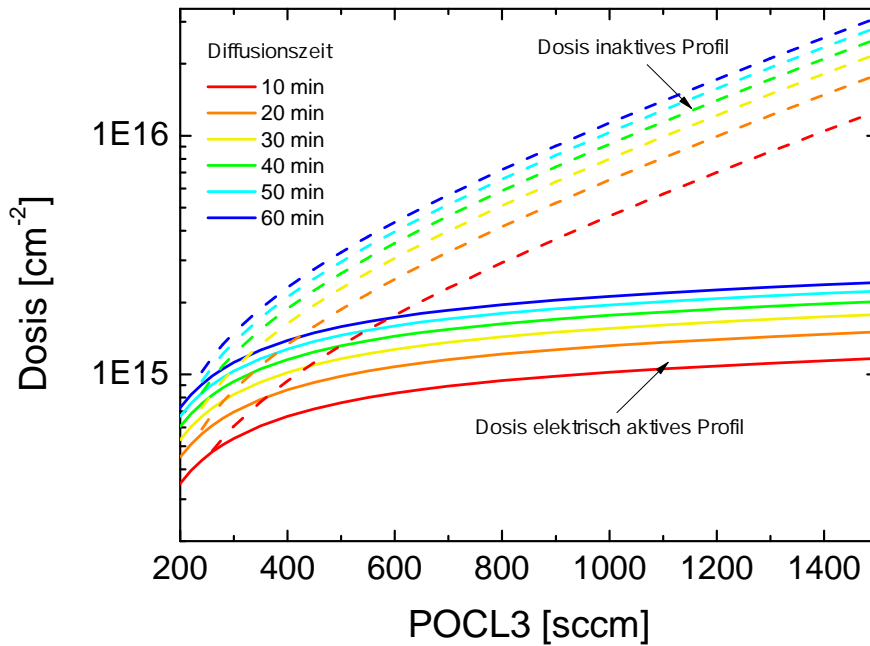


Abbildung 22: Dosis von simulierten inaktiven und elektrisch aktiven Profilen im Silizium. Die Profile wurden mit dem abgeleiteten Simulationsmodell erstellt. Variiert wurden in den Simulationen die Zeit in Schritten von 10 min und die POCl_3 -Flussrate.

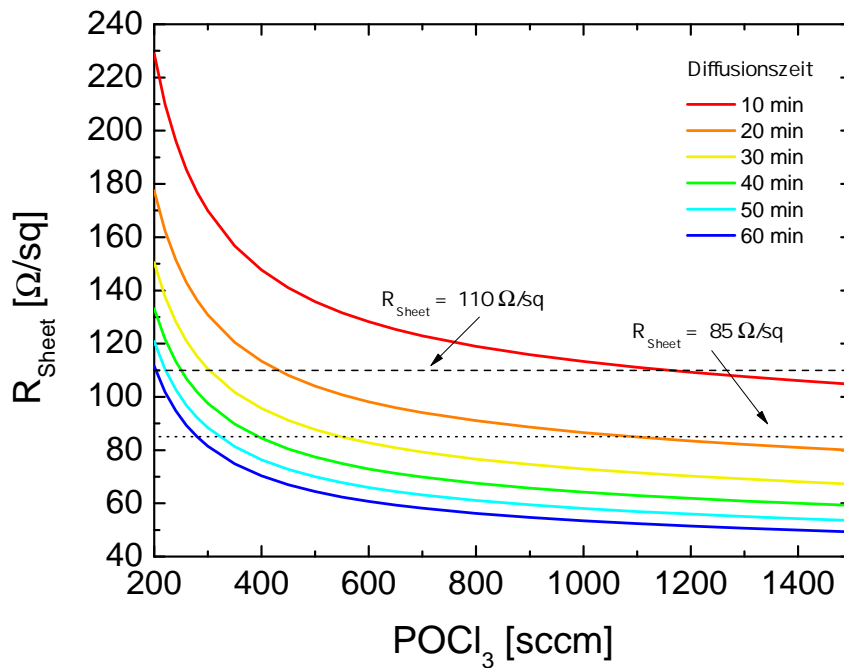


Abbildung 23: Emitter-Schichtwiderstand R_{Sheet} über POCl_3 -Flussrate für Emitter bei verschiedenen Diffusionszeiten. Die durchgezogenen Linien repräsentieren konstante Schichtwiderstände bei $85 \text{ } \Omega/\text{sq}$ und $110 \text{ } \Omega/\text{sq}$.

2.3.6 Vorüberlegungen zur Qualität eines Emitters

Aus den zuvor simulierten Profilen soll nun ein Satz von Prozessparametern bestimmt werden, der die höchstmögliche Effizienz in einer Solarzelle bewirkt. Hierzu seien einige Anmerkungen zur Erwartung an einen Emitter gegeben.

Das Basismaterial der betrachteten Solarzellen ist mit Bor dotiert, d.h. p-Typ-Material. Durch einbringen eines Phosphorprofils (Emitter) wird ein n-Typ Bereich geschaffen und ein p-n-Übergang entsteht. Im n-Typ-Bereich ist eine hohe Dichte von Elektronen und eine geringe Dichte von Löchern zu erwarten. Aufgrund der erhöhten Konzentration von Elektronen im Bereich des Emitters kommt es zu einer Verbiegung von Leitungs- und Valenzband. Dies hat zur Folge, dass eine Potentialdifferenz zwischen dem n-dotierten Bereich des Emitters und dem Basismaterial auftritt. Noch stärker wird diese Potentialdifferenz an der BSF-Rückseitendotierung, die im hier betrachteten Fall einer Erhöhung von Leitungs- und Valenzband zur Folge hat. Die hierdurch höchstmögliche Potentialdifferenz ist die so genannte build in Voltage V_{bi} . Die Potentialdifferenz V_{bi} stellt eine obere Grenz für die offene Klemmspannung V_{oc} dar [35]. Eine Abschätzung für V_{bi} ist nach [38]:

$$V_{bi} = \frac{k_b T}{q} \ln \left(\frac{N_A N_D}{n_i^2} \right) \quad (60)$$

Es könnte gefolgert werden, dass durch maximale Dotierungen von N_D und N_A und einer damit verbundenen maximalen Potentialdifferenz V_{bi} ein maximales V_{oc} resultiert. Der Anteil von V_{bi} , der unter V_{oc} Bedingungen genutzt wird, ist jedoch abhängig von der auftretenden Rekombination in der Solarzelle. In der Abbildung 24 sind die Leitungsbandkanten der Solarzelle unter J_{sc} -Bedingungen und unter V_{oc} -Bedingungen für zwei verschiedene SRH-Lebensdauern des Basismaterials, d.h. für zwei verschiedenen Rekombinationsraten, dargestellt. Simuliert wurden die Leitungsbandkanten mit PC1D mit einfachen gaussförmigen Emitter- und BSF-Profilen. Es ist ersichtlich, dass für eine Solarzelle mit geringerer Rekombination (vgl. $V_{oc,2}$) ein höherer Anteil von V_{bi} genutzt werden kann.

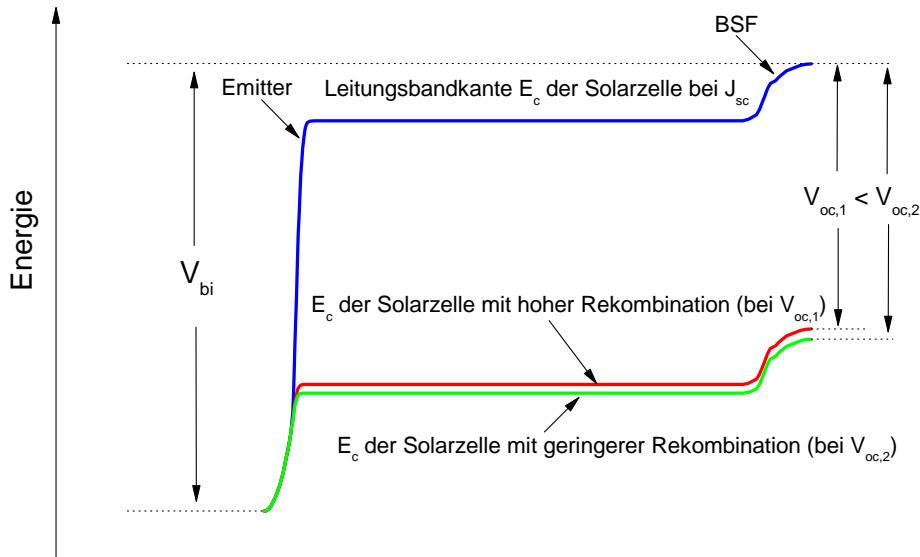


Abbildung 24: Simulierte Leitungsbandkanten einer einfachen pn-Struktur mit gaussförmigem Emmitter und BSF. Das Leitungsband ist für J_{sc} und für zwei unterschiedliche SRH-Rekombinationsraten unter V_{oc} Bedingungen dargestellt.

Somit ist die maximale Potentialdifferenz nicht zwingend durch die höchste Konzentration der Dotanden gegeben sondern gekoppelt an die Rekombinationsprozesse. Beispielsweise durch die Auger-Rekombination, die sehr sensitiv auf die Elektronendichten im Bereich des Emitters reagiert oder die Oberflächenrekombination, die abhängig von der maximalen Dotierkonzentration an der Oberfläche ist. Im Folgenden bleibt das BSF und die Basisdotierung der Solarzelle konstant und die Emmitter aus Abschnitt 2.3.5 werden genutzt, um PERC-Solarzellen mit Sentauros Device zu simulieren. Hierbei wird der Einfluss der verschiedenen Rekombinationsarten schrittweise untersucht. Dies geschieht anhand der in Tabelle 2 angegebenen Einschränkungen bezüglich auftretender Rekombination während der Simulation. Dies soll zum einen den Effekte der Rekombinationsarten auf die Solarzelle verdeutlichen und zum anderen die Rekombinationsarten mit dem höchsten negativen Einfluss aufzeigen. Als Maß für die Rekombination wird hierfür insbesondere V_{oc} betrachtet. Hierauf aufbauend, können Empfehlungen zur Verbesserung von Emittern gegeben werden.

| | Rekombinationsprozesse | S-Wert | inaktiver Phosphor |
|---|------------------------|-------------------------|--------------------|
| 1 | strahlende | $S = 1$ | nein |
| 2 | strahlende, SRH | $S = 1$ | nein |
| 3 | strahlende, SRH, Auger | $S = 1$ | nein |
| 4 | strahlende, SRH, Auger | $S_{emitter}$ [42] | nein |
| 5 | strahlende, SRH, Auger | $S_{emitter}$ [42] | ja |
| 6 | strahlende, SRH, Auger | $S_{Praecipitate}$ [42] | ja |

Tabelle 2: Rekombinationsarten, die während der Simulation für verschiedene Emmitter in PERC Solarzellen verwendet wurden.

Hierzu zwei Anmerkungen. Erstens, für die Rekombinationseigenschaften des inaktiven Phosphors sind zwei Parameter entscheidend, die Einfangsquerschnitte σ_n , σ_p und das Energielevel E_{trap} , d.h. die Position des Defekts im Bereich zwischen Valenz- und Leitungsband des Siliziums. Als Ausgangspunkt für diese Parameter wurde E_{trap} in die Mitte zwischen Leitungs- und Valenzband gelegt und aus Untersuchungen von Bungsul Min [41] wurden die Einfangsquerschnitte auf $\sigma_n = \sigma_p = 7 \times 10^{-18}$ gesetzt.

Zweitens, die Werte der Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit an der Vorderseite S_{front} hängen im Allgemeinen von der Oberflächenkonzentration N_{surf} ab. Diese variiert in dem untersuchten Bereich aus Kapitel 2.3.5 für die Emmitter zwischen $N_{surf, Emmitter} = (2.5 - 5.6) \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ und für den inaktiven Phosphor zwischen $N_{surf, inaktiv} = (4.6 - 80.6) \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Kimmerle [42] gibt zwei mögliche Parametrisierungen für die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von den beschriebenen Konzentration an. Beide Parametrisierungen werden genutzt, wie in Tabelle 2 angegeben.

2.3.7 Simulation von PERC-Solarzellen

In diesen Abschnitt werden PERC-Solarzellen [37] mit den in Abschnitt 2.3.5 beschriebenen Emmitter- und inaktiven-Phosphor-Profilen simuliert. Hierdurch soll die Frage geklärt werden, welcher Emmitter das höchste Potential im Hinblick auf die Effizienz einer Solarzelle hat. Zusätzlich wird der Einfluss verschiedener Rekombinationsarten, wie aus den Überlegungen des vorherigen Abschnitts folgt, analysiert. Im Vorfeld sei eine Einschränkung bezüglich der Variation der Parameter gemacht. Geometrie, Basisdotierung, BSF etc. der Solarzellen bleiben konstant, einzig Emmitter und inaktives Phosphor-Profil werden variiert und im Hinblick auf ihr Potential untersucht. Dies bedeutet, dass höhere Wirkungsgrade durch Anpassung beispielsweise des Abstandes der Frontmetallfinger an den Emmitter möglich wären.

Die Spezifikationen der PERC-Zellen sind folgendermaßen. Die Zellen sind $180 \mu\text{m}$ tief

und haben $70 \mu\text{m}$ dünne Frontmetallfinger im Abstand von 2 mm . Symmetrisch zur Anordnung der Frontkontakte sind $100 \mu\text{m}$ dünne lokale Rückkontaktfinger mit Laser gefeuerten BSFs aus [39] eingebaut. Die Rückseite ist passiviert mit Al_2O_3 , resultierend in einer Oberflächen-Rekombinationsgeschwindigkeit von $S_{\text{rear}} = 10 \text{ cm/s}$ [40]. Die p-Typ-Basisdotierung wurde auf $2.6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ gesetzt, woraus eine Basislebensdauer von $\tau = 1.6 \text{ ms}$ nach [11] folgt. Durch das qualitativ hochwertige BSF und die hohe Basislebensdauer sind die PERC-Zellen somit durch die Emitter bezüglich der maximalen Effizienz limitiert. Hierdurch lassen sich die qualitativ hochwertigsten Emitter eindeutig aus den Simulationen bestimmen. Die übrigen Modellparameter für Silizium sind aus [2] entnommen.

In den Abbildungen 25 und 26 sind die V_{oc} - und η -Werte der PERC-Solarzellen in Abhängigkeit von der Diffusionszeit und den POCl_3 -Flüssen der Emitter dargestellt. Nach Tabelle 2 wurden die intrinsischen Rekombinationsprozesse (strahlende und Auger) analysiert. Wäre nur strahlende Rekombination vorhanden, müssten die Emitter für maximales V_{oc} möglichst tief eingetrieben sein, d.h. ein hoher POCl_3 -Fluss und maximale Diffusionszeit wären anzustreben. Dies erklärt sich folgendermaßen. Durch einen höheren POCl_3 -Fluss steigt die Oberflächenkonzentration und folglich vergrößert sich V_{bi} . Da die Rate der strahlenden Rekombination nur geringfügig durch den Emitter beeinflusst ist, wird durch ein größeren V_{bi} ein größerer Teil der Potentialdifferenz genutzt, folglich steigt V_{oc} . In geringerem Maße führt auch eine erhöhte Diffusionszeit zu einem verbesserten V_{oc} , da der Emitter tiefer eindiffundiert ist und ein größerer Bereich für die Absenkung der Leitungsbandkante, d.h. für die Erhöhung der Potentialdifferenz V_{bi} , zur Verfügung steht. Wird die Auger-Rekombination hinzugenommen, kehrt sich dieser Trend um. Die kürzeren Diffusionszeiten zeigen ein erhöhtes V_{oc} . Ein nicht zu stark eingetriebener Emitter verursacht eine geringere Dichte an Elektronen im Leitungsband, da er räumlich nicht so weit ins Silizium hineinragt. Folglich wird der Prozess der Auger-Rekombination, welcher stark von den auftretenden Ladungsträgerdichten abhängig ist, herabgesetzt. Trotzdem zeigt der Trend, dass ein höherer POCl_3 -Fluss zu einem höheren V_{oc} führt. Mit höherem POCl_3 -Fluss erhöht sich wiederum die maximale die Oberflächenkonzentration und der leicht höhere V_{bi} überkompensiert den zusätzlichen Anteil der Auger-Rekombination. Beide Trends zeigen sich auch in der Effizienz η .

In den Abbildungen 27 und 28 sind die V_{oc} - und η -Werte der PERC-Solarzellen in Abhängigkeit von der Diffusionszeit t und den POCl_3 -Flüssen wiederum dargestellt. Nach Tabelle 2 wurden nun zusätzlich die SRH-Rekombination und die Oberflächen-Rekombinationsgeschwindigkeit nach einer Parametrisierung von Kimmerle [42] anhand der Peak-Konzentration des Emitters analysiert. Die SRH-Rekombination verschiebt alle V_{oc} leicht nach unten, zeigt jedoch keinen starken Einfluss in Abhängigkeit des Emit-

ters. Kommen die S -Wert hinzu, ergibt sich ein starker Abfall von V_{oc} . Zuvor wurde $S = 1$ gesetzt, d.h. es ergab sich keine erhöhte Rekombination für höhere Oberflächenkonzentrationen. Für hohe POCl_3 -Flussraten ergibt der Emitter wiederum ein höheres V_{oc} aufgrund des höheren V_{bi} , welcher nicht durch die zusätzlichen Rekombinationsarten überkompensiert wird. Für die maximale Effizienz gilt somit immer noch, einen möglichst hohen POCl_3 Fluss bei geringer Diffusionszeit anzustreben.

In den Abbildungen 29 - 32 sind letztlich V_{oc} , J_{sc} , FF und η mit zusätzlicher Abhängigkeit von den während der Diffusion erzeugten inaktiven Phosphor-Konzentration dargestellt. Einmal in Abhängigkeit von den S -Werten an der Emitter-Oberflächenkonzentration und anhand einer weiteren Parametrisierung der S -Werte in Abhängigkeit von der Konzentration des inaktiven Phosphors nach [42]. Zum Vergleich sind die Trends der vorherigen Untersuchung ohne inaktiven Phosphor dargestellt. Hierbei zeigt sich ein stark gegensätzliches Verhalten zu den vorherigen Betrachtungen. Steigt der POCl_3 -Fluss, sinkt die Effizienz kontinuierlich. Durch einen höheren Fluss wird mehr inaktiver Phosphor im Silizium eingebaut, dieser ist stark rekombinationsaktiv und erniedrigt somit V_{oc} kontinuierlich. Ein leichter Einfluss der Parametrisierung der S -Werte ist zusätzlich zu sehen. Es bleibt festzuhalten, dass der inaktive Phosphor einen starken Einfluss auf die Effizienz der Solarzelle hat und eine genauere Untersuchung dieser Störstellen anzustreben ist.

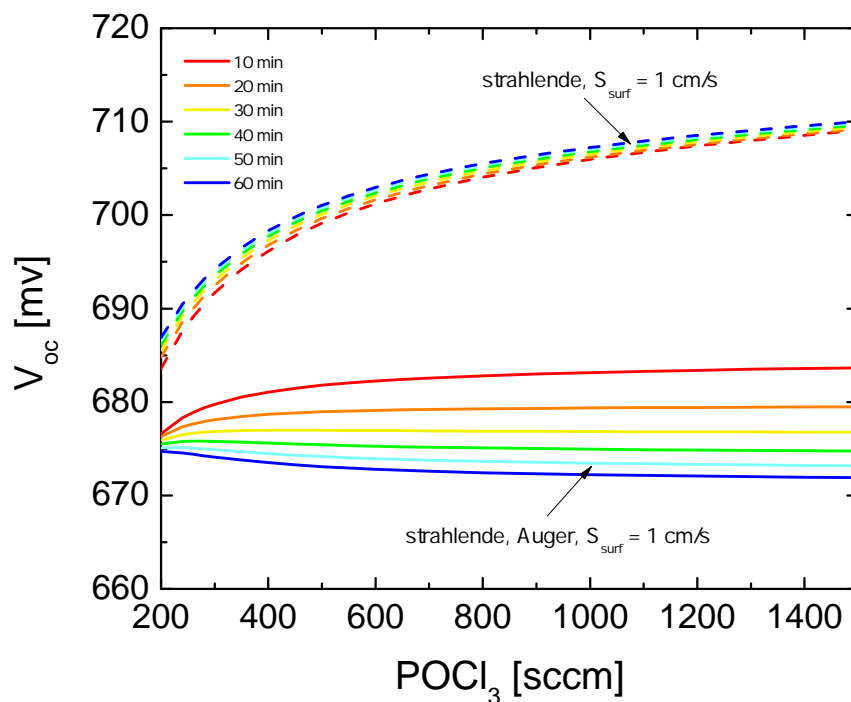


Abbildung 25: Simulierte V_{oc} Werte von PERC-Solarzellen in Abhängigkeit von verschiedenen Rekombinationsprozessen. Zusätzlich wurden die Emitter der Struktur in Abhängigkeit von der Zeit und dem POCl_3 -Fluss variiert.

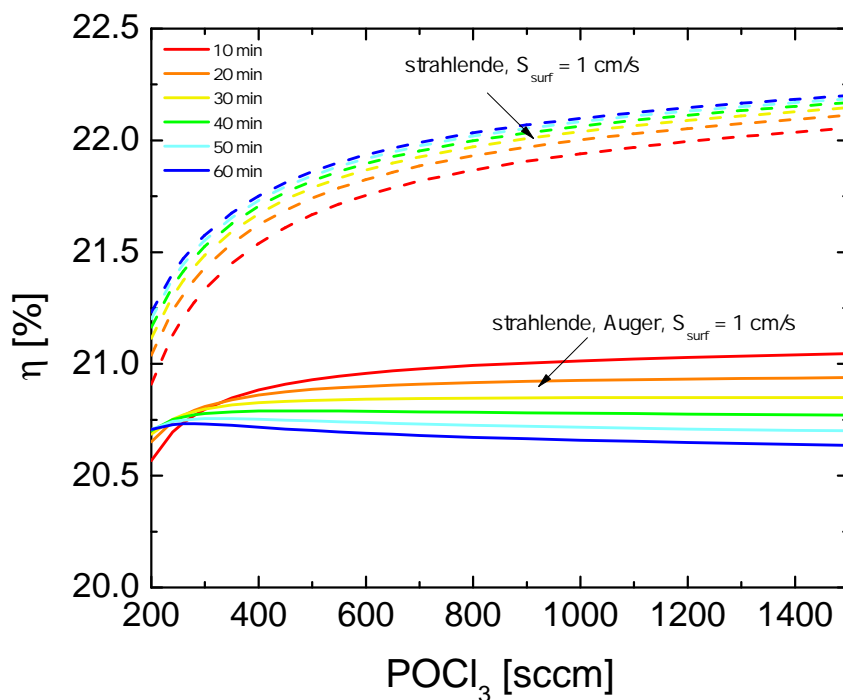


Abbildung 26: Simulierte η -Werte von PERC-Solarzellen in Abhängigkeit von Emittlern, welche mit unterschiedlichen Diffusionszeiten und POCl_3 -Flussraten hergestellt wurden. Zusätzlich wurden die beteiligten Rekombinationsprozesse variiert (vgl. Beschriftungen an den Kurven).

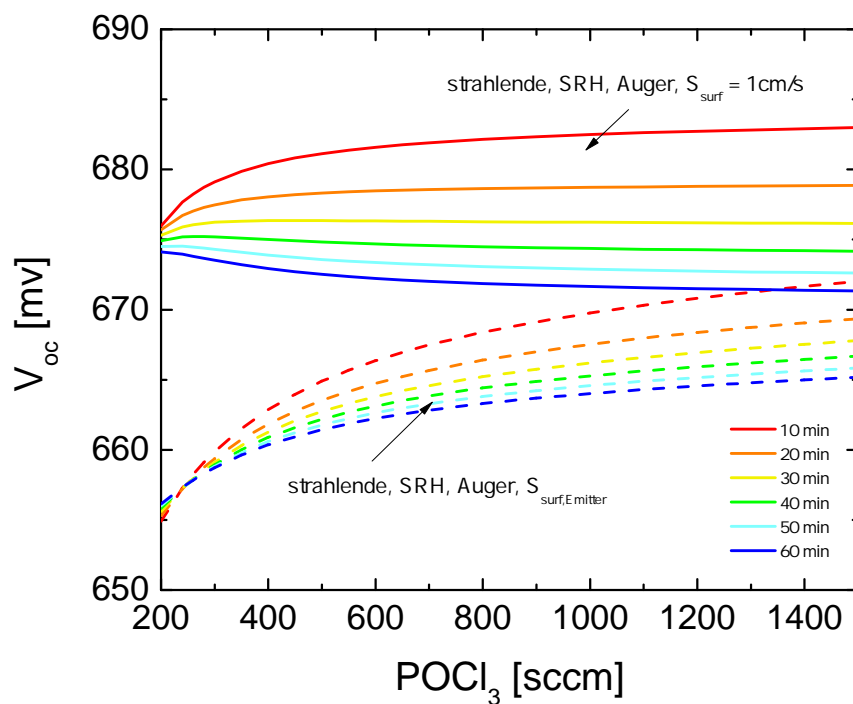


Abbildung 27: Simulierte V_{oc} Werte von PERC-Solarzellen in Abhängigkeit von Emittlern, welche mit unterschiedlichen Diffusionszeiten und POCl_3 -Flussraten hergestellt wurden. Zusätzlich wurden die beteiligten Rekombinationsprozesse variiert (vgl. Beschriftungen an den Kurven).

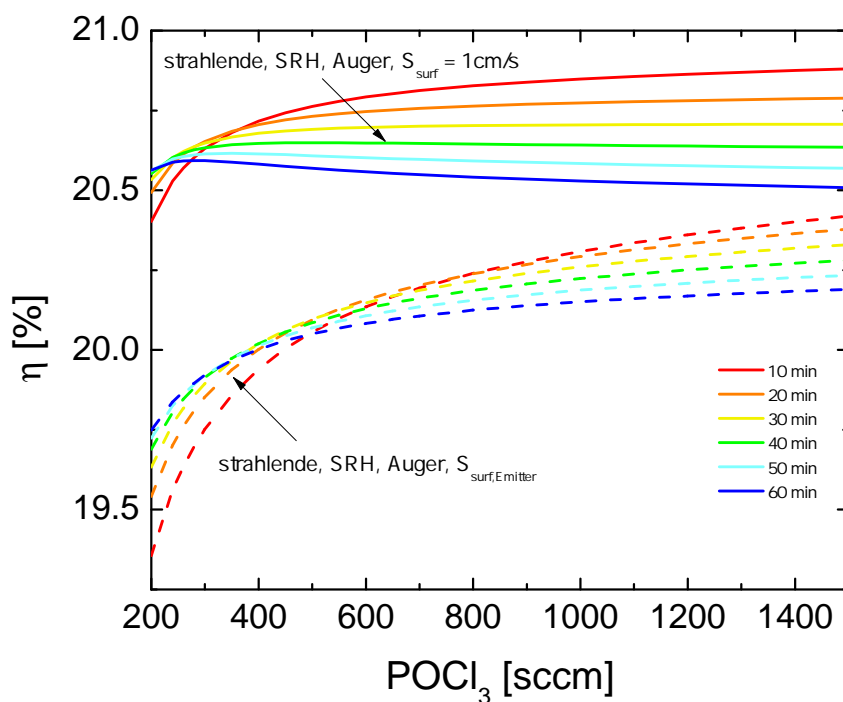


Abbildung 28: Simulierte η Werte von PERC-Solarzellen in Abhängigkeit von Emittlern, welche mit unterschiedlichen Diffusionszeiten und POCl_3 -Flussraten hergestellt wurden. Zusätzlich wurden die beteiligten Rekombinationsprozesse variiert (vgl. Beschriftungen an den Kurven).

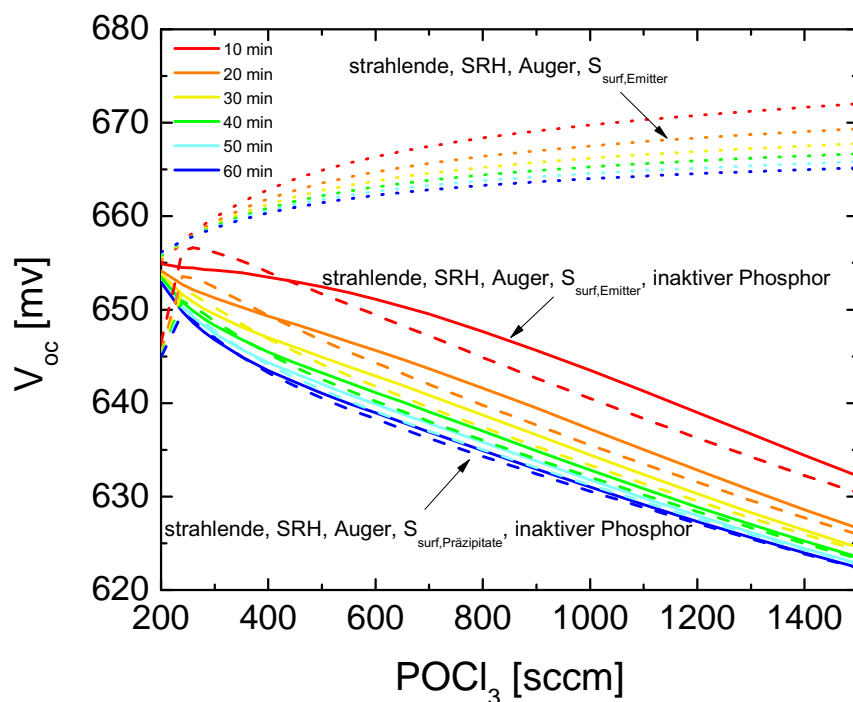


Abbildung 29: Simulierte V_{oc} Werte von PERC-Solarzellen in Abhängigkeit von Emittlern, welche mit unterschiedlichen Diffusionszeiten und POCl_3 -Flussraten hergestellt wurden. Zusätzlich wurden die beteiligten Rekombinationsprozesse variiert (vgl. Beschriftungen an den Kurven).

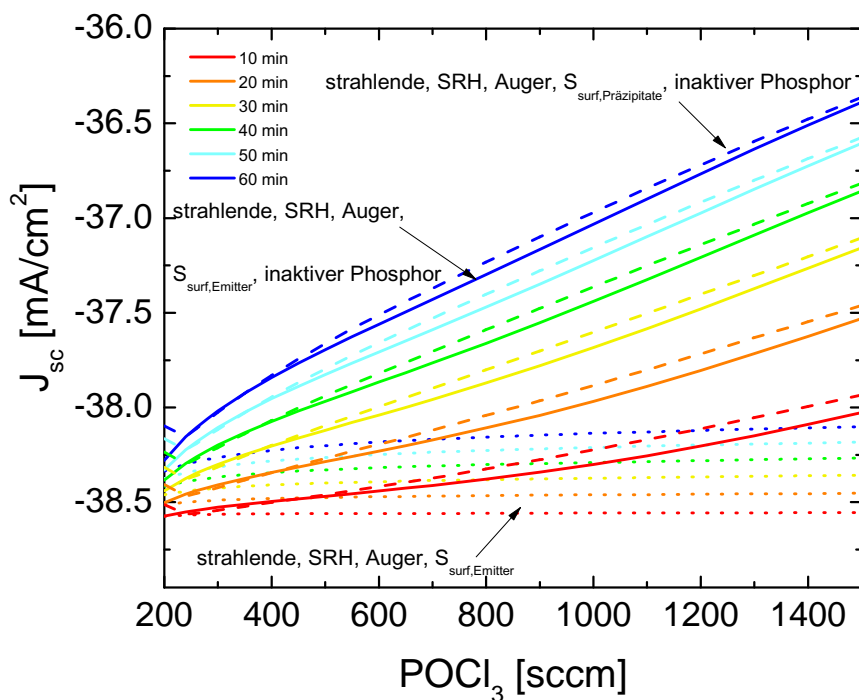


Abbildung 30: Simulierte J_{sc} Werte von PERC-Solarzellen in Abhängigkeit von Emittlern, welche mit unterschiedlichen Diffusionszeiten und POCl_3 -Flussraten hergestellt wurden. Zusätzlich wurden die beteiligten Rekombinationsprozesse variiert (vgl. Beschriftungen an den Kurven).

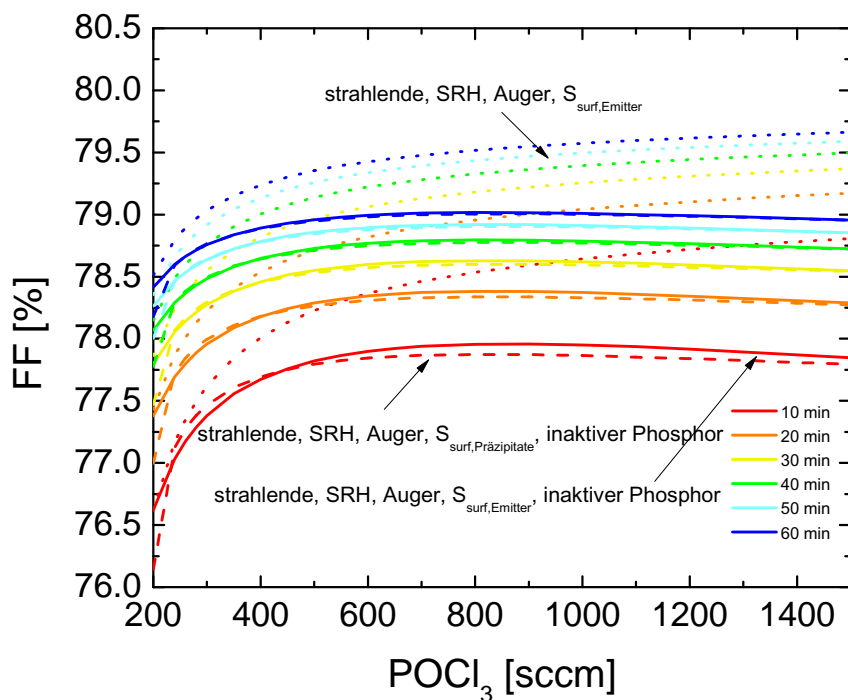


Abbildung 31: Simulierte J_{sc} Werte von PERC-Solarzellen in Abhängigkeit von Emittlern, welche mit unterschiedlichen Diffusionszeiten und POCl_3 -Flussraten hergestellt wurden. Zusätzlich wurden die beteiligten Rekombinationsprozesse variiert (vgl. Beschriftungen an den Kurven).

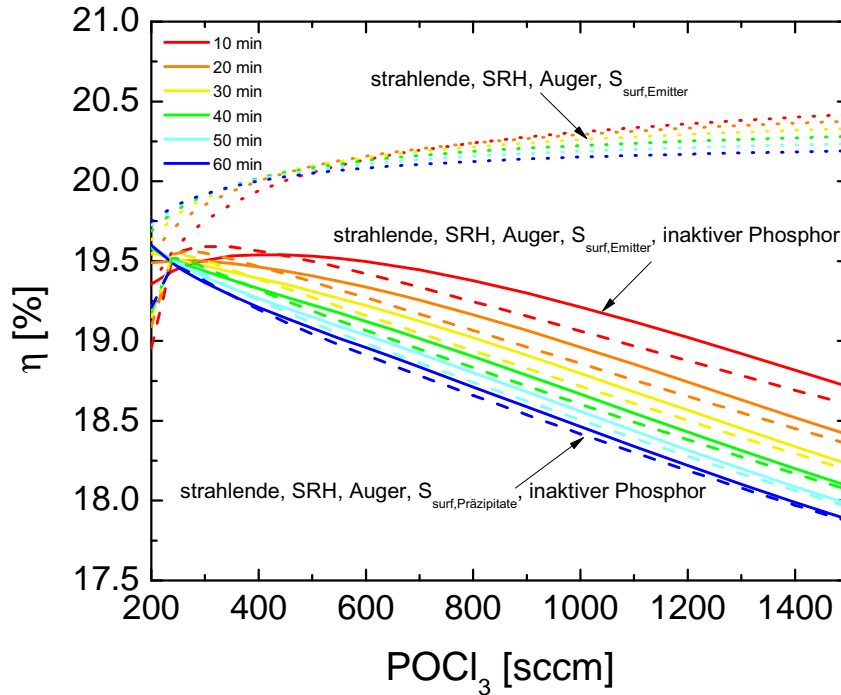


Abbildung 32: Simulierte η Werte von PERC-Solarzellen in Abhängigkeit von Emittlern, welche mit unterschiedlichen Diffusionszeiten und POCl_3 -Flussraten hergestellt wurden. Zusätzlich wurden die beteiligten Rekombinationsprozesse variiert (vgl. Beschriftungen an den Kurven).

2.3.8 Charakterisierung des inaktiven Phosphors

Der inaktive Phosphor bewirkt die höchsten Rekombinationsverluste in den untersuchten PERC-Solarzellen. Da wenig über den inaktiven Teil bekannt ist, werden nun einige Überlegungen zu diesen angestellt. Die Rate der SRH-Rekombination, die durch diese hervorgerufen wird, ist abhängig von der Position des Energielevels des inaktiven Phosphors und von den Einfangquerschnitten σ_n, σ_p . Das Energielevel E_{trap} wurde in die Mitte der Leitungsbandkante gelegt, was in erster Näherung gerechtfertigt ist, da erst zu nahen Positionen an der Valenzband- bzw. Leitungsbandkante signifikante Änderungen erwartet werden. Problematischer sind die Einfangquerschnitte, die bisher nicht ausreichend experimentell charakterisiert wurden. Aufgrund der in [36] getroffenen Annahmen, wurden die Einfangquerschnitte auf $\sigma_n = \sigma_p = 7.0 \times 10^{-18}$ gesetzt. Im Folgenden seien Abweichungen hiervon um jeweils eine Größenordnung nach unten bzw. oben betrachtet. Alle anderen Parameter bleiben in der Simulation wie im vorherigen Abschnitt im letzten Fall gegeben.

In den Abbildungen 33 und 34 sind die simulierten V_{oc} - und η -Parameter dargestellt. Wie zu erwarten hat ein größerer Einfangquerschnitt eine starke Wirkung auf die Rekombination. V_{oc} fällt aufgrund der erhöhten Rekombination stark ab. Demgegenüber sind deutlich

Erhöhungen von V_{oc} sichtbar, wenn die Einfangquerschnitte geringer werden. Gleiches zeigt sich in den Effizienzen η . Eine genauere Untersuchung dieser Einfangquerschnitte ist wünschenswert, um den starken Einfluss auf die Solarzelle besser charakterisieren zu können.

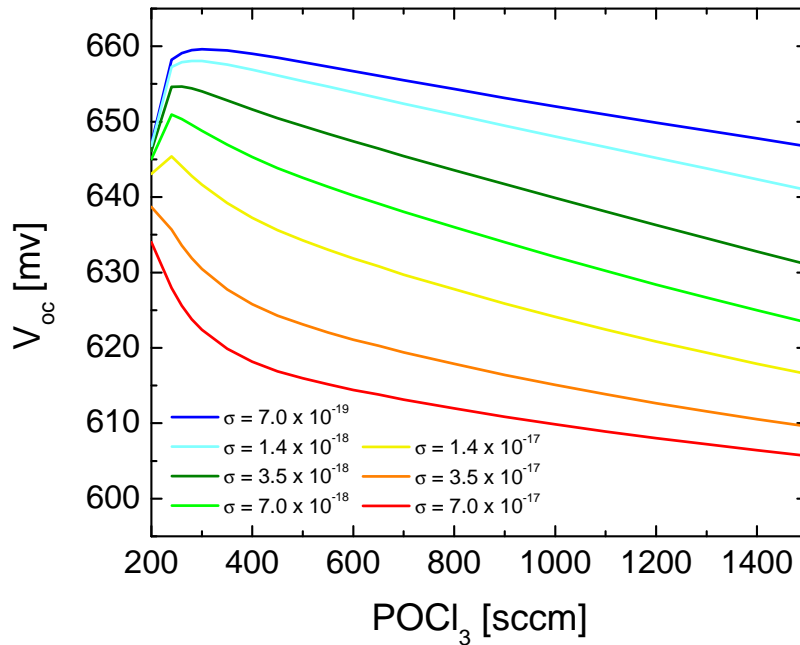


Abbildung 33: Simulierter Einfluss der Einfangquerschnitte σ auf V_{oc} für den inaktiven Phosphor aus Abschnitt 2.3.7.

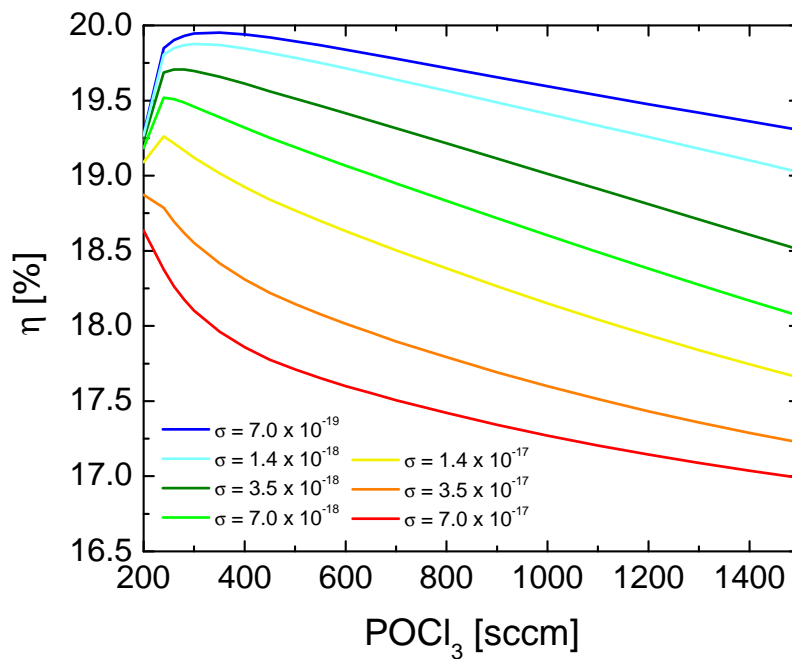


Abbildung 34: Simulierter Einfluss der Einfangquerschnitte σ auf η für den inaktiven Phosphor aus Abschnitt 2.3.7.

2.3.9 Abschließende Bemerkungen

Ein Simulationsmodell wurde entwickelt, das im Rahmen der untersuchten Prozessparameter in guter Näherung das PSG sowie die aktiven und inaktiven-Phosphor-Profile beschreibt. Der Bereich der untersuchten Prozessparameter ist hierbei eingeschränkt, da zur weiteren Kalibrierung, beispielsweise der Temperatur, keine experimentellen Daten zur Verfügung stehen. Dennoch konnten entscheidende Schlussfolgerungen bezüglich der auftretenden Effekte abgeleitet werden. Es zeigte sich, dass der POCl_3 -Fluss Φ_{POCl_3} eine bisher weit unterschätzte Größe in der PSG-Diffusion ist. Durch die gezeigte starke Abhängigkeit von Φ_{POCl_3} und dem sich ausbildenden inaktiven Profil sollte nach Möglichkeit ein geringer Fluss Φ_{POCl_3} gewählt werden. In den Untersuchungen nach [33] wurde für eine Standardsolarzelle, d.h. einer Zelle mit ganzseitigem, homogenem BSF und Emitter, eine Erhöhung von 10 mV in V_{oc} nachgewiesen, die nur aufgrund einer Verringerung des POCl_3 -Flusses von 500 sccm auf 375 sccm erreicht wurde. Anhand der Simulationen kann mit einer weiteren Effizienzsteigerung in Richtung geringerer POCl_3 -Flüsse gerechnet werden. Kritischer Parameter ist hierbei die Homogenität der PSG-Beschichtung, welche lokal unterschiedlich bei zu geringen Flüssen von Φ_{POCl_3} ausfallen kann. Für dieses Problem sollten weitere Untersuchungen im Hinblick auf den Einfluss des Trägergases N_2 , des Sauerstoffflusses und des Partialdrucks innerhalb des Diffusionofens unternommen werden. Weiterhin ist die Beteiligung des inaktiven Phosphors an der Kontaktbildung auf der Vorderseite der Solarzelle kritisch zu betrachten. Im Allgemeinen wird davon ausgegangen, dass eine gewisse Menge von inaktivem Phosphor hierfür im Standard-Siebdurchverfahren benötigt wird. Der Einfluss sollte genauer untersucht werden und eventuelle durch einen anderen Prozess ersetzt werden.

Bezüglich der Diffusionszeit kann ebenfalls gefolgert werden, dass eine geringere Zeit zu einer Erhöhung der Effizienz führt. Eine erhöhte Zeit führt zu einer erhöhten Eindiffusion von inaktivem Phosphor, welche wiederum vermieden werden sollte. Auch hierbei ergibt sich die Frage nach der Homogenität des Emitters auf der Solarzelle, welche kritisch überprüft werden sollte.

3 Galliumphosphid als Emitter

Ziel dieses Kapitels ist es, durch theoretische Mittel neue Emitterstrukturen aufzuzeigen, die über das Potential der herkömmlichen Phosphor basierten Techniken hinausgehen. Untersucht wird hierfür das Potential einer doppelt-kristallinen Heterostruktur, bestehend aus Galliumphosphid (GaP) und Silizium (Si). Hierfür wird ein realistisches Simulationsmodells für eine GaP/Si-Solarzelle entwickelt. Anschließend wird dieses Modell genutzt, um das Effizienzpotential der GaP/Si-Zelle gegenüber herkömmlichen Phosphor-Emittern zu zeigen.

3.1 Einleitung

Im vorherigen Kapitel wurde gezeigt, dass der aus einem PSG produzierte Emitter einen entscheidenden Einfluss auf die Effizienz einer Solarzelle hat. Dieser ist gegenwärtiger Standard in der industriellen Massenproduktion, mit den im vorherigen Kapitel aufgezeigten Nachteilen. Die inaktiven Phosphor-Dichten verursachen erhöhte SRH-Rekombination. Die im Allgemeinen hohen Phosphor-Konzentrationen ($> 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) erhöhen die Auger-Rekombination und die hieran gekoppelten Oberflächen-Rekombinationsgeschwindigkeiten S_{front} .

Möglichkeiten, um diese Nachteile zu verringern, sind Emitter, produziert aus solid-state-Diffusionen oder Ion-Implantationen. Bei der solid-state-Diffusion werden beispielsweise mit Phosphor dotierte Oxide auf Silizium aufgebracht. Hierbei lässt sich der Gehalt des Phosphors besser kontrollieren als beim PSG. Bei der Ionenimplantation werden Dotanden in einer kontrollierten Dosis in die Siliziumoberfläche geschossen. Ein nachfolgender Diffusionsschritt bildet den Emitter aus und reduziert die durch die Implantation hervorgerufenen Oberflächenschäden. Beide Techniken haben den Vorteil, dass die Löslichkeitsgrenze von Phosphor im Silizium nicht überschritten wird und somit kein inaktiver Phosphor ausgebildet wird. Weiterhin werden durch die niedrigeren Phosphorkonzentrationen die Auger- und Oberflächen-Rekombination verringert. Eine gänzlich andere Methode für einen Emitter ist die Kombination von verschiedenen Halbleitermaterialien. Beispielsweise wurden erfolgreich amorphes Silizium (a-Si) und kristallines Silizium (c-Si) miteinander kombiniert. Eine wenige Nanometer dünne a-Si-Schicht, die entsprechend dotiert ist, wirkt hierbei als Emitter [43].

Wie im vorherigen Kapitel gezeigt, steigt die Effizienz einer Solarzelle, wenn die Rekombinationsverluste im Emitter verringert werden können. Als Maß für die Rekombination wurde dabei die offene Klemmspannung V_{oc} genutzt. Es stellt sich demnach die Frage, wie ein möglichst rekombinationsarmer Emitter beschaffen sein muss, der in der Folge, ein möglichst hohes V_{oc} ergibt. Soll Rekombination vermindert werden, müssen zwei Fak-

toren berücksichtigt werden. Zum einen wird Rekombination durch die Mechanismen, wie SRH, Auger, strahlende usw. hervorgerufen, zum anderen ist sie abhängig von der Anzahl der Minoritätsladungsträger. Die Mechanismen selbst zu verringern, d.h. die Raten bei sonst gleichen Bedingungen zu verkleinern, ist äußerst schwierig und im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht worden. Die andere Möglichkeit ist demnach, die Anzahl der Minoritäten im Emitter zu verringern. Hierfür kommen Heterostrukturen in Frage, da aufgrund der unterschiedlichen Leitungs- und Valenzbandeigenschaften Ladungsträger über den pn-Übergang hinweg geblockt werden können.

Aus diesem Grund werden verschiedene kristalline Halbleitermaterialien für eine Silizium-Heterostruktur betrachtet. Die Kandidaten sollten zwei Voraussetzungen erfüllen. Erstens, sollte der Unterschied der Gitterkonstanten zwischen beiden Materialien möglichst gering sein, wodurch eine epitaktische Aufbringung des Materials realisiert werden kann. Hieraus ergibt sich die Möglichkeit, dass etwaige Rekombinationsverluste, hervorgerufen durch Defektzustände an der Grenzfläche zwischen beiden Materialien, minimiert werden können. Zweitens, limitiert die kleinere Bandlücke beider Halbleiter die offene Klemmspannung V_{oc} der resultierenden Solarzelle. Deshalb sollte ein Material mit einer Bandlücke $> E_{g, Si}$ genutzt werden. Abbildung 35 zeigt die Auftragung beider Parameter für verschiedene Halbleitermaterialien.

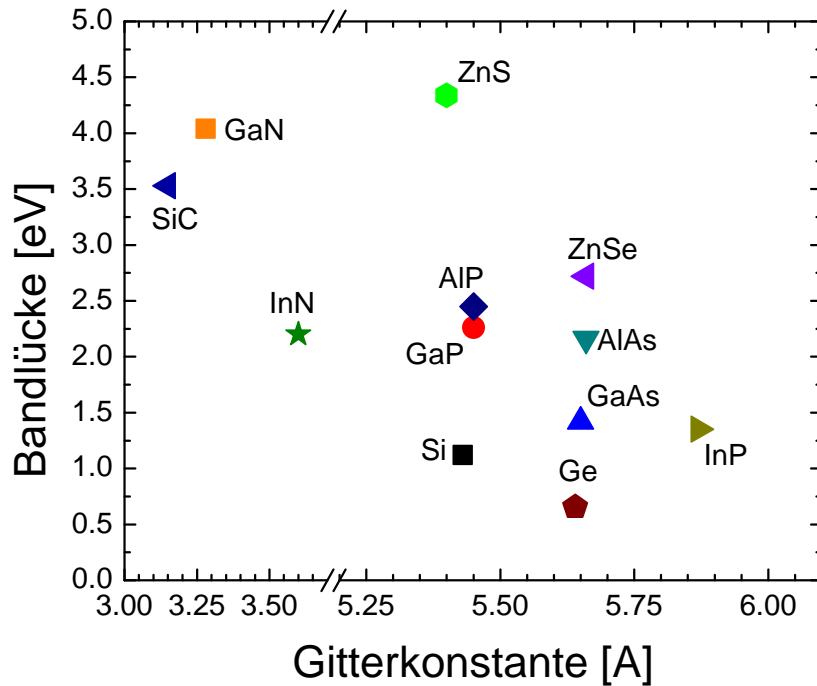


Abbildung 35: Auftragung von Bandlückenparametern und Gitterkonstanten verschiedener Halbleitermaterialien. Zwischen Galliumphosphid und Silizium besteht ein Unterschied von 0.4% (300 K) in den Gitterkonstanten. Die Bandlücken betragen 2.26 eV und 1.12 eV bei 300 K.

Als geeigneter Kandidat für die folgenden Untersuchungen wurde Galliumphosphid (GaP) ausgewählt. Der Unterschied der Gitterkonstante zu Silizium beträgt lediglich 0.4%. Außerdem ist die epitaktische Auftragung von GaP- und Si-Wafern durch verschiedenste Techniken in den letzten Jahrzehnten untersucht worden [44 - 48]. Die Bandlücke von GaP beträgt 2.26 eV (bei 300 K) und ist somit deutlich größer als die von Silizium (1.12 eV bei 300 K). Als letztes Argument für die Untersuchung einer GaP/Si-Solarzelle sei angemerkt, dass erste Prototypen bereits 1988 [49] hergestellt und untersucht wurden. Die Effizienz der damaligen Zellen betrug 8.1% bei $V_{oc} = 547$ mV. Bedauerlicherweise wurden diese Untersuchungen jedoch nicht fortgeführt.

Im vorliegenden Kapitel wird das Wirkungsgradpotential einer GaP/Si-Solarzelle mit einem numerischen Simulationsmodell untersucht. Zum Vergleich werden Solarzellen mit einem PSG-Emitter, einem solid-state diffundiertem Emitter und einem ionenimplantierten Emitter hinzugezogen. Für jeden Emitter wird die Solarzelle individuell durch ein Optimierungsverfahren so angepasst, dass maximale Effizienz im Hinblick auf den Emitter erzielt wird.

3.2 Methoden und Modelle

3.2.1 Simulationsmodell

In Abbildung 36 ist der grundlegende Aufbau der PERC-Solarzelle gezeigt, die im Folgenden simuliert wird.

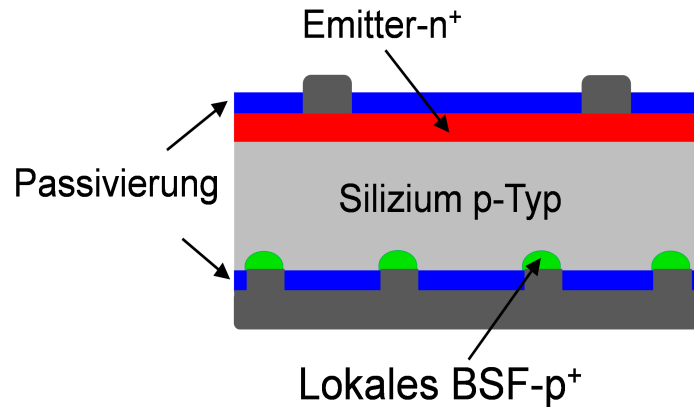


Abbildung 36: Schematische Darstellung einer PERC Solarzelle. Die Struktur wurde mit wechselnden Emittlern, einem PSG produzierten, einem solid-state diffundierten, einem ionenimplantierten und einer dünnen Galliumphosphid-Schicht untersucht.

Vier verschiedene Emittler wurden für die Simulation verwendet. Ein Standard Phosphor-Emitter aus einem PSG mit $N_{\text{surf}} = 2.92 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, woraus $S_{\text{surf}} = 1.00 \times 10^{15} \text{ cm/s}$ resultiert [42]. Die Tiefe bis zur Dotierkonzentration des Siliziums beträgt $d_{\text{junct}} = 0.54 \mu\text{m}$ und der Schichtwiderstand $R_{\text{Sheet}} = 67.4 \Omega/\text{sq}$. Ein solid-state diffundierter Emitter mit $N_{\text{surf}} = 2.15 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ und $S_{\text{surf}} = 8000 \text{ cm/s}$ [42]. Mit $d_{\text{junct}} = 0.93 \mu\text{m}$ und $R_{\text{Sheet}} = 93.4 \Omega/\text{sq}$. Ein ionenimplantierter Emitter mit $N_{\text{surf}} = 5.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ und $S_{\text{surf}} = 337 \text{ cm/s}$ [50], $d_{\text{junct}} = 1.08 \mu\text{m}$ und $R_{\text{Sheet}} = 276.5 \Omega/\text{sq}$. Dieser Emitter wurde gewählt um möglichst geringe Beiträge durch Auger-Rekombination und Oberflächen-Rekombinationsgeschwindigkeit zu bekommen. Als letzter Emitter wird eine dünne, n-dotierte Galliumphosphid-Schicht betrachtet. Ihre gleichmäßige Dotierung ist ein freier Parameter, der im Folgenden optimiert wird. Hieraus ergeben sich dann die Werte für S_{surf} , d_{junct} und R_{Sheet} . Da der Emitter im Folgenden hauptsächlicher Untersuchungsgegenstand ist, werden die zugehörigen PERC-Solarzellen, PSG-Zelle, solid-state-Zelle, Ion-Zelle und GaP/Si-Zelle genannt. Alle genutzten Emitter-Profile sind in Abbildung 37 gezeigt.

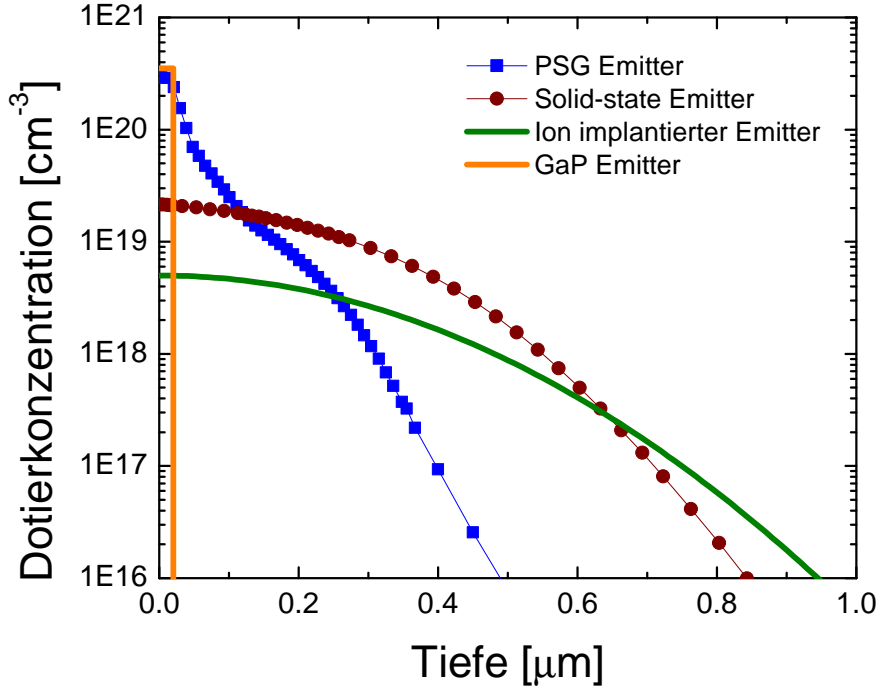


Abbildung 37: Auftragung der untersuchten Emitter Typen. Dargestellt sind ein PSG produzierter, ein solid-state diffundierter und ein Ionenimplantierter Emitter. Zusätzlich ist die Dotierungskonzentration im Galliumphosphid, welche als Emitter verwendet wird, abgebildet.

Alle Zellen haben das gleiche lokale Rückseiten BSF, jeweils über den lokalen Rückseitenkontakten. Die Rückseitenkontakte und BSFs haben eine Breite von 100 μm . Vorder- und Rückseite sind mit Dielektrika passiviert. Für die Rückseite wird ein Wert von $S_{\text{rear}} = 10 \text{ cm/s}$ angenommen, wie in [40] für Al_2O_3 realisiert. Im Bor dotierten Silizium werden Bor-Sauerstoff-Komplexe anhand der Dotierungskonzentration berücksichtigt. Hierfür wird die SRH-Lebensdauer nach [11] parametrisiert. Die übrigen Simulationsparameter für Silizium sind in [2] zusammengefasst.

Die Modellparameter für Galliumphosphid sind aus verschiedenen Literaturquellen zusammengestellt. Der Koeffizient für die strahlende Rekombination ist $B_{\text{rad}} = 1 \times 10^{-13} \text{ cm}^3/\text{s}$ [19] und für die Auger-Rekombination $C_{\text{Auger}} = 2.81 \times 10^{-31} \text{ cm}^6/\text{s}$ [52]. Aus [53] ist entnommen, dass die niedrigste SRH-Lebensdauer nicht geringer ist als 0.1 μs . Die Größe der indirekten Bandlücke von GaP beträgt 2.261 eV bei 300 K [54]. Die Elektronenaffinität $\chi = 3.8 \text{ eV}$ ist [55] entnommen. Die effektiven Zustandsdichten $N_c = 1.9 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ und $N_v = 1.4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ sind aus den effektiven Massen nach [56, 57] bestimmt. Die dotierabhängige Mobilität ist nach [59] implementiert, wobei für Dotierkonzentrationen $> 10^{19}$ die Mobilität anhand des Verlaufs von Silizium [60] skaliert wurde. Ein dotierabhängiges Bandgap-narrowing-Model ist nach [61] implementiert. In der Grenzfläche zwischen GaP

und Si ist ein Modell für die Rekombination durch Tunneleffekte nach [60] eingebaut. Alle Simulationen wurden bei 300 K unter einer Beleuchtung bei einer Sonne durchgeführt. Die optische Generation wurde mit Sunrays (vgl. Kapitel 1.3) simuliert. Alle Zellen sind nicht texturiert, d.h. haben eine planare Oberfläche, um etwaige Einflüsse der Textur auf den Emitter auszuschließen.

3.2.2 Optimierung von Solarzellen durch Design Of Experiment-Ansätze

Um für jeden Emitter die maximale Effizienz in der PERC-Solarzelle zu bestimmen, wurden in einer Simulationsstudie die folgenden Parameter variiert: Die homogene Dotierung des Silizium Si_{dop} , der Abstand zwischen den Frontkontakten d_{front} und zwischen den lokalen Rückseitenkontakten d_{rear} sowie im Falle des Galliumphosphids die homogene GaP Dotierung GaP_{dop} und die GaP Schichtdicke d_{GaP} .

Diese Eingangsparameter beeinflussen die Effizienz der Solarzelle nicht unabhängig voneinander. Zum Beispiel haben die Dotierungskonzentrationen in Si und GaP einen abhängigen Einfluss auf das resultierende Banddiagramm und können somit nicht unabhängig voneinander betrachtet werden. Der konventionelle Ansatz zum Auffinden der besten Kombination der Eingangsparameter, d.h. den Satz von Parametern zu finden, der maximale Effizienz gibt, wäre die Simulation von allen Kombinationen der Eingangsparameter. Dies bedeutet, es werden für jeden Eingangsparameter ein maximaler, minimaler und gewisse Zwischenwerte gewählt. Aus der Kombination aller Werte könnte anschließend ein maximales η bestimmt werden. Für x -Eingangsparameter mit jeweils y -Werten ergäben sich x^y -Kombinationen. Eine riesige Menge an Simulationen wäre somit durchzuführen, welche aus praktischen Gründen stark reduziert werden sollte. Des Weiteren ist nicht garantiert, dass die beste Kombination der Eingangsparameter unter den x^y -Kombinationen zu finden ist.

Aus diesem Grund wurde ein Design of Experiment (DOE) [62] mit den Device-Simulationen kombiniert. Im DOE werden alle Eingangsparameter gleichzeitig, durch ein statistisches Verfahren, variiert. Im Ergebnis stehen gewisse Kombinationen der Eingangsparameter zur Verfügung, die repräsentativ für die Kombination aller Möglichkeiten stehen. Dies verringert die Anzahl an zu simulierenden Kombinationen erheblich. Die Kombinationen werden anschließend im Device-Modell simuliert und ihre resultierenden IV-Kurven werden hinsichtlich der typischen Ausgangsparameter V_{oc} , J_{sc} , FF und η analysiert. Diese Ausgangsparameter werden dann in Abhängigkeit von den Eingangsparametern durch Polynome gefittet. Hierdurch werden die fehlenden Kombinationen von Eingangs- und Ausgangsparametern interpoliert. Durch Maximierung der Polynome wiederum ergibt sich die optimale Kombination an Eingangsparametern, die die maximale Effizienz lie-

fert. Angemerkt sei, dass dieser Vorgang iterativ genutzt werden kann, d.h. die Grenzen der Eingangsparameter werden im ersten Ansatz sehr groß gewählt, wodurch der Fehler bei der Interpolation durch die Polynome groß werden. Durch Verkleinern der Grenzen wird anschließend auch der Fehler kleiner und das gesuchte Maximum kann mit höherer Präzision bestimmt werden. Dieses Vorgehen, auch wenn es iterativ genutzt wird, ist hingegen immer noch mit einer enormen Einsparung an Simulationen im Vergleich zu der konventionellen Methode verbunden. Für das DOE wurde die Software JMP (Version 9.0.0) mit einem RSM-Design genutzt.

3.2.3 Verlustanalyse in Solarzellen

Um die Rekombinationsverluste in verschiedenen Bereichen einer Solarzelle sichtbar zu machen, werden Verlustanalysen durchgeführt. Hierfür wird die Solarzelle in drei verschiedene Bereiche eingeteilt. In die Vorderseite, welche den Emitter, die Vorderseitenpassivierung und die Frontkontakte enthält; den Basisbereich, d.h. den größten Teil des Siliziums zwischen Vorder- und Rückseite; und die Rückseite mit den lokalen BSFs, der Rückseitenpassivierung und den Rückseitenkontakten. In diesen verschiedenen Bereichen tritt Rekombination in verschiedener Art auf, d.h. in Form von Auger, SRH, strahlender, durch Tunneln zwischen Leitungs- und Valenzband, an den Grenzflächen und an den Kontakten. In den drei Bereichen wird jeweils über alle auftretenden Rekombinationsarten integriert. Die Ergebnisse werden für die jeweiligen Bereiche addiert und mit der Einheitsladung multipliziert. Hieraus ergibt sich eine Rekombinationsstromdichte. Durch diese Prozedur wird der Verlust in allen drei Bereichen der Solarzelle sichtbar gemacht und ein Vergleich, insbesondere unter den verschiedenen Emittern, ist möglich. Im Folgenden wird hierdurch aufgezeigt, welche Rekombinationsverluste durch die einzelnen Emitter hervorgerufen werden.

3.3 Ergebnisse

3.3.1 Optimierte Zellergebnisse der verschiedenen Emitter

Tabelle 3 zeigt die maximalen IV-Kurven-Parameter der verschiedenen Solarzellen, welche durch den kombinierten DOE- und Device-Simulationsansatz bestimmt wurden. Die GaP/Si-Zelle hat die höchste Effizienz mit 21.6%, die Ion-Zelle hat 21.2%, die solid-state-Zelle 21.0% und die PSG-Zelle 20.5%.

| | | PSG Zelle | Solid-state Zelle | Ion Zelle | GaP Zelle |
|---------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Prozessparameter | | | | | |
| N_{surf} | [cm ⁻³] | 2.92×10^{20} | 2.15×10^{19} | 5.0×10^{18} | 1.94×10^{20} |
| S_{front} | [cm/s] | 1×10^5 | 8000 | 337 | 1000 |
| R_{Sheet} | [Ω/sq] | 67 | 93 | 276 | 462 |
| d_{junct} | [μm] | 0.54 | 0.93 | 1.08 | 0.01 |
| Si_{dop} | [cm ⁻³] | 2.61×10^{15} | 1.72×10^{15} | 1.00×10^{15} | 6.23×10^{14} |
| GaP_{dop} | [cm ⁻³] | - | - | - | 1.94×10^{20} |
| d_{front} | [μm] | 1400 | 1610 | 1650 | 1400 |
| d_{rear} | [μm] | 350 | 402.5 | 412.5 | 700 |
| Rückkontakte | [#] | 5 | 5 | 5 | 3 |
| IV-Kurven Parameter | | | | | |
| V_{oc} | [mV] | 661 | 677 | 683 | 710 |
| J_{sc} | [mA/cm ⁻²] | 37.98 | 38.20 | 38.53 | 37.68 |
| FF | [%] | 81.57 | 81.12 | 80.61 | 80.70 |
| η | [%] | 20.5 | 21.0 | 21.2 | 21.6 |

Tabelle 3: Gezeigt sind die optimierten Prozessparameter für die verschiedenen Solarzellen. Zusätzlich sind die resultierenden IV-Kurven-Parameter dargestellt.

Die Basisdotierung im Silizium ist maximal in der PSG-Zelle mit $2.61 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ und verringert sich in den anderen Zellen bis zu einer Konzentration von $6.23 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ bei der GaP-Zelle. Eine Verringerung der Basisdotierung führt nach [11] zu einer Verringerung der Bohr-Sauerstoff-Komplexe und somit zu einer Erhöhung der SRH-Lebensdauer im Basismaterial. Eine geringe Erhöhung der Qualität des Basismaterials ist hierdurch erreicht, essentielle Steigerung der Effizienz wird hierdurch jedoch nicht hervorgerufen. Die optimale Dotierkonzentration in GaP ist bei $1.94 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, jedoch werden sehr gute Ergebnisse bis zu einem Wert von $3.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ erreicht (vgl. Abschnitt 3.3.3). Der optimale Fingerabstand variiert ebenfalls zwischen den verschiedenen Emitter-Typen. Die Zellen mit Phosphor-Emitter benötigen 5 lokale Rückkontakte zwischen zwei Frontkontakten, wohingegen die GaP-Zelle nur 3 lokale Rückkontakte zwischen zwei Frontkontakten benötigt. Dies ergibt sich, wie im Folgenden gezeigt wird, aus der geringeren Rekombination im GaP-Emitter. Diese geringere Rekombination hat eine erhöhte Minoritätsträger Dichte in der Basis zur Folge, woraus letztlich eine erhöhte Leitfähigkeit resultiert.

3.3.2 Verlustanalyse der verschiedenen Emittter

Wie in der Tabelle 3 gezeigt, unterschieden sich die Zellen vor allem in ihren V_{oc} -Werten. Mit anderen Worten werden deutliche Unterschiede im Rekombinationsverhalten in den verschiedenen Emitttern erwartet. Um diese zu analysieren, wird eine Verlustanalyse

durchgeführt, wie in Abschnitt 3.2.3 beschrieben.

In den Abbildungen 38-41 sind die Verluste für den jeweiligen Zelltyp dargestellt. Gezeigt ist jeweils der Verlust im Bereich der Vorderseite, d.h. insbesondere der vom Emitter hervorgerufen Verlust, der Verlust in der Basis und der Verlust an der Rückseite.

Die Zellen mit Phosphor-Emittern zeigen ein klare Tendenz: Der Verlust im Emitter nimmt ab vom PSG diffundierten hin zum Ionenimplantierten, da die Konzentration an Phosphor-Dotanden abnimmt und somit die Auger-Rekombination verringert wird. Hieran gekoppelt verringert sich die Oberflächen-Rekombinationsgeschwindigkeit, woraus eine weitere Verringerung des Verlustes resultiert. Hierbei sei angemerkt, dass in der Zelle mit PSG-Emitter kein inaktives Phosphor-Profil berücksichtigt wurde und die tatsächlichen Verluste somit höher sind (vgl. Kapitel 2.3.7). Weiterhin ist eine leichte Abnahme des Verlustes in der Basis, aufgrund der geringeren Dotierung und der damit verbundenen Erhöhung der Lebensdauer, zu beobachten.

Unter V_{oc} Bedingungen (gepunktete Linien in den Abbildungen) dominiert in der PSG-Zelle der Verlust im Emitter, d.h. große Rekombinationsverluste werden durch den Emitter hervorgerufen. Im Fall der solid-state-Zelle gibt es eine Angleichung von Rückseite und Vorderseite, d.h. die Verluste in beiden Bereichen sind annähernd gleich groß. Beim ionenimplantierten Emitter zeigt die Rückseite höhere Verluste als die Vorderseite, was auf die geringe Auger- und Oberflächen-Rekombination zurückzuführen ist.

Ein grundsätzlich anderes Verhalten zeigt der GaP Emitter. Mit ansteigender Spannung ergibt sich nur ein geringfügiger Anstieg im Verlust des Emitters, d.h. unter V_{oc} Bedingungen sind die Verluste in der Zelle maßgeblich durch die Basis und die Rückseite hervorgerufen. Durch diese starke Herabsenkung der Rekombination in der Solarzelle, erklärt sich der starke Anstieg in V_{oc} (710 mV), im Vergleich zu den Phosphor-Emittern (661 - 683 mV).

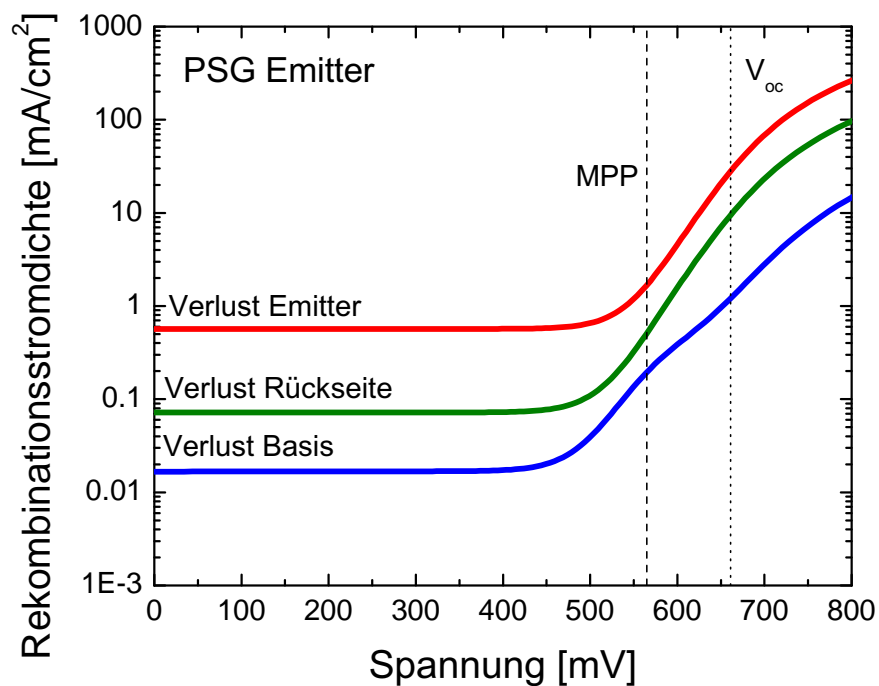


Abbildung 38: Aufgetragen ist die Verlustanalyse der PERC-Solarzelle mit PSG-Emitter. Unter MPP- und V_{oc} -Bedingungen dominiert der Emitter die Verluste und limitiert die Zelle.

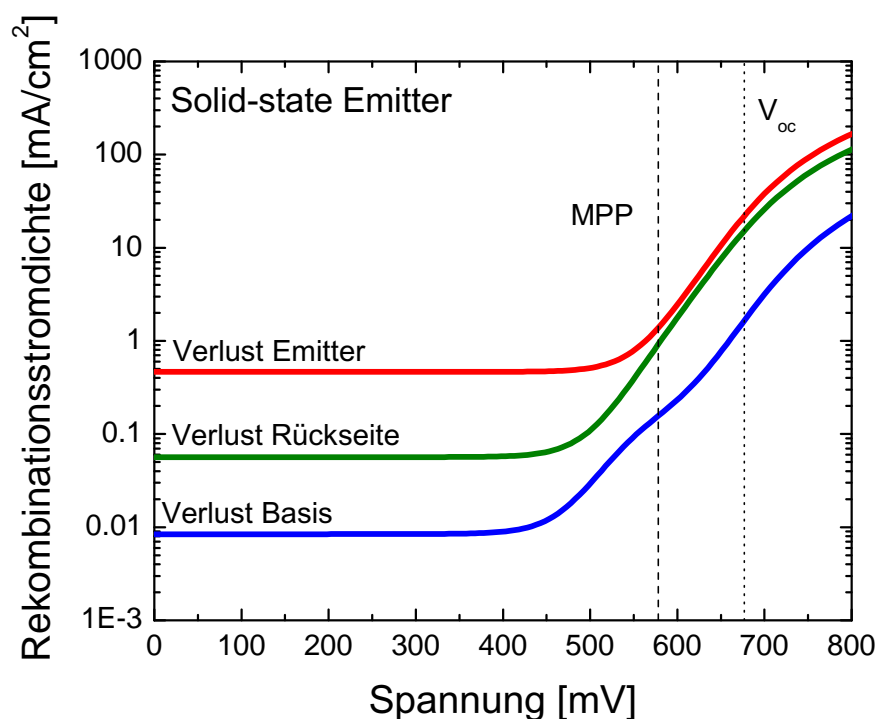


Abbildung 39: Aufgetragen ist die Verlustanalyse der PERC-Solarzelle mit solid-state diffundiertem Emitter. Unter MPP- und V_{oc} -Bedingungen dominiert der Emitter die Verluste, wobei sich Vorder- und Rückseitenverluste annähern.

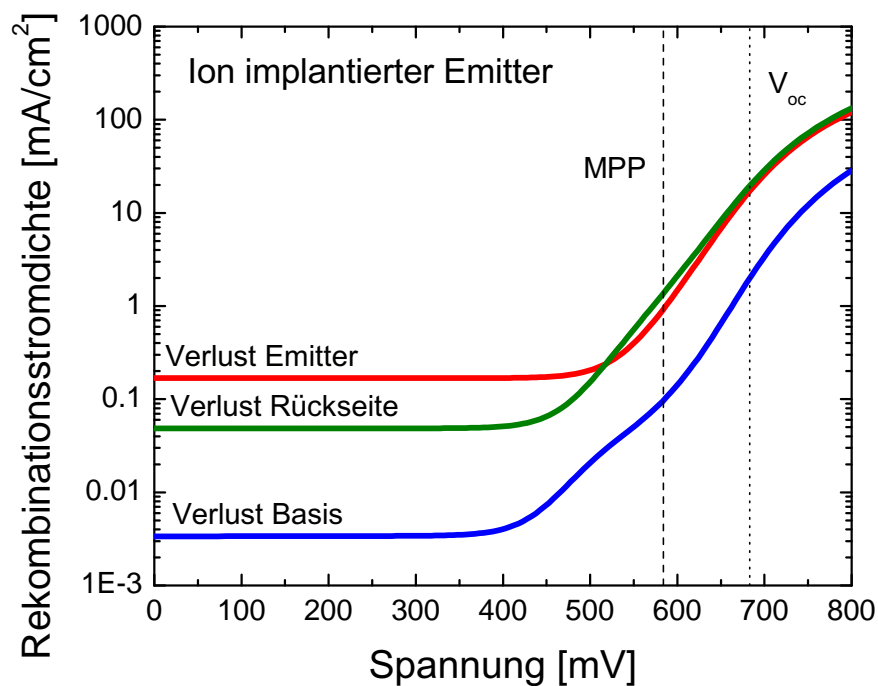


Abbildung 40: Aufgetragen ist die Verlustanalyse der PERC-Solarzelle mit ionenimplantiertem Emmitter. Unter MPP- und V_{oc} -Bedingungen trägt die Rückseite am stärksten zum Verlust bei. Die Qualität des Emitters ist somit wesentlich verbessert gegenüber dem PSG diffundierten.

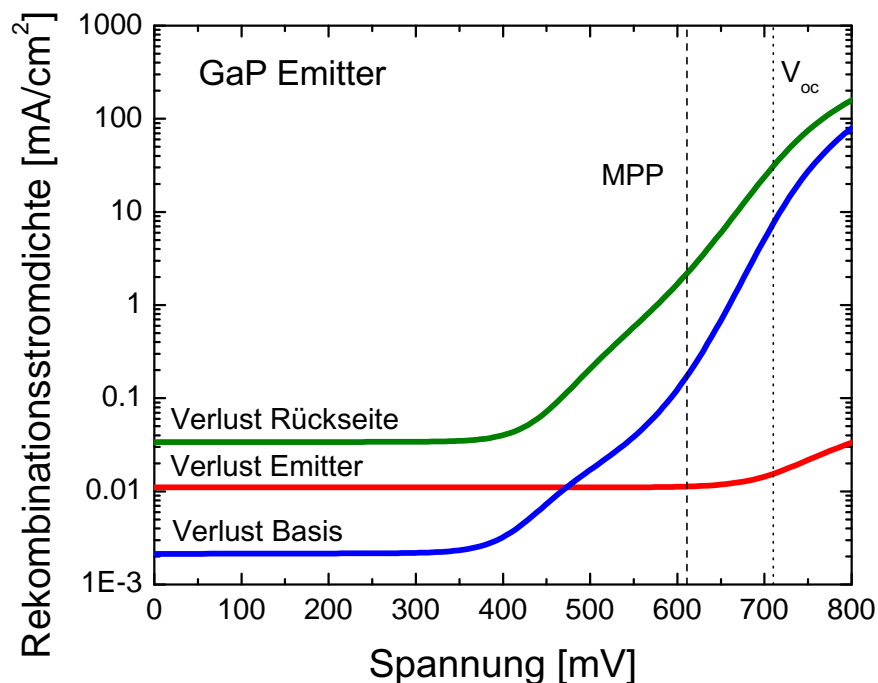


Abbildung 41: Aufgetragen ist die Verlustanalyse der PERC-Solarzelle mit Galliumphosphid-Emmitter. Unter MPP- und V_{oc} -Bedingungen dominiert der Verlust an der Rückseite. Auch die Verluste im Basismaterial tragen stark bei, wohingegen keine signifikante Erhöhung der Verluste in der Galliumphosphid Schicht zu beobachten sind.

Um das wesentlich verbesserte Verlustverhalten der GaP-Schicht zu verstehen ist, ein detaillierterer Blick in die Bandstruktur hilfreich. Im Falle der Phosphor-Emitter führt eine Vorwärtsspannung zur einer Verkleinerung der Bandverbiegung des Valenzbandes entlang des pn-Übergangs. Als Folge strömen Minoritätsladungsträger, in diesem Fall Löcher, in den Bereich des Emitters und führen zu einem starken Anstieg der Rekombination, bzw. erhöhen den Verlust in dieser Region der Solarzelle. In Abbildung 42 sind die Minoritätsladungsträgerdichten für alle vier Emitter dargestellt. Die Phosphor-Emitter zeigen einen starken Anstieg hin zu höheren Spannungen, während der GaP-Emitter nahezu konstante Werte zeigt. Zusätzlich sind die Spannungswerte für V_{oc} eingezeichnet. Es ist ersichtlich, dass in der GaP-Zelle unter V_{oc} -Bedingungen nur eine sehr geringe Anzahl an Minoritätsladungsträgern (Löchern) im Emitter vorliegt. Hierdurch verringert sich die Rekombination stark, da nicht genügend Rekombinationspartner für die Elektronen zur Verfügung stehen. In der Folge ergibt sich ein sehr geringer Anstieg im Verlust, wie in Abbildung 41 gezeigt wurde.

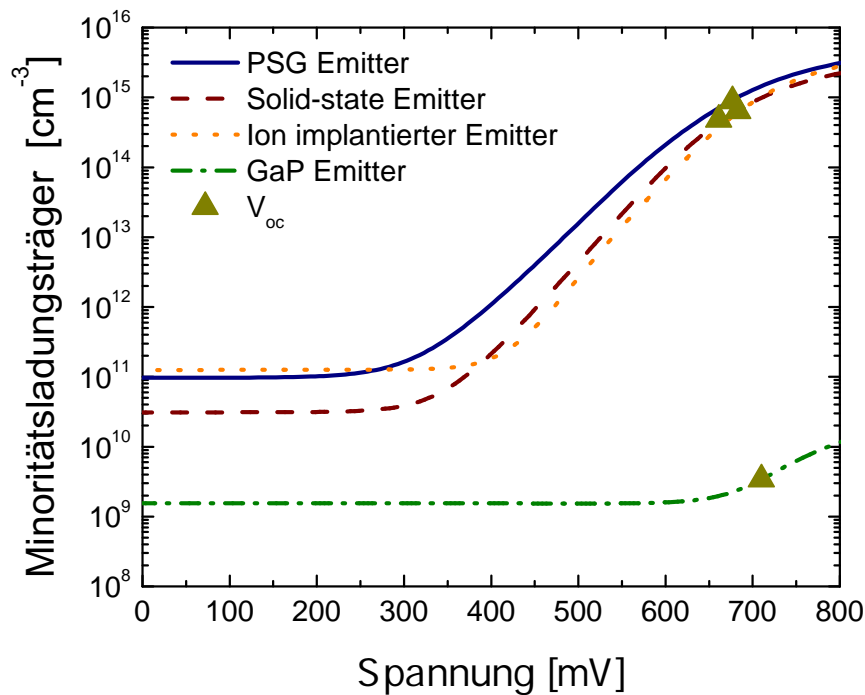


Abbildung 42: Auftragung der Minoritätsladungsträgerdichten in den Bereichen der verschiedenen Emitter. Zusätzlich ist V_{oc} der unterschiedlichen Solarzellen eingezeichnet. Die Phosphor dotierten Emitter zeigen einen starken Anstieg der Minoritäten in Richtung V_{oc} , während die Dichte im Galliumphosphid annähernd konstant bleibt.

Letztlich sei geklärt, warum die Minoritäten in der GaP-Zelle nicht, wie im Fall einer PERC-Zelle mit Phosphor-Emitter, ansteigen. Die Abbildung 43 zeigt das Banddiagramm

der GaP-Zelle unter V_{oc} Bedingungen. Galliumphosphid hat unter den gegebenen Dotierungskonzentrationen ein sehr tief liegendes Valenzband gegenüber Si. Zur Erinnerung, die Bandlücke von GaP ist 2.26 eV groß, die von Silizium hingegen nur 1.12 eV. Hierdurch wird das Eindringen von Minoritätsladungsträgern in den Bereich des Emitters, d.h. in die GaP-Schicht, verhindert. Durch die fehlenden Rekombinationspartner wird, wie oben beschrieben, die Rekombination erheblich reduziert aus dem der positive Effekt für die Effizienz resultiert.

Wie in Abbildung 41 zu sehen ist, steigt die Rekombinationsrate leicht zu hohen Spannungen hin an. Dieser Effekt ist durch eine erhöhte Rekombination aufgrund von Tunneleffekten zwischen Valenz- und Leitungsband hervorgerufen.

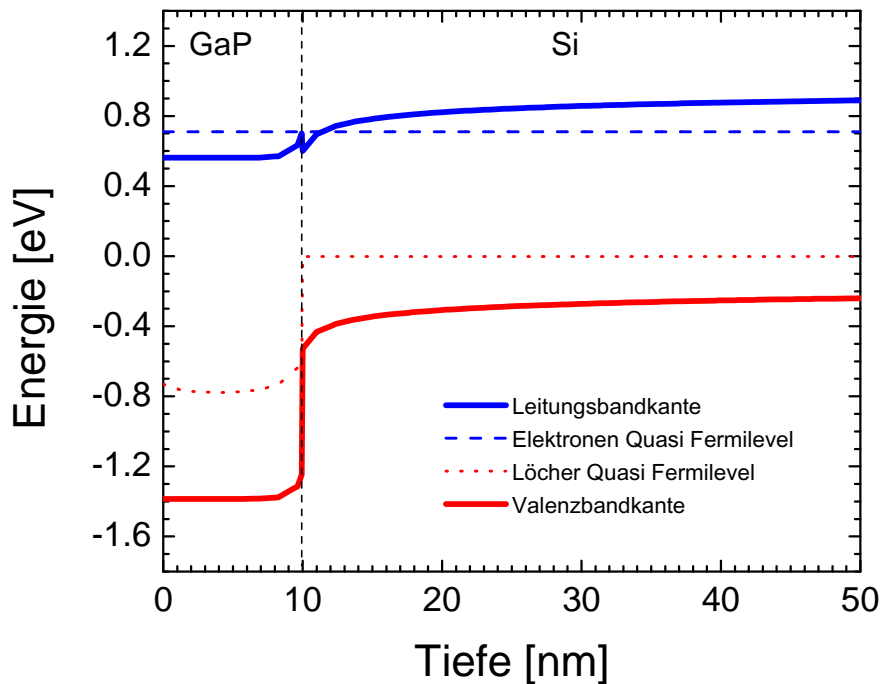


Abbildung 43: Simulierte Bandstruktur der GaP/Si PERC-Solarzelle unter V_{oc} -Bedingungen. Die tief liegende Valenzbandkante wirkt als nahezu idealer Löcher-Blocker und erklärt die geringen Minoritätsladungsträgerdichten aus Abbildung 42 in GaP.

3.3.3 Effizienzstabilität für Dotierungsunterschiede

Das Verhältnis der Dotierkonzentrationen in GaP und Si ist entscheidend für die Ausprägung des Banddiagramms der Solarzelle. In diesem Abschnitt werden Abweichungen von den optimierten Parametern aus Tabelle 3 beschrieben und die Auswirkungen auf die Zelleffizienz diskutiert. Hierfür wird die GaP-Zelle neu simuliert, wobei die Dotierkonzentrationen variiert werden und alle anderen Parameter so wie in Tabelle 3 bleiben. Hierbei

sei angemerkt, dass durch diese Vorgehen nicht zwangsläufig die maximale Effizienz der GaP-Zelle simuliert wird.

In den Abbildungen 44-47 sind die IV-Kurven-Parameter der GaP-Zelle für verschiedene Variationen der Dotierkonzentration dargestellt. V_{oc} zeigt ein relativ konstantes Verhalten für Dotierunterschiede in GaP. Hin zu sehr hohen Werten erfolgt ein leichter Abfall, welcher auf steigende Rekombinationsprozesse im GaP hindeutet. Der Hauptunterschied ist in der Variation der Dotierkonzentration von Si zu sehen. Mit steigender Konzentration fällt V_{oc} aufgrund der geringeren SRH-Lebensdauer in der Basis. Diese korreliert nach [11] mit der Dotierkonzentration über die Ausbildung von Bor-Sauerstoff-Komplexen, wie in Abschnitt 3.2.1 beschrieben.

J_{sc} verläuft ebenfalls relativ konstant, fällt jedoch bei sehr hohen Dotierkonzentrationen von GaP ab. Dies wird hervorgerufen durch einen sich stärker ausbildenden Spike (vgl. Spike in Abb. 43). Wird dieser höher, erzeugt er eine Barriere für die Elektronen, folglich sinkt der Fluss der Teilchen und somit J_{sc} . Weiterhin vermindert die leicht ansteigende Rekombination in diesen Dotierkonzentrationen ebenfalls den Teilchenstrom und somit J_{sc} .

Deutlichere Unterschiede sind im Füllfaktor zu beobachten (vgl. Abb. 46). Ein zu geringes Dotierlevel der GaP-Schicht führt hierbei zu einem starken Abfall im Füllfaktor. Dies wird hervorgerufen durch einen starken Anstieg des Schichtwiderstands R_{Sheet} in GaP. Mit einem erhöhten R_{Sheet} verringert sich der laterale Transport von Ladungsträgern entlang der GaP-Schicht. Als Folge verringert sich der Füllfaktor (vgl. Abb. 46), bzw. die Effizienz der Zelle (vgl. Abb. 47).

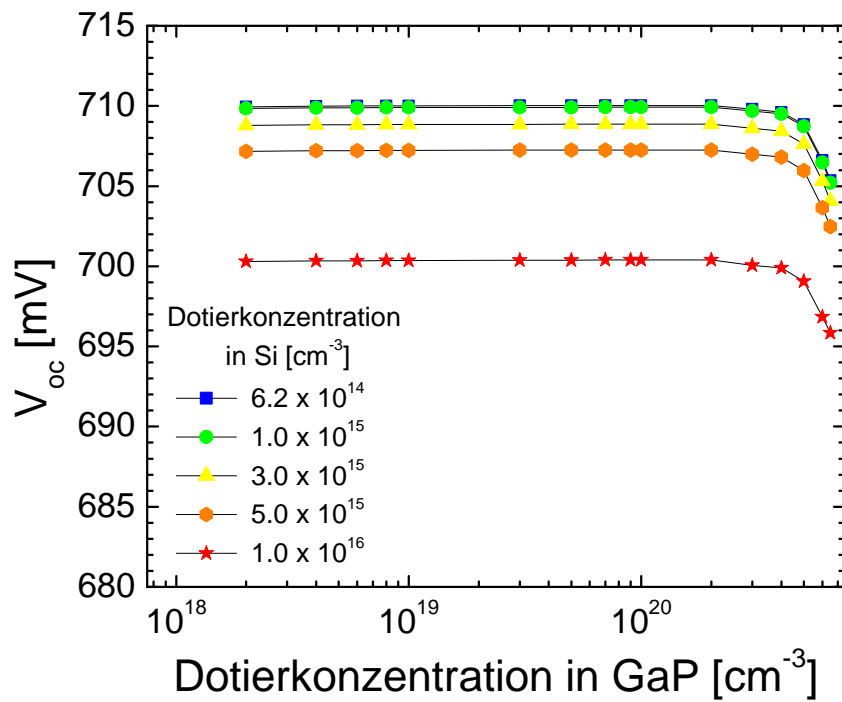


Abbildung 44: Auftragung von simulierten V_{oc} -Werten für variierte Dotierkonzentrationen in Galliumphosphid und Silizium.

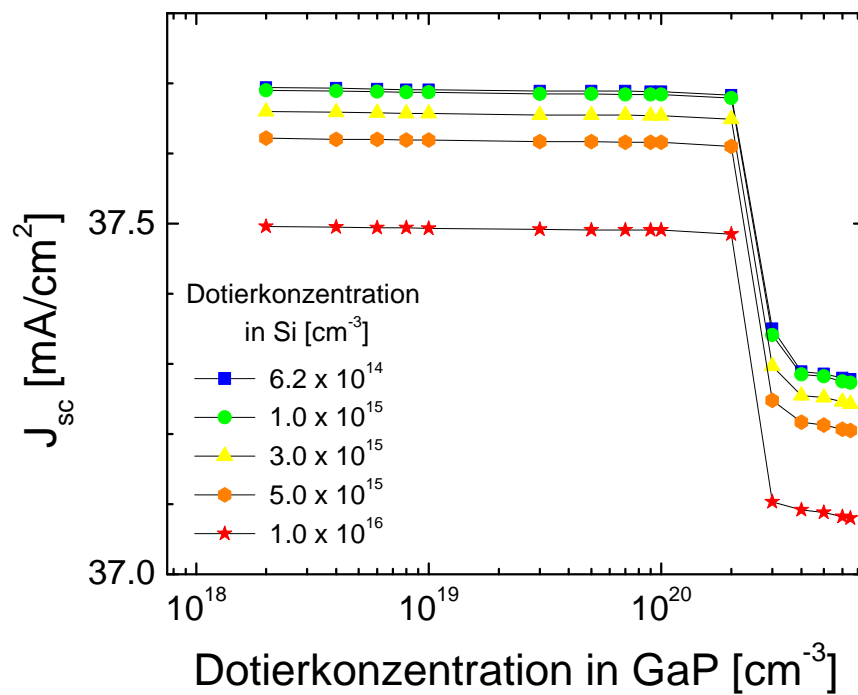


Abbildung 45: Auftragung von simulierten J_{sc} -Werten für variierte Dotierkonzentrationen in Galliumphosphid und Silizium.

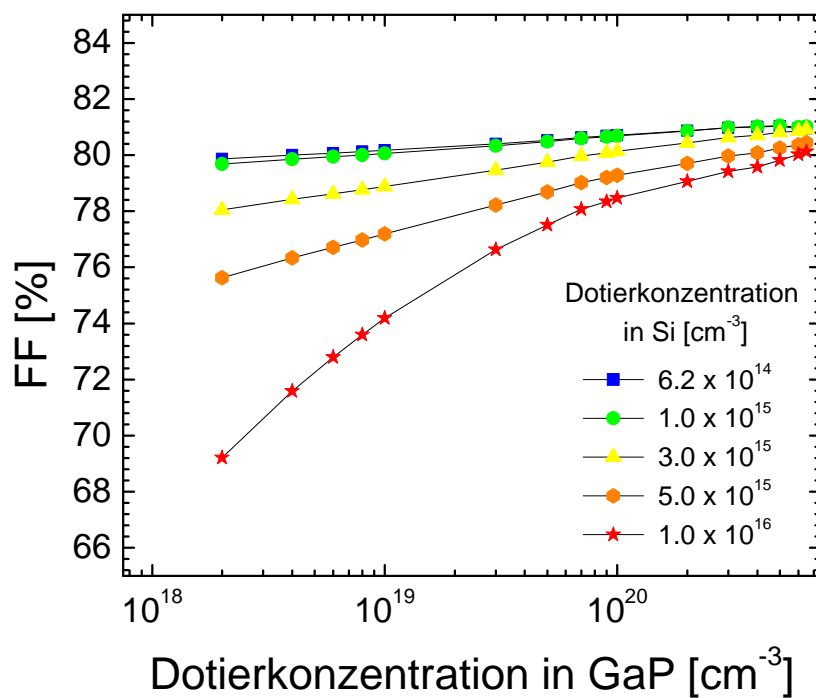


Abbildung 46: Auftragung von simulierten FF-Werten für variierte Dotierkonzentrationen in Galliumphosphid und Silizium.

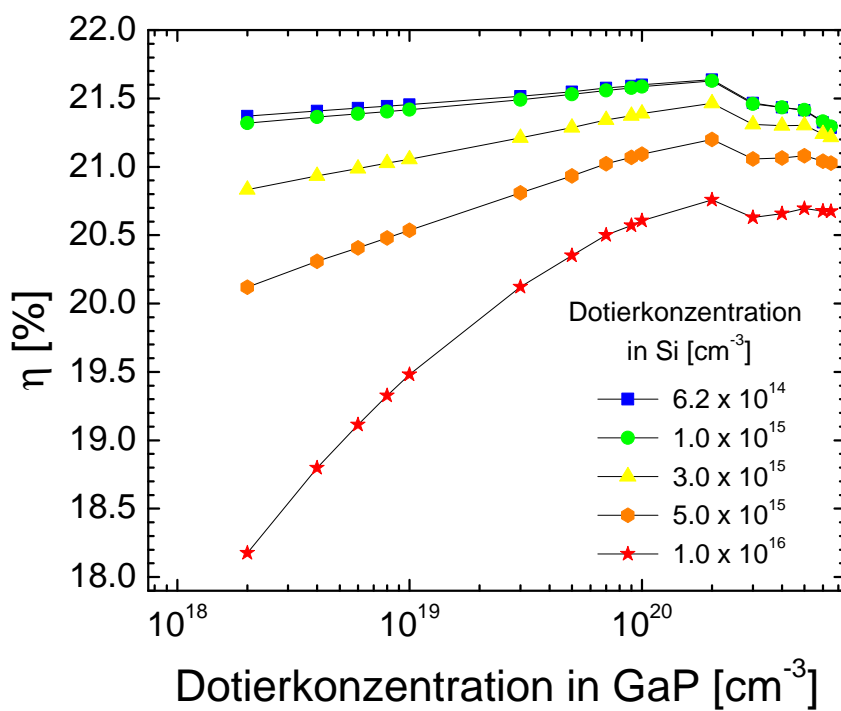


Abbildung 47: Auftragung von simulierten η -Werten für variierte Dotierkonzentrationen in Galliumphosphid und Silizium.

3.3.4 Effizienzstabilität für Elektronen-Affinitätsunterschiede

Die Elektronenaffinität von GaP hat ebenfalls einen starken Einfluss auf das Banddiagramm. Da die experimentelle Bestimmung dieser Größe schwierig ist, wurde in einer weiteren Studie die Auswirkung einer geänderten Affinität (Standard $\chi = 3.8$ eV nach [55]) auf die Effizienz der GaP/Si untersucht. Alle anderen Parameter sind konstant gehalten worden, weshalb Unterschiede in der Effizienz hin zu höheren Werten durch geänderte Dotierungskonzentrationen nicht auszuschließen sind. In der Abbildung 48 sind die Effizienzen für variierte Elektronenaffinitäten χ und für verschiedene Rekombinationsgeschwindigkeiten S_{het} in der Grenzschicht zwischen GaP und Si dargestellt. Für kleinere Werte von χ ist ein geringer Abfall zu beobachten. Hervorgerufen wird dieser durch einen sich ausbreitenden Spike (vgl. $\chi = 3.3$ eV in Abb. 49) und somit durch eine Verringerung von J_{sc} . Wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, wirkt der Spike als Potentialbarriere für die Elektronen und verursacht die Verringerung des Ladungstransports hin zum Kontakt der Zelle. Für hohe Werte von χ , ab ca. 4.1 eV, ist ein größerer Verlust zu beobachten. Durch das hohe χ im GaP schiebt sich die Valenzbandkante an der Grenzfläche zwischen GaP und Si nach oben (vgl. $\chi = 4.3$ eV in Abb. 49). Hierdurch steht eine stark vergrößerte Anzahl an Majoritätsladungsträgern (Löcher) aus dem Silizium an der Grenzfläche zur Verfügung, wodurch es zu hohen Verlusten aufgrund der Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit an der Grenzfläche kommt. Dieser Effekt wird verdeutlicht durch den starken Einfluss des variierten S_{het} -Wertes in der Abbildung 48.

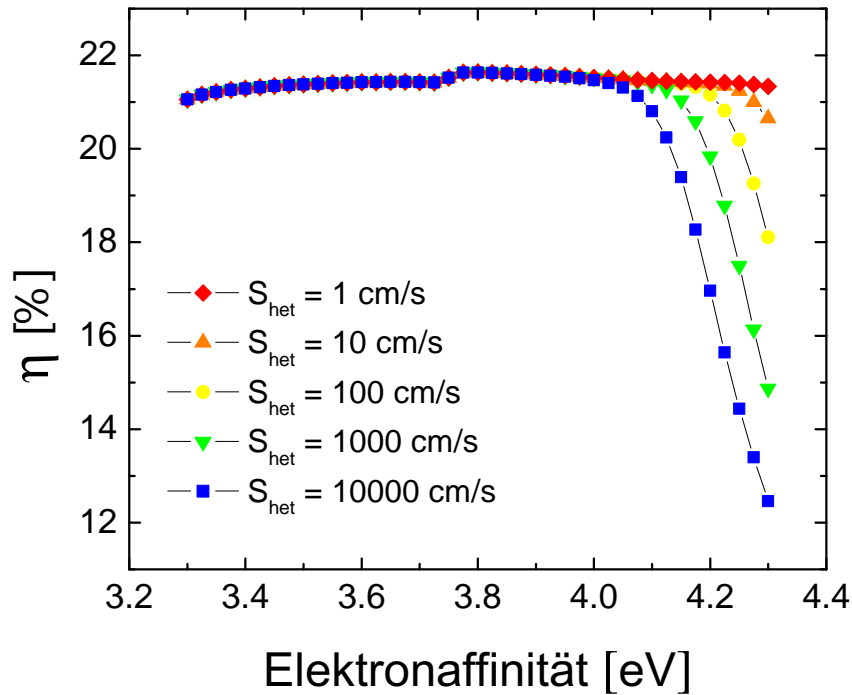


Abbildung 48: Simulierte Effizienzen von GaP/Si PERC-Solarzellen mit variierten Elektronenaffinitäten χ und Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeiten S_{het} an der Grenzfläche zwischen GaP und Si.

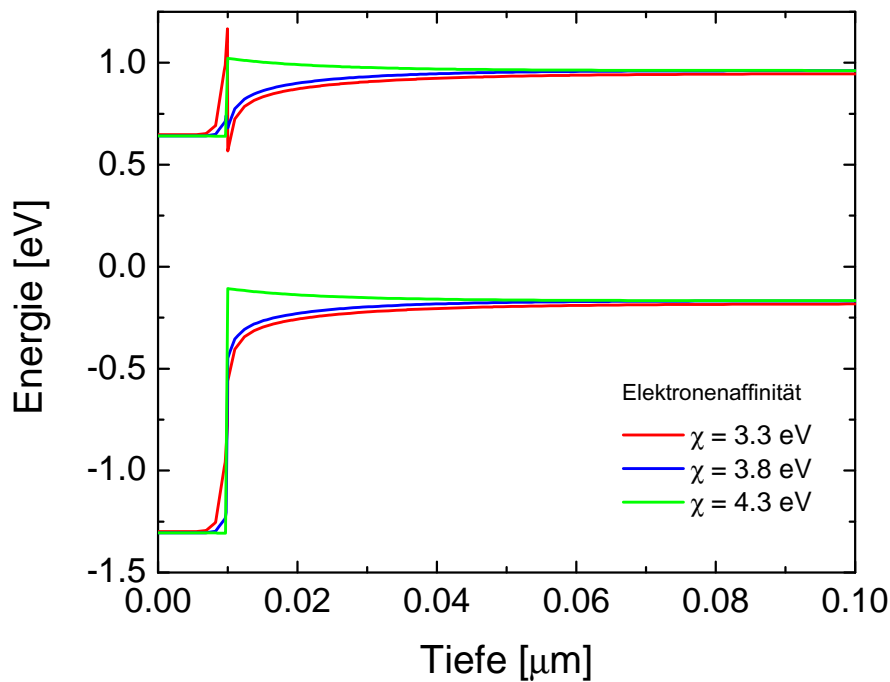


Abbildung 49: Simulierte Leitungs- und Valenzbandkanten für verschiedene Elektronenaffinitäten. Ein starker Anstieg der Majoritätsträgerkonzentration im Silizium (Löcher) an der Grenzfläche zu GaP ist für höhere Werte von χ aufgrund der Bandverbiegung zu gegeben.

3.3.5 Effizienzstabilität für verschiedene S-Werte

Wie im vorherigen Abschnitt gezeigt, können die Rekombinationsgeschwindigkeiten an den Grenzflächen einen starken Einfluss haben. Aus diesem Grund wurde der Einfluss in einer weiteren Simulationsstudie untersucht. Hierbei sind alle anderen in Kapitel 3.3.1 angegebenen optimierten Parameter für die GaP-Zelle konstant gehalten wurden, bis auf die S-Werte. Im Einzelnen wurden variiert, der S-Wert an der Vorderseite S_{front} , im Heteroübergang S_{het} und an der Rückseite S_{rear} .

Das Ergebnis ist in Abbildung 50 dargestellt. Wie in PERC-Solarzellen bekannt, verringert sich die Effizienz stark mit zunehmendem S_{rear} . Gegenteilig hierzu verhalten sich die S-Werte an der Vorderseite der Solarzelle. Der Wert von S_{front} hat nahezu keinen Einfluss auf die Effizienz der Solarzelle. Dies folgt aus der geringen Minoritätsladungsträgerdichte in der GaP-Schicht. Es stehen nicht genügend Minoritäten zur Verfügung, um die Rekombination an der Grenzfläche signifikant zu erhöhen. Für die Rekombination im Heterointerface S_{het} ergibt sich erst ab ca. 10^5 cm/s ein leichter Abfall in der Effizienz. Der Grund hierfür ist die hoch asymmetrische Dotierung am Interface. Hierdurch stehen ebenfalls nur geringe Mengen an Minoritäten zur Verfügung, die eine Erhöhung von S_{het} verursachen können.

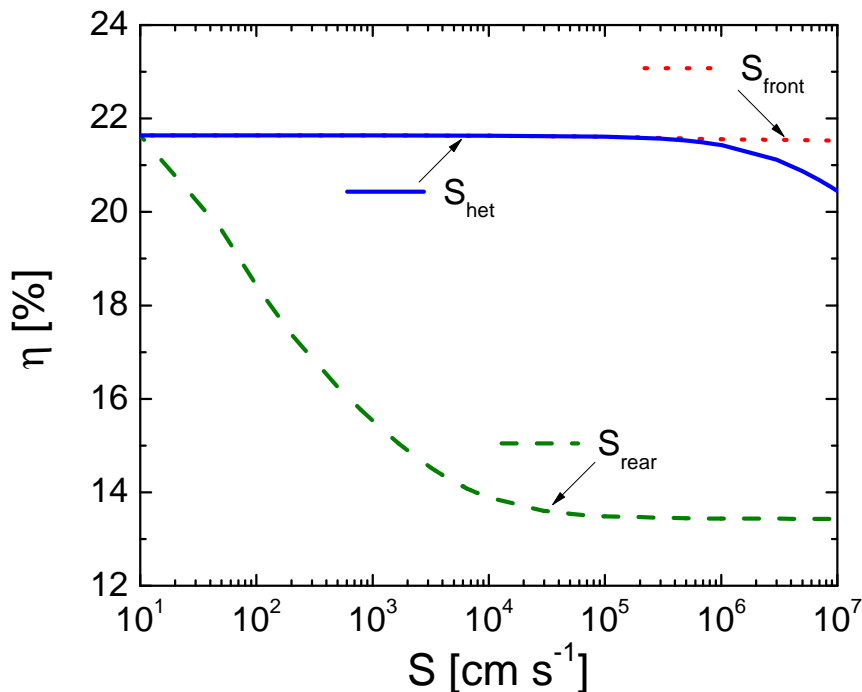


Abbildung 50: Auftragung der Effizienz einer GaP/Si-Solarzelle für verschiedene Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeiten.

3.3.6 Abschließende Bemerkungen

Ein realistisches Simulationsmodell für eine GaP/Si-Solarzelle wurde präsentiert. Ausgehend von den Simulationen konnte gezeigt werden, dass eine signifikante Erhöhung in Standard-Solarzellen möglich ist, wenn die Rekombination durch Heteroübergänge reduziert wird. Für die GaP/Si PERC-Solarzelle ist ein Anstieg von 49 mV in V_{oc} und eine Erhöhung der Effizienz η von 1.1 % gegenüber einem PSG produzierten Emitter gezeigt worden. Da Prototypen dieser Zellstruktur bereits 1988 experimentell umgesetzt wurden, sind weitere Versuche mit den hier gezeigten Prozessparametern anzustreben.

Letztlich bleibt die Frage, wie die Solarzelle der Zukunft im Hinblick auf ihre Dotierungsprofile, d.h. Emitter und BSF, aussehen könnte. Das Basismaterial wird aus Kostengründen vermutlich Silizium bleiben. Wenn auf diesem geeignete Materialien deponiert werden könnten, die die konventionellen BSFs und Emitter ersetzen, wäre in einer Verlustanalyse, wie hier für GaP gezeigt, die Solarzelle nur noch durch den Einfluss des Basismaterials beschränkt. Hieraus ergäben sich vielversprechende Kombinationen im Sinne der Effizienz einer solchen Solarzelle.

4 Multikristallines Silizium

Ziel dieses Kapitels ist es, ein einfaches Kriterium zur Charakterisierung von multikristallinem Silizium (mc-Si) zu entwickeln. Ausgehend von einem Simulationsmodell für multikristalline Solarzellen wird über die Theorie der generalisierten Mittelwerte ein solches Kriterium aufgezeigt. Im Gegensatz zu früheren mittelwertbasierten Kriterien für Lebensdauer-Verteilungen von mc-Si [66, 67], welche einen globalen Mittelwert zur Beschreibung vorschlagen, wird in dieser Arbeit gezeigt, dass Lebensdauer-Verteilungen von unterschiedlichen Solarzellen jeweils einen individuellen Mittelwert besitzen. Für diesen wird in einer weiteren Prozedur ein geeignetes Verfahren aufgezeigt, das die individuellen Mittelwerte bestmöglich approximiert.

4.1 Einleitung

In den beiden vorherigen Kapiteln wurde gezeigt, dass der Emitter einen starken Einfluss auf die Effizienz einer Solarzelle hat. Ähnliche Überlegungen lassen sich für das BSF auf der Rückseite einer Solarzelle anstellen. Gegenwärtig befindet sich die PV-Industrie in der Einführung des PERC-Solarzellkonzeptes, bei dem die Rekombinationsverluste sowohl im Emitter als auch im BSF wesentlich verkleinert sind. Hierdurch wird der Verlust des Siliziumbasismaterials entscheidender für die Effizienz. Da über die Hälfte aller Solarzellen (55% nach [63]) aus multikristallinem Si (mc-Si) hergestellt werden, widmet sich dieses Kapitel der Charakterisierung von multikristallinem Silizium.

Der wesentliche Parameter, durch den die Qualität von multikristallinem Material beschrieben wird, ist die Lebensdauer τ_{bulk} der Überschussladungsträger. Gewöhnlicher Weise zeigen multikristalline Wafer ein großes Spektrum an verschiedenen Bereichen mit unterschiedlicher Lebensdauer. Grund für die unterschiedlichen Lebensdauern in den verschiedenen Bereichen sind insbesondere Kristallversetzungen und metallische Verunreinigungen, die häufig entscheidender sind als Bohr-Sauerstoff-Komplexe. Insbesondere wurden Fe, Ni, Cr, Cu, Co und Mo in mc-Material nachgewiesen. Diese Atome erzeugen im Halbleitermaterial Störstellen für die Rekombination von Elektronen und Löchern, d.h. sie verringern die Lebensdauer. Dies ist ähnlich dem im zweiten Kapitel charakterisierten inaktivem Phosphor. In der Tat wurden Präzipitate und Cluster aus vielen Verunreinigungs-Atomen in mc-Si nachgewiesen, insbesondere wenn ihre Gesamtkonzentration sehr hoch ist [63]. Weiterhin finden sich Verunreinigungen in defektreichen Gebieten des Kristalls, wie beispielsweise an Versetzungen und Korngrenzen. Lagern sich Verunreinigungen an Versetzungen an, so ist die gängige Meinung, dass die Rekombination an diesen erhöht ist. Da Versetzungen und andere Kristalldefekte ohnehin aktive Rekombinationsstellen darstellen, wird dieser Effekt somit zusätzlich verstärkt. Das generelle Verständnis der

Interaktionen von Defekten und Metallen in multikristallinen Silizium ist Gegenstand aktueller Forschung und nicht vollständig verstanden [63].

Angesichts der relativ hohen Konzentrationen von Versetzungen und Metallen in mc-Si und ihrer negativen Auswirkung auf die Lebensdauer im Material, ist multikristallines Silizium vor der Solarzellproduktion eher ungeeignet für hohe Effizienzen. Einen erheblichen Einfluss auf die Lebensdauer während der Produktion hat der so genannte Gettereffekt. Dieser führt zu einer massiven Steigerung der Lebensdauer im mc-Material und somit zu höheren Effizienzen. Bei diesem Effekt handelt es sich um die Umlagerung von metallischen Verunreinigungen, wie sie beispielsweise während der Phosphordiffusion geschieht. Das PSG, wie im ersten Kapitel dieser Arbeit beschrieben, wirkt hierbei als Senke für die Verunreinigungen und nimmt diese auf. Nach dem Diffusionsschritt wird das PSG von der Solarzelle durch Rückätzen entfernt und somit bleibt eine verminderte Konzentration an metallischen Verunreinigungen im mc-Si zurück [63].

Ziel dieses Kapitels ist es, ein geeignetes Kriterium abzuleiten, das aus der Lebensdauer-Verteilung in mc-Material eine Aussage über die resultierende Effizienz einer Solarzelle macht. Hierfür wird im ersten Schritt ein numerisches Simulationsmodell vorgestellt, welches die typischen IV-Kurven-Parameter einer mc-Si-Solarzelle präzise anhand der Lebensdauer-Verteilung und den verwendeten Prozessparametern beschreibt. Das Modell wird anschließend verwendet, um ein einfaches Kriterium für die Mittelung von Lebensdauern abzuleiten. Im Vergleich zu konventionellen Mittelungen, wie dem arithmetischen, harmonischen oder geometrischen Mittelwert, zeichnet sich das neu abgeleitete Kriterium durch eine höhere Präzision bei der Charakterisierung von mc-Si-Lebensdauer-Verteilungen aus. In einer beispielhaften Fall-Studie, in der 1000 verschiedene Lebensdauer-Verteilungen analysiert werden, sortiert das neue Kriterium nur 13 Wafer fälschlicherweise aus. Im Gegensatz dazu werden fälschlich 158 Wafer bei der Verwendung des arithmetischen Mittelwerts, 109 Wafer bei der Verwendung des geometrischen Mittels, und 78 Wafer bei der Verwendung des harmonischen Mittels aussortiert.

Weiterhin wird der Einfluss der Bereiche mit niedrigen Lebensdauern auf die mc-Zelle quantifiziert. Es zeigt sich, dass Bereiche mit niedrigen Lebensdauern nicht durch Bereiche mit hohen Lebensdauern ausgeglichen werden können. Der Wirkungsgrad von mc-Si-Solarzellen ist demnach absolut durch die Bereiche mit geringen Lebensdauern limitiert.

4.2 Methoden und Modelle

4.2.1 Simulationsmodell für multikristalline Solarzellen

Um mc-Si-Solarzellen zu simulieren, wird der folgende Ansatz gewählt [68]. Die Überschussladungsträger $\tau_{\text{bulk}}(x, y)$ eines mc-Si-Wafers werden experimentell gemessen. An-

schließlich wird die Verteilung von $\tau_{\text{bulk}}(x, y)$ in einem Histogramm betrachtet. Das Histogramm enthält in Abhängigkeit von der gewählten Diskretisierung, d.h. Anzahl der gewählten Bins n , zwei wichtige Informationen. Zum Einen die verschiedenen Lebensdauern τ_i und zum Anderen den dazugehörigen Flächenanteil vom Histogramm A_i , wobei die Summe aller A_i die totale Fläche des Wafers ergibt. Im nächsten Schritt werden n monokristalline Solarzellen mit den konstanten Lebensdauern τ_i simuliert. Alle anderen Parameter, wie die Geometrie, Basisdotierung, Emitter, BSF etc. werden hierbei konstant gehalten. Diese Sequenz von Simulationen ergibt n IV-Kurven $I(V)_{\text{mono}}$, welche sich nur durch die aus dem Histogramm entstandenen Lebensdauern τ_i unterscheiden. Diese IV-Kurven werden anschließend parallel in einer Spice-Simulation verschaltet und mit den Flächenanteilen A_i aus dem Histogramm gewichtet. Hieraus ergibt sich die IV-Kurve einer multikristallinen Solarzelle $I(V)_{\text{multi}}$. Das Vorgehen ist in der Abbildung 51 schematisch dargestellt.

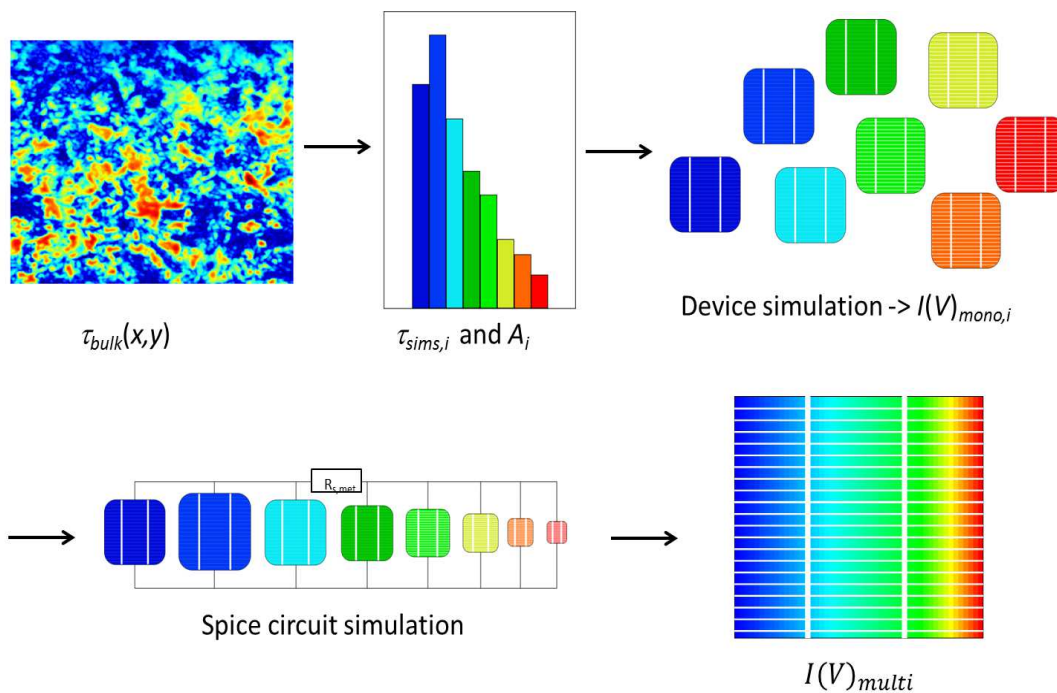


Abbildung 51: Schematische Darstellung des mc-Simulationsmodells. Aus Messung der räumlichen Lebensdauern-Verteilung $\tau_{\text{bulk}}(x, y)$ wird ein Histogramm erstellt. Die aus einem Histogramm erhaltenen Lebensdauern τ_i und Flächenanteile A_i werden anschließend als Eingangsparameter für eine kombinierte Device- und Spice-Simulation genutzt. Hieraus ergibt sich die IV-Kurve einer multikristallinen Solarzelle.

4.2.2 Generalisierte Mittelwerte

Wie Eingangslösung erläutert soll ein Kriterium abgeleitet werden, um die Lebensdauerverteilung von mc-Si-Material zu charakterisieren. Ein möglicher Ansatz ist hierbei die Bildung eines Mittelwertes der gemessenen Lebensdauern $\tau_{\text{bulk}}(x, y)$. Um keinerlei Einschränkungen bezüglich des Mittelwertes zu erfahren, wird die Theorie der generalisierten Mittelwerte genutzt. Diese besagt, dass der generalisierte Mittelwert M_p einer Menge von Zahlen, in diesem Fall von Lebensdauern $\tau_1 \dots \tau_n$, gleich

$$M_p(\tau_1 \dots \tau_n) = \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \tau_i^p \right)^{1/p} \quad (61)$$

ist. Der entscheidende Parameter in dieser Gleichung ist der so genannte p -Wert. Dieser kennzeichnet die Art des Mittelwertes. Konventionelle Vertreter dieses Wertes sind $p = 1$ für den arithmetischen Mittelwert, $p = -1$ für den harmonischen Mittelwert und $p = 0$ für den geometrischen Mittelwert. Es sei angemerkt, dass bei $p = 0$ im Exponenten der Gleichung nicht durch 0 dividiert wird, sondern dieser Fall durch eine Grenzwertapproximation, mit der Formel konsistent, beschrieben werden kann.

In Abbildung 52 ist ein Beispiel einer möglichen Lebensdauerverteilung und den resultierenden generalisierten Mittelwerten M_p in Abhängigkeit von p dargestellt. Mit steigendem p -Wert steigt der Mittelwert M_p . Der p -Wert ist demnach ein Maß für die Gewichtung der Lebensdauern. Ein höherer p -Wert gewichtet die höheren Lebensdauern stärker und ergibt somit einen höheren Wert von M_p .

In den späteren Abschnitten werden geeignete p -Werte abgeleitet, um mc-Si zu charakterisieren. Diese werden dann, wie oben angesprochen, mit den konventionellen p -Werten im Hinblick auf ihre Aussagekraft verglichen.

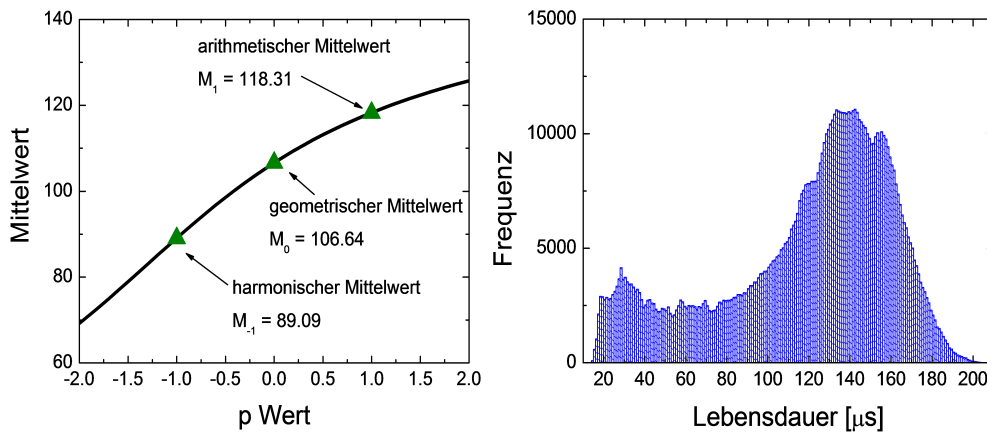


Abbildung 52: Histogramm einer typischen Lebensdauerverteilung eines mc-Wafers (rechts). Aus der Verteilung berechnete Mittelwerte M in Abhängigkeit des p -Wertes (links).

4.2.3 Künstliche Lebensdauerverteilungen

Mit dem Simulationsmodell für mc-Solarzellen und der Theorie der generalisierten Mittelwerte stehen die mathematischen Werkzeuge für die folgenden Untersuchungen zur Verfügung. Einige experimentelle Lebensdauerverteilungen zum Nachweis der Präzision des Simulationsmodells werden betrachtet. Für die Herleitung eines geeigneten Mittelwerts werden jedoch hunderte bis tausende Verteilungen mit unterschiedlichen Ausprägungen der Lebensdauern benötigt. Um diese zu erzeugen, wird nun das Konzept von künstlichen Lebensdauerverteilungen vorgestellt.

Eine experimentell bestimmte Lebensdauerverteilung ist letztlich eine Matrix mit x Einträgen verschiedener $\tau_{\text{bulk}}(x, y)$ Werte. Die künstlichen Verteilungen orientieren sich hieran, sie werden über die Generation von zufälligen $\tau_{\text{bulk}}(x, y)$ -Werte erstellt. Der mathematische Rahmen hierfür ist folgender: Als erste Randbedingung für die künstlichen Verteilungen wird die Zahl $x = 10^6$ gesetzt. Dieser Wert von x entspricht der Größe eines experimentellen Datensatzes. Er wird für alle Verteilungen konstant gehalten. Zweitens, jedes aus experimentellen Daten bestimmte Histogramm hat eine niedrigste Lebensdauer τ_{min} . Diese wird durch einen Zufallsalgorithmus zwischen $\tau_{\text{min}} = (1-30) \mu\text{s}$ gewählt (vgl. Abb. 53). Weiterhin hat jedes Histogramm eine maximale Lebensdauer τ_{max} , welche im Bereich von $\tau_{\text{max}} = (100-200) \mu\text{s}$ ebenfalls durch einen Zufallsalgorithmus bestimmt wird. Die Werte für τ_{min} und τ_{max} sind frei wählbar und wurden aufgrund der Erfahrungen mit dem untersuchten Material gewählt. Zusätzlich sollen einige Bereiche des Histogramms

akzentuiert werden, d.h. einige Lebensdauerbereiche sollen stärker betont werden als die übrigen. Hierfür wird, ebenfalls durch einen Zufallsalgorithmus, eine Lebensdauer $\tau_1 \geq \tau_{\min}$ gewählt, in Kombination mit einer Lebensdauer $\tau_2 > \tau_1$, aber $\tau_2 \leq \tau_{\max}$. Hierdurch wird ein Bereich innerhalb der Verteilung gewählt, wie in Abbildung 53 dargestellt, der stärker ausgeprägt ist. Die Größe des Bereichs zwischen τ_1 und τ_2 wird durch einen weiteren Zufallsparameter A_1 gewählt. Als letzter freier Parameter ist die Anzahl der übrigen Lebensdauern A_0 vorhanden. Dieser wird systematisch variiert, bis die Randbedingung von $x = 10^6$ Elementen in der Verteilung erfüllt ist.

Durch diesen Algorithmus können tausende künstliche Lebensdauerverteilungen erzeugt werden, die unterschiedlichste Verteilungen von Lebensdauern zeigen.

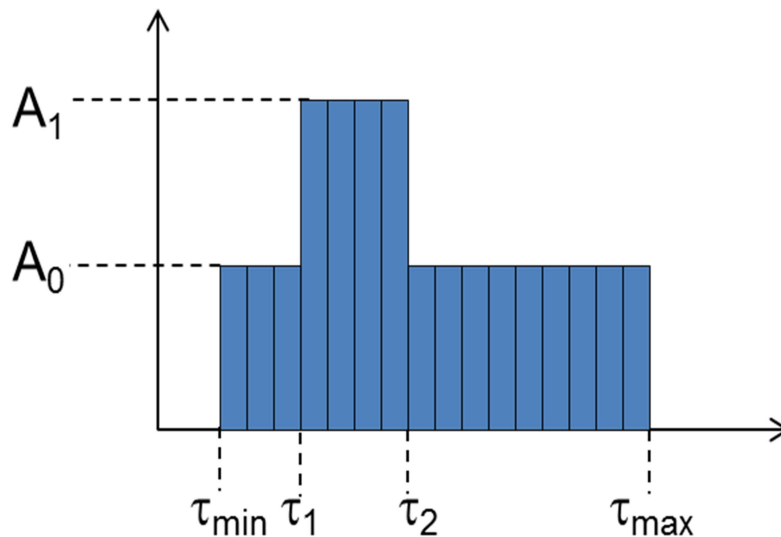


Abbildung 53: Schematische Darstellung einer künstlichen Lebensdauerverteilung.

4.3 Ergebnisse

4.3.1 Test des Multimodells

Im Folgenden wird die experimentelle Bestimmung von Lebensdauerverteilungen an mc-Wafern beschrieben. Da sich die Verteilung der Lebensdauern durch den beschriebenen Gettereffekt stark ändert, wurden als Ausgangsproben fertig produzierte mc-Zellen genutzt. Für die Messung der Lebensdauern $\tau_{\text{bulk}}(x, y)$ wurden von den Zellen die Vorderseitenmetallisierung, d.h. die Finger und Busbars, entfernt. Anschließend wurde der Emitter durch eine Säure zurückgeätzt um etwaige Beeinflussungen der Messungen auszuschließen. Hierdurch können Lebensdauern $\tau_{\text{bulk}}(x, y)$ im Basismaterial nach gettern bestimmt werden. Anschließend wurden die Wafer mit Al_2O_3 passiviert. Durch die Messung kann

nun die effektive Überschussladungsträgerdichte τ_{eff} bestimmt werden. Diese hängt mit $\tau_{\text{bulk}}(x, y)$ in folgender Weise zusammen [64]:

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} = \frac{1}{\tau_{\text{bulk}}} + \frac{2S}{W} = \frac{1}{\tau_{\text{SRH}}} + \frac{1}{\tau_{\text{Auger}}} + \frac{1}{\tau_{\text{rad}}} + \frac{2S}{W} \quad (62)$$

wobei S die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit und W die Probendicke sind. Unabhängige Messungen [65] zeigen, dass $S \approx 5 \text{ cm/s}$ ist, weshalb der Term in der Gleichung (62) vernachlässigt wurde. Die eigentlichen Messungen wurden am Institut für Solarenergieforschung (ISFH) durch eine Photolumineszenz-Methode [69-71] von Herrn Dr. Karsten Bothe durchgeführt. Zwei Beispiel von gemessenen Lebensdauern an Wafern sind in der Abbildung 54 gezeigt.

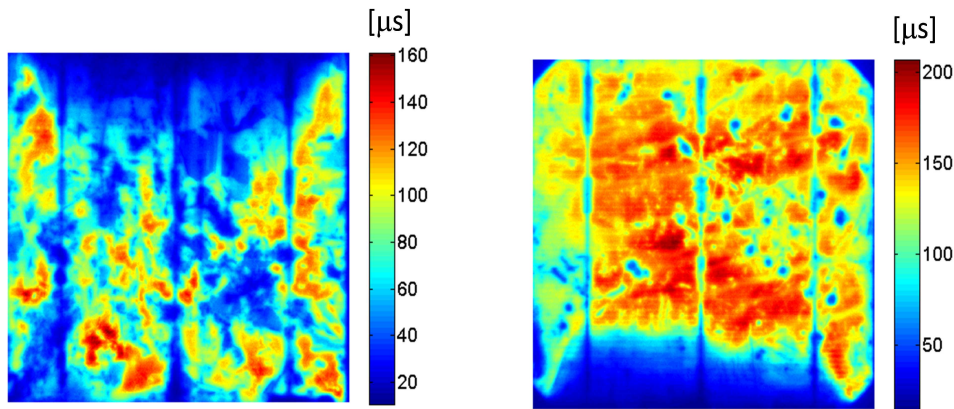


Abbildung 54: Lokale Überschussladungsträger gemessen an einer industriellen multikristallinen Solarzelle.

Insgesamt wurde die beschriebene Prozedur an sechs verschiedenen Wafern durchgeführt. Jeweils drei der Wafer stammen von verschiedenen Ingots, um eine möglichst inhomogene Verteilung von Proben zu gewährleisten. Die Zellen wurden, wie eingangs erwähnt, vollständig prozessiert und ihre IV-Kurven wurden mit einem Flash-Tester der Firma Halm gemessen. Die Zellherstellung sowie die Messung der IV-Kurven-Parameter sind bei der SolarWorld Innovations GMBH unter Aufsicht von Herrn Dr. Gerd Fischer durchgeführt worden. Aus den Messungen konnten die charakteristischen Parameter J_{sc} , V_{oc} , FF und η bestimmt werden, welche im Folgenden als Referenz für die Qualität des in Abschnitt 4.2.1 beschriebene Simulationsmodells dienen. Hierbei wurden die Emitter und BSFs an Referenzproben gemessen und in die Simulation der n monokristallinen Zellen

einbezogen. Diese Messungen wurden ebenfalls am ISFH von Herrn Dr. Karsten Bothe durchgeführt. Die bestimmten $\tau_{\text{bulk}}(x, y)$ -Werte wurden in der Simulation als τ_{SRH} genutzt. Der letzte für die Simulation gebrauchte, freie Parameter ist die SRH-Lebensdauer im Aluminium-BSF. Diese korreliert mit den sich bildenden Al-O-Komplexen [72] und hängt somit von den Prozessbedingungen ab [73]. Zum Angleichen dieser wurde eine Prozedur, wie in [74] beschrieben, genutzt.

Tabelle 4 zeigt einen Vergleich der experimentell bestimmten und der simulierten IV-Kurven-Parameter. Insgesamt ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung. V_{oc} wird mit einer Präzision von etwa 3 mV wieder gegeben. Der Füllfaktor ist im Vergleich die unpräziseste Größe, was daran liegt, dass die Widerstandsverluste für alle Zellen als gleich groß angenommen werden.

Dieser Vergleich spiegelt die hohe Präzision des Simulationsmodells wieder. Das Modell beschreibt Solarzellen mit unterschiedlicher Verteilung von Lebensdauern und aus unterschiedlichen Brick-Basismaterialien. Da für die folgenden Ausführungen riesige Mengen an Verteilungen benötigt werden, wird auf die künstlichen Lebensdauerverteilungen (vgl. Abschnitt 4.2.3) zurückgegriffen.

| | | Experiment | | Simulation | | | |
|----------|-----------------------|------------|--------|------------|-----------------------|-------|--------|
| V_{oc} | J_{sc} | FF | η | V_{oc} | J_{sc} | FF | η |
| [mV] | [mA/cm ²] | [%] | [%] | [mV] | [mA/cm ²] | [%] | [%] |
| 614.0 | 33.66 | 78.36 | 16.20 | 612.8 | 33.56 | 78.58 | 16.16 |
| 612.8 | 33.56 | 78.48 | 16.15 | 612.2 | 33.53 | 78.57 | 16.13 |
| 615.2 | 33.53 | 78.39 | 16.17 | 615.6 | 33.72 | 78.63 | 16.32 |
| 619.7 | 34.17 | 78.72 | 16.67 | 619.3 | 34.72 | 78.52 | 16.66 |
| 618.9 | 34.23 | 78.75 | 16.68 | 161.9 | 34.13 | 78.44 | 16.51 |
| 619.7 | 34.14 | 78.85 | 16.68 | 617.5 | 34.17 | 78.48 | 16.56 |

Tabelle 4: Experimentell bestimmte und simulierte IV-Kurven-Parameter von multikristallinen Solarzellen.

Eine abschließende Anmerkung zur Diskretisierung der Verteilungen sei gegeben. Das Modell ist abhängig von der Anzahl der im Histogramm verwendeten Bins n . Wird die Anzahl n für dieselbe Verteilung variiert, hat dies einen Einfluss auf die Ergebnisse. Aus diesem Grund wurde im Vorfeld eine separate Studie durchgeführt, in der die Anzahl der Bins systematisch variiert wurde. In Abhängigkeit der variierten Binanzahl n wurden die resultierenden IV-Kurven-Parameter verglichen. Es zeigt sich, dass 20 Bins bei den hier untersuchten Proben bereits ausreichend sind, um stabile Ergebnisse der IV-Kurvenparameter mit dem Modell zu erzielen. Da insbesondere die niedrigeren Lebensdauern einen Einfluss auf die resultierenden Parameter haben, wurde zur Absicherung in dieser Arbeit stets die maximale Anzahl an ganzzahligen Bins im Modell verwendet.

Dies heißt, dass beispielsweise für ein Histogramm mit einer minimalen Lebensdauer von $10 \mu s$ und einer maximalen Lebensdauer von $180 \mu s$, 150 Bins verwendet werden.

4.3.2 Voraussagen zur MC-Materialqualität durch Mittelwerte

Im vorherigen Abschnitt wurde gezeigt, dass das Simulationsmodell die IV-Kurven-Parameter in guter Näherung beschreibt. Mit Hilfe dieses Modells wird nun eine Prozedur abgeleitet, um eine mittlere Lebensdauer τ_{av} zu berechnen, um diese IV-Parameter zu beschreiben. Die τ_{av} Werte sind proportional zu den IV-Kurven-Parametern, d.h. ein höherer Wert von τ_{av} zeigt einen höheren IV Parameter an.

Könnte über die Theorie der generalisierten Mittelwerte ein Weg gefunden werden, um τ_{av} zu berechnen, wäre ein einfaches Kriterium zur Bestimmung von mc-Si-Material gefunden. Es wird jedoch gezeigt, dass diese τ_{av} -Werte nur aus dem Simulationsmodell abgeleitet werden können und nicht aus einem einfachen Kriterium. Hingegen zeigt sich, dass eine gute Näherung von τ_{av} gefunden werden kann, welche durch den später eingeführten Mittelwert τ_{op} beschrieben wird. Dieser Mittelwert kann dann als einfaches Kriterium genutzt werden. Des Weiteren folgt ein Vergleich zwischen τ_{av} , τ_{op} und den konventionellen Mittelwerten, dem arithmetischen, geometrischen und harmonischen.

Die folgenden Ausführungen beziehen sich auf V_{oc} , jedoch ist die gleiche Argumentationskette anwendbar auf J_{sc} , FF und η . Im Vorherigen wurde gezeigt, dass die Lebensdauern τ_i , welche im Simulationsmodell genutzt wurden, systematisch variiert wurden. Hierdurch ergibt sich, dass alle simulierten IV-Kurven-Parameter als Funktion der τ_i dargestellt werden können. Die Abbildung 55 zeigt dies beispielhaft für V_{oc} . Da die Form der Kurve von allen Prozessparametern, wie beispielsweise der Geometrie, dem Emitter, BSF etc. abhängt, wird die Kurve im Folgenden CPC (Cell Process Curve) genannt. Diese Abhängigkeit ist in den beiden unterschiedlichen Verläufen der CPCs zu sehen. Es wurden in diesem Fall zwei verschiedene Emitter genutzt, welche unterschiedliche Auger-Rekombinationsraten verursachen. Bei tiefen Werten von τ_i dominieren Verluste in dem Basismaterial der Zelle, woraus ein starker Ansteige der CPC resultiert. Bei höheren Werten von τ_i dominieren andere Verlustmechanismen, weshalb die CPC saturiert.

Die Abbildung zeigt weiterhin die in Tabelle 4 simulierten Werte für V_{oc} . Jeder mit dem mc-Modell simulierte Wert von V_{oc} liegt auf der CPC, weshalb die V_{oc} -Werte aus der Tabelle 4 einfach in die Kurve interpoliert werden können. Zu jedem V_{oc} -Wert gehört hierdurch ein entsprechender Wert der Lebensdauer τ . Der zugehörige Wert der Lebensdauer wird im Folgenden $\tau_{av,Voc}$ genannt. Die Simulation einer einzigen Solarzelle mit $\tau_{av,Voc}$ reproduziert den entsprechenden V_{oc} -Wert. Mit den so gewonnenen $\tau_{av,Voc}$ -Werten wäre es möglich direkt zu entscheiden, welches Material die höheren V_{oc} -Werte liefert, da $\tau_{av,Voc,1} > \tau_{av,Voc,2}$ impliziert das $V_{oc,1} > V_{oc,2}$. Bedauerlicherweise kann $\tau_{av,Voc}$ nicht mit

Hilfe der generalisierten Mittelwerte berechnet werden, was im Folgenden gezeigt wird.

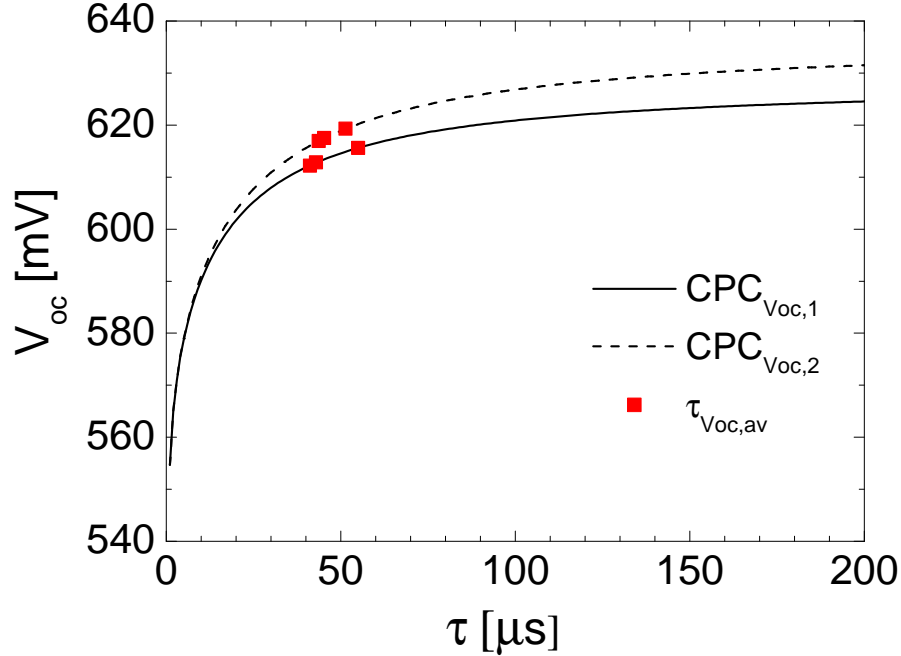


Abbildung 55: Beispiel einer CPC mit V_{oc} -Werten aus Tabelle 4.

Es wird nun die Theorie der generalisierten Mittelwerte genutzt, um $\tau_{av,Voc}$ zu bestimmen. Da $\tau_{av,Voc}$ und die zugehörige Verteilung der Lebensdauern bekannt sind, kann mit der Formel (61) ein p -Wert bestimmt werden, der gemäß $\tau_{av,Voc} = M_p$ den $\tau_{av,Voc}$ reproduziert. Beispielsweise hat die Probe 3 in Tabelle 4 einen $\tau_{av,Voc} = 54.97$, wozu ein berechneter Wert von $p = -0.69$ gehört. Hingegen hat die Probe 5 einen $\tau_{av,Voc} = 43.70$ mit einem Wert von $p = -0.58$. Hieraus folgt, dass jede Lebensdauerverteilung, bzw. jeder mc-Wafer, einen individuellen Mittelwert, d.h. p -Wert hat und kein globaler Mittelwert existiert, mit dem eine Aussage über alle Verteilungen gemacht werden könnte. Darüber hinaus unterschieden sich die p -Werte von V_{oc} , J_{sc} und η innerhalb eines Wafers. Im Folgenden wird ein Kriterium abgeleitet, dass die Unterschiede zwischen den einzelnen p -Werten jedoch in guter Näherung beschreibt. Dies bedeutet, dass ein fester Wert von p gewählt wird und die Abweichungen zu den individuellen p -Werten $\tau_{av,Voc} = M_p$ aufgezeigt werden.

Hierfür werden zuerst die konventionellen Mittelwerte, d.h. das arithmetische ($p = 1$), das geometrische ($p = 0$) und das harmonische ($p = -1$) Mittel genutzt. Entsprechend werden die Abweichungen zu $\tau_{av,Voc}$, $\tau_{av,Jsc}$ und $\tau_{av,\eta}$ berechnet. Wenn einer dieser Mittelwerte nahe an den τ_{av} Werten liegt, wäre ein geeignetes Kriterium gefunden. Für diese

Untersuchungen wird eine große Anzahl an Lebensdauerverteilungen benötigt. Die künstlichen Verteilungen aus Abschnitt 4.2.3 werden hierfür genutzt. Insgesamt werden 1000 künstliche Verteilungen analysiert. Hierbei sei angemerkt, dass in einer separaten Studie die Anzahl der künstlichen Verteilungen für das Folgende analysiert wurden. Es zeigt sich, dass in allen Fällen ab 600 künstlichen Verteilungen stabile Ergebnisse erzielt werden können. Zur Absicherung der Ergebnisse wurden 1000 Verteilungen gewählt.

Aus den 1000 Verteilungen wurde jeweils mit dem Multimodell die zugehörige IV-Kurve simuliert und die Werte von V_{oc} , J_{sc} und η wurden extrahiert. Zu jedem dieser Werte wurden daraufhin die entsprechenden $\tau_{av,Voc}$, $\tau_{av,Jsc}$ und $\tau_{av,\eta}$ durch Interpolation in die jeweilige CPC berechnet. Zusätzlich wurden die arithmetischen, geometrischen und harmonischen Mittelwerte aller Verteilungen berechnet. Alle Daten sind in den Abbildungen 56-58 gezeigt. Der arithmetische Mittelwert überschätzt im Allgemeinen die $\tau_{av,Voc}$ -, $\tau_{av,Jsc}$ - und $\tau_{av,\eta}$ -Werte erheblich. Das geometrische Mittel überschätzt die Werte ebenfalls, wobei es dichter an den τ_{av} liegt. Das harmonische Mittel hingegen unterschätzt die τ_{av} im Allgemeinen.

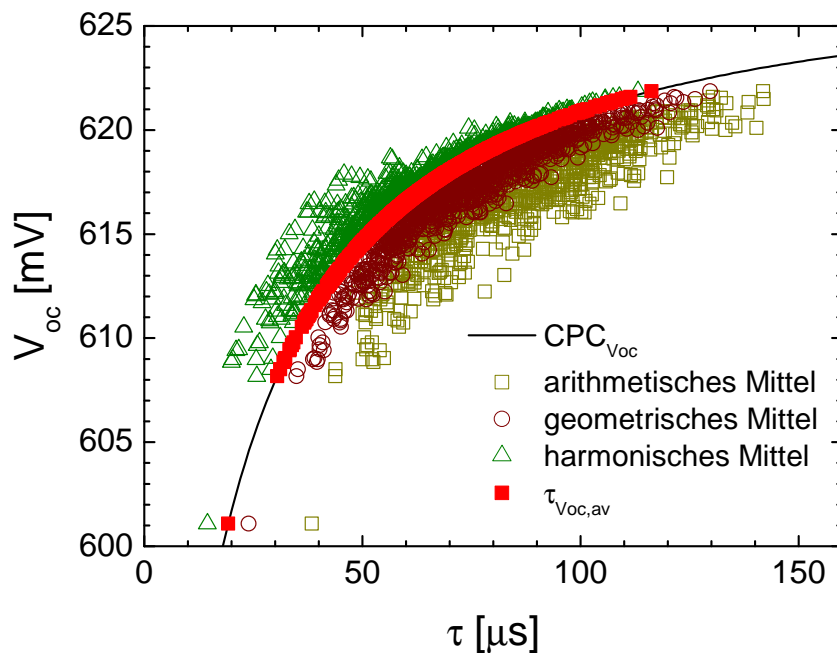


Abbildung 56: CPC für V_{oc} mit simulierten Werten von 1000 künstlichen Lebensdauerverteilungen. Zusätzlich sind verschiedenen Mittelwerte der zugrunde liegenden Verteilungen eingezeichnet.

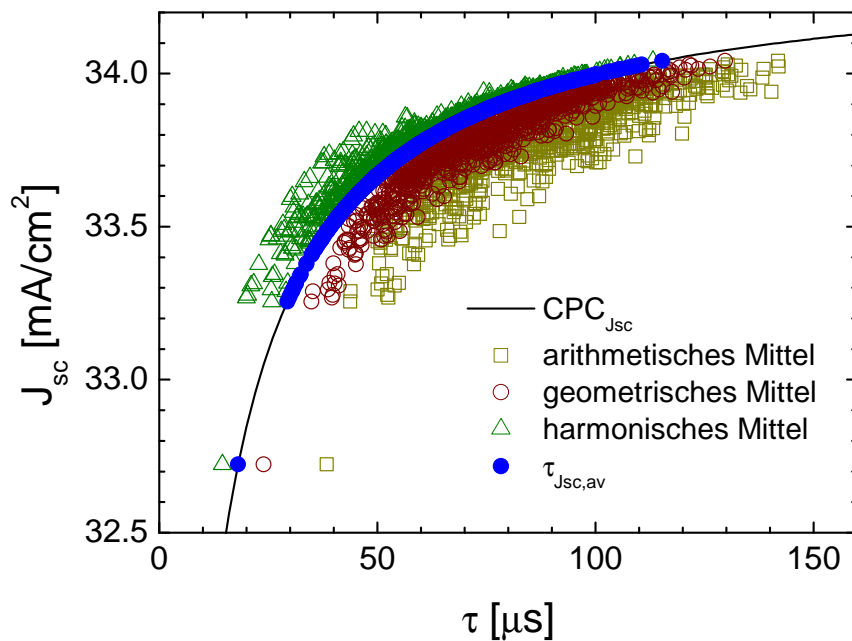


Abbildung 57: CPC für J_{sc} mit simulierten Werten von 1000 künstlichen Lebensdauerverteilungen. Zusätzlich sind verschiedenen Mittelwerte der zugrunde liegenden Verteilungen eingezeichnet.

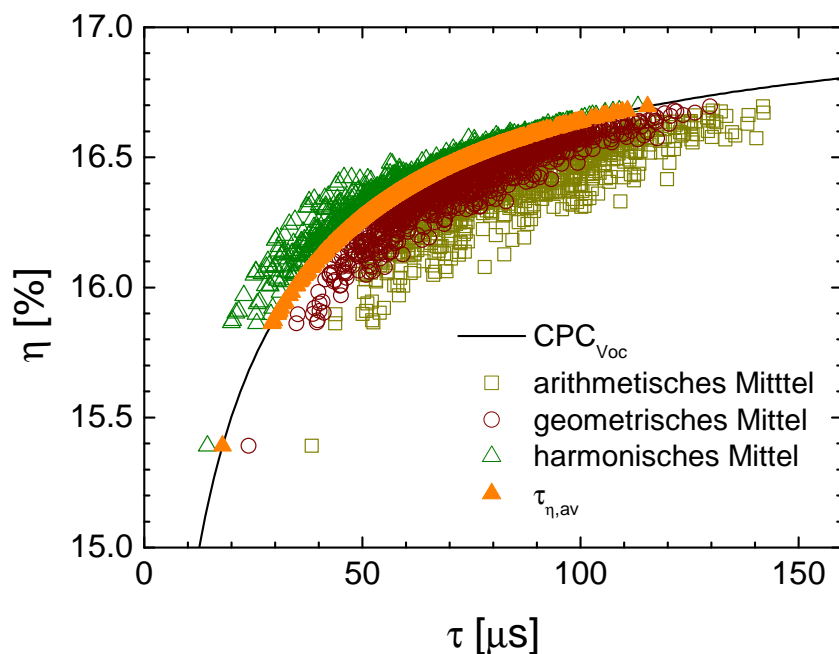


Abbildung 58: CPC für η mit simulierten Werten von 1000 künstlichen Lebensdauerverteilungen. Zusätzlich sind verschiedenen Mittelwerte der zugrunde liegenden Verteilungen eingezeichnet.

In Zusammenfassung ist keiner der untersuchten konventionellen Mittelwerte geeignet für ein charakterisierendes Kriterium der Wafer. Das folgende Beispiel verdeutlicht dies. Angenommen, alle Wafer mit Lebensdauerverteilungen kleiner als $50 \mu\text{s}$, was in dieser CPC einer Effizienz von $\eta = 16.27\%$ entspricht, sollen aussortiert werden. Dann werden unter Einsatz von $\tau_{av,\eta}$ 163 Verteilungen von 1000 aussortiert. Wird der arithmetische Mittelwert genutzt, sind es hingegen nur 5 Verteilungen, beim geometrischen 54 und beim harmonischen 241. Es werden demnach entweder zu wenige Verteilungen aussortiert oder gar zu viele, wie im Fall des harmonischen Mittels. Die Abbildung 59 verdeutlicht dies, aufgetragen ist der Abstand jedes Mittelwertes zur CPC.

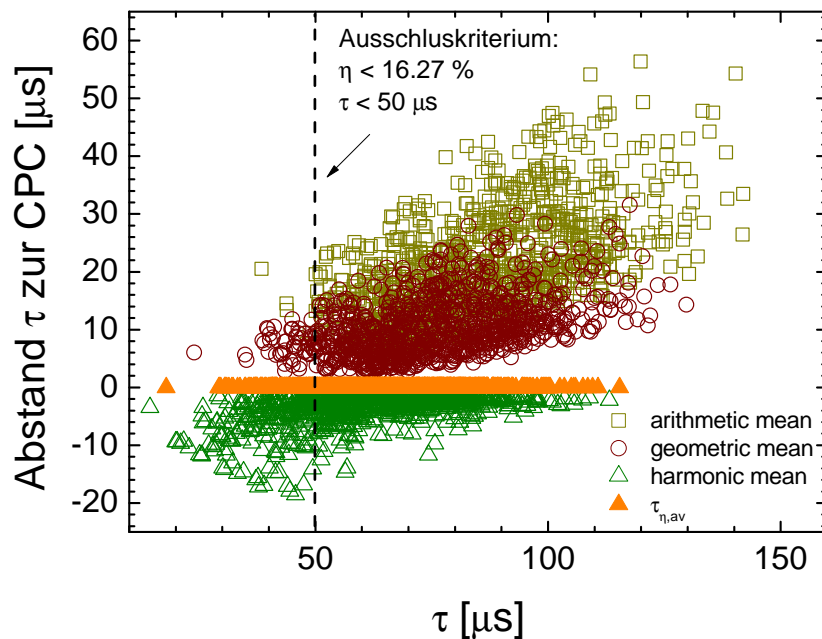


Abbildung 59: Abweichungen von konventionellen Mittelwerten gegenüber $\tau_{av,\eta}$ von 1000 künstlichen Lebensdauerverteilungen.

In Abbildung 59 ist gezeigt, dass der arithmetische Mittelwert $\tau_{av,\eta}$ weit überschätzt. Dies kann durch seinen $p = 1$ Wert erklärt werden. Dieser gewichtet die hohen Lebensdauern stärker als die niedrigeren und überschätzt $\tau_{av,\eta}$ somit im Hinblick auf die Effizienz der Solarzelle. Gleiches gilt für den geometrischen Mittelwert mit $p = 0$. Das harmonische Mittel mit $p = -1$ gewichtet hingegen die niedrigeren Lebensdauern zu stark und unterschätzt $\tau_{av,\eta}$ somit. Dies bedeutet, dass der optimale Mittelwert $\tau_{op,\eta}$ einen p -Wert zwischen -1 und 0 hat.

Wie oben beschrieben gibt es keinen globalen Mittelwert, d.h. keinen globalen p -Wert der für alle Verteilungen gültig ist. Für die 1000 untersuchten Verteilungen sind die aus dem Modell abgeleiteten p -Werte für $\tau_{av,Voc}$, $\tau_{av,Jsc}$ und $\tau_{av,\eta}$ in Abbildung 60 dargestellt und

verdeutlichen dies. Weiterhin lässt sich der Unterschied, der zwischen den p -Werten von $\tau_{av,Voc}$, $\tau_{av,Jsc}$ und $\tau_{av,\eta}$ auftritt, folgendermaßen verstehen. Unter V_{oc} -Bedingungen rekombinieren alle Foto generierten Ladungsträger, egal wo sie sich in der Solarzelle befinden. Der Mittelwert $\tau_{av,Voc}$ sollte demnach alle Lebensdauern gewichten und hat folglich einen etwas höheren p -Wert. Hingegen werden unter J_{sc} -Bedingungen die meisten Ladungsträger vom Kontakt eingesammelt, d.h. die niedrigeren Lebensdauern kommen stärker zum Tragen, da in ihren Bereichen erhöhte Rekombination auftritt. Folglich muss ein p -Wert gewählt werden, der die niedrigeren Lebensdauern stärker gewichtet, was in der Abbildung 60 zu sehen ist.

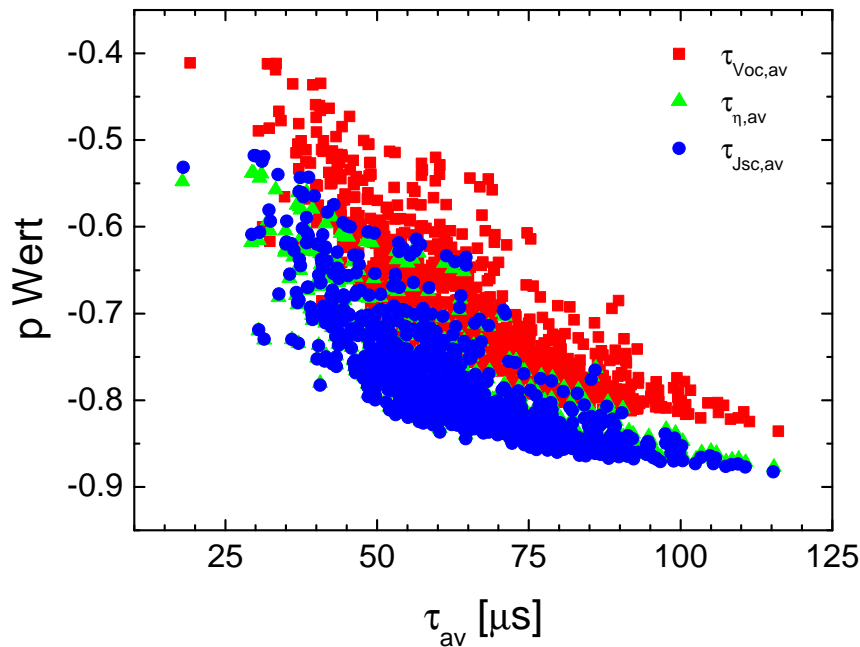


Abbildung 60: p -Werte für 1000 künstliche Lebensdauerverteilungen.

Ziel ist es nun einen p -Wert zu finden, der im Mittel die Punktwolken aus der Abbildung 60 gut beschreibt. Wie bereits gezeigt, sind die konventionellen Mittelwerte hierfür nicht geeignet. Es wird deshalb der p -Wert von $j = 1 \dots -1$ systematisch variiert, um die optimale Annäherung aufzuzeigen. Für jeden p -Wert werden aus allen 1000 Verteilungen die Mittelwerte berechnet und neben den jeweiligen Wert von τ_{av} geplottet, wie beispielsweise für das arithmetische Mittel mit $p = 1$ in der Abbildung 58. Als Maß für die Abweichung der Mittelwerte eines p -Wertes zu den τ_{av} -Werten wird die root-mean-square-deviation (RMSD) genutzt. Diese gibt den Abstand zwischen zwei Datensätzen

M_x, M_y mit Elementen $i = 1 \dots n$ gemäß

$$RMSD(M_{x,i}, M_{y,i}) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (M_{x,i} - M_{y,i})^2}{n}} \quad (63)$$

an. Die Ergebnisse dieser Prozedur sind in den Abbildungen 61 und 62 dargestellt. Im Einschub der Abbildung 61 ist der RMSD über p aufgetragen. Ein deutliches Minimum ist bei $p = -0.75$ zu sehen. Dieser p -Wert beschreibt den optimalen Mittelwert $\tau_{op,\eta}$. In dem vorher angeführten Beispiel, in dem ein Ausschlusskriterium für Verteilungen mit Lebensdauern kleiner als $50 \mu\text{s}$ gegeben war, schließt dieser Mittelwert 150 Verteilungen aus. Somit existiert nur ein Unterschied von 13 Verteilungen gegenüber $\tau_{av,\eta}$.

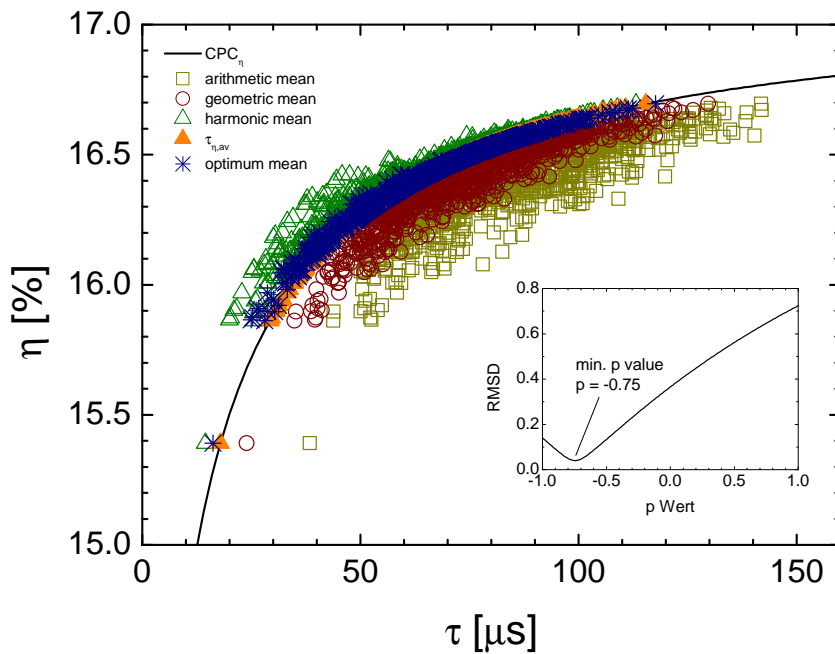


Abbildung 61: CPC für η mit simulierten Werten von 1000 künstlichen Lebensdauerverteilungen. Zusätzlich sind verschiedenen konventionelle Mittelwerte und der durch die RMSD gefundene optimale Mittelwert $\tau_{op,\eta}$ der zugrunde liegenden Verteilungen eingezeichnet.

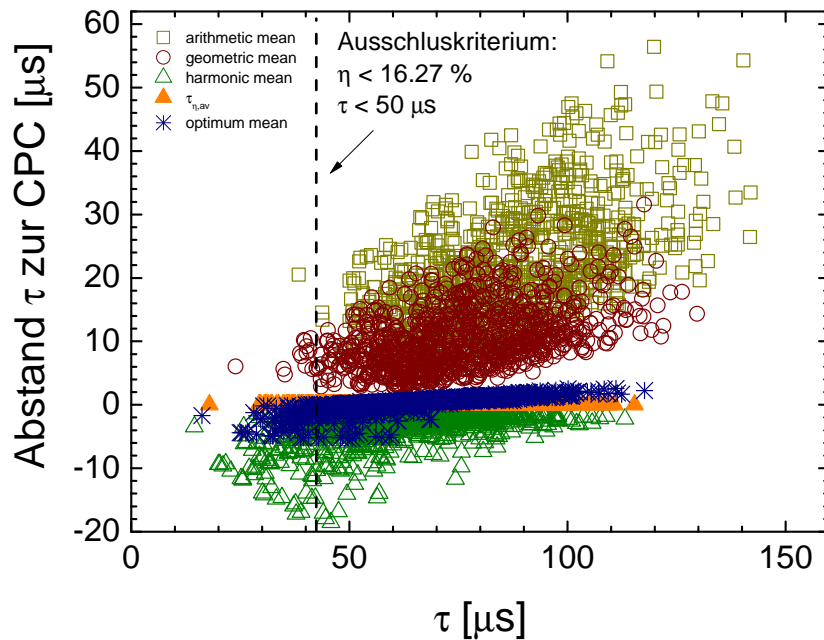


Abbildung 62: Abweichungen von konventionellen Mittelwerten gegenüber $\tau_{av,\eta}$ von 1000 künstlichen Lebensdauervertelungen. Zusätzlich ist der Mittelwert $\tau_{op,\eta}$ mit der minimalen RMSD eingezeichnet.

4.3.3 Voraussagen zur mc-Materialqualität für verschiedene CPCs

Der p -Wert mit minimalem RMSD τ_{op} wurde im vorherigen Abschnitt für eine CPC bestimmt. In diesem Abschnitt wird gezeigt, wie sich τ_{op} in Abhängigkeit von dem gewählten Herstellungsprozess der Solarzelle, also in Abhängigkeit von der CPC verhält.

Hierfür wurden 9 verschiedene CPCs simuliert. Die resultierenden Verläufe für die Effizienz η sind in der Abbildung 63 dargestellt. Die ersten drei CPCs repräsentieren gewöhnliche Zellprozesse mit ganzflächigen Rückseiten-BSFs. Der unterschiedliche Verlauf erklärt sich durch leicht unterschiedliche Zelldicken und verschiedene BSFs. Der zweite Satz von CPCs repräsentiert verbesserte Zellkonzepte, in denen mit solid-state diffundierten Emittern, verbesserten Antireflexionsschichten zur erhöhten Fotogeneration und Zelltiefen von $80\ \mu\text{m}$, $120\ \mu\text{m}$ und $180\ \mu\text{m}$ simuliert wurden. Der dritte Satz von CPCs stammt aus PERC-Zell designs. Ebenfalls mit solid-state-Emittern und verschiedenen Zelltiefen.

Auf alle CPCs wurde die gleiche Prozedur, wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, angewandt. Im Ergebnis wurden die RMSD-Werte über die globalen p -Werte berechnet. Aufgetragen sind die Daten in der Abbildung 64. Es zeigt sich, dass der minimale RMSD und somit τ_{op} , in Grenzen vom gewählten Zellprozess, d.h. von der untersuchten CPC, abhängt. Die p -Werte liegen zwischen -0.72 und -0.95 . Es konnte derzeit keine direkte Korrelation von Prozessparametern, wie dem Emittter oder der Zelltiefe, und den

optimalen p -Werten nachgewiesen werden. Abschließend sei hiermit angemerkt, dass für die genaue Bestimmung von τ_{op} in Abhängigkeit von einem gewählten Zellprozess, dieser möglichst exakt nachsimuliert werden sollte.

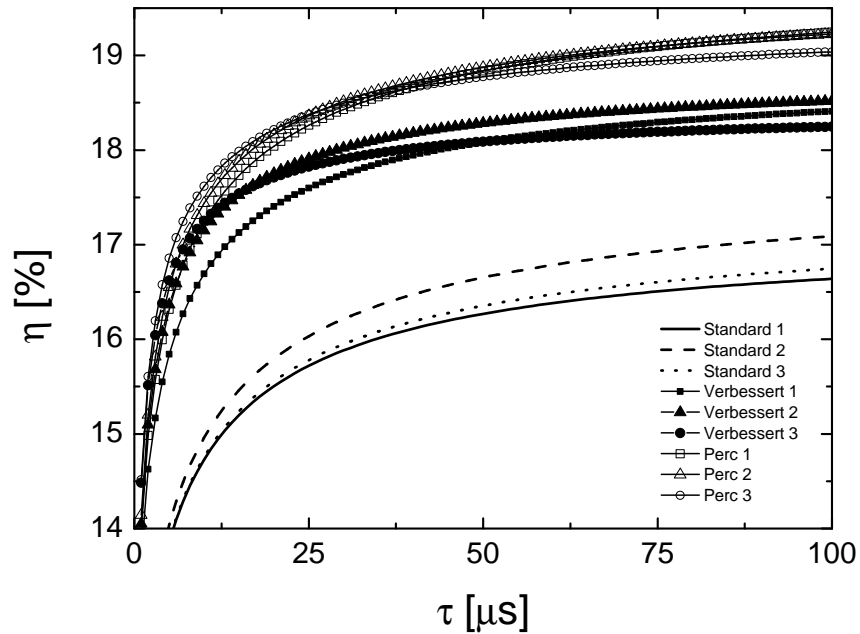


Abbildung 63: Simulation von verschiedenen CPCs.

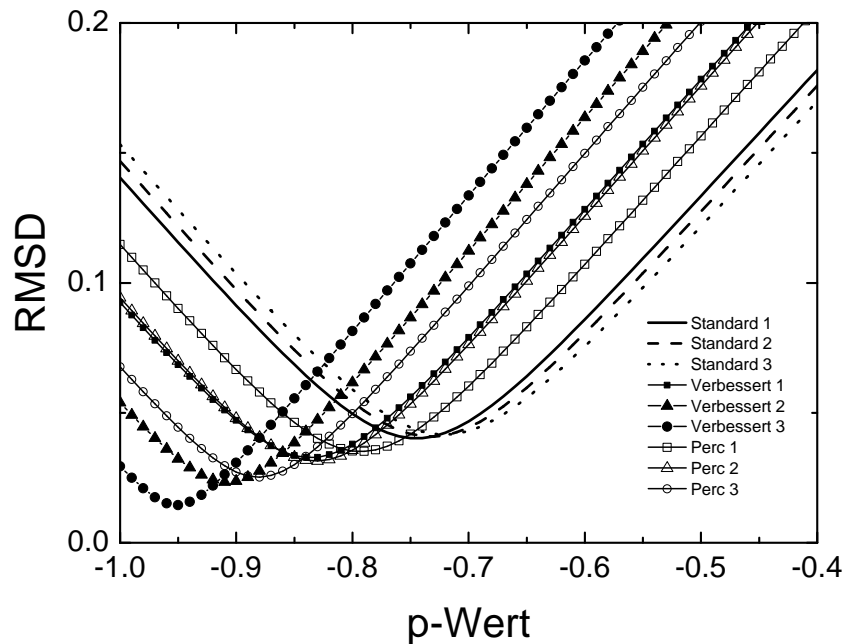


Abbildung 64: RMSD gegenüber über p -Werten der verschiedenen CPCs aus Abbildung 63.

4.3.4 Einfluss der niedrigeren Lebensdauern auf die Zelleffizienz

Es wurde gezeigt, dass die p -Werte mit der höchsten Präzision, im Sinne der Voraussage für IV-Kurven-Parameter, Werte kleiner als Null haben. Dies bedeutet, dass die niedrigeren Lebensdauern einen stärkeren Einfluss auf die Effizienz einer mc-Si-Solarzelle haben als die Höheren. Werden zwei Wafer mit gleichem Lebensdauer-Mittelwert verglichen, wird der Wafer mit der höheren Anzahl an niedrigeren Lebensdauern eine geringere Effizienz aufweisen. Ziel dieses Abschnitts ist es, den Rahmen für die IV-Kurven-Parameter zu untersuchen, der aus dem genannten folgt.

Für diese Untersuchungen werden nun künstliche Lebensdauerverteilungen untersucht, die einen konstanten Mittelwert haben. Um diese Verteilungen zu erzeugen, müssen die Randbedingungen bei der Erzeugung geändert werden. Die Parameter τ_{\max} und A_0 sind nun freie Parameter (vgl. Abb. 53). Die Anzahl der Werte in der Verteilung bleibt konstant bei $x = 10^6$, ebenso wie der arithmetische Mittelwert von $M_1 = 70\mu\text{s}$. Die erste Gruppe von Verteilungen hat einen konstanten Wert von $\tau_{\min} = \tau_1 = 1\mu\text{s}$ mit einer Variation von τ_2 von $6\mu\text{s}$ bis $31\mu\text{s}$ in Schritten von $5\mu\text{s}$. Zusätzlich wird für alle Schritte von τ_2 die Fläche A_1 zwischen τ_1 und τ_2 von $(1-45)\%$ variiert. Durch den freien Parameter A_0 wird die Randbedingung $x = 10^6$ gewährleistet. Durch systematische Variation von τ_{\max} wird der Mittelwert auf $M_1 = 70\mu\text{s}$ gehalten. Ein zweiter und dritter Satz von Verteilungen werden in gleicher Weise generiert, jedoch mit $\tau_{\min} = \tau_1 = 10\mu\text{s}$, bzw. $\tau_{\min} = \tau_1 = 20\mu\text{s}$. Die erzeugten Verteilungen sind mit dem Simulationsmodell hinsichtlich ihrer IV-Kurven-Parameter analysiert worden. In den Abbildungen 65 und 66 sind ihre V_{oc} und η Werte dargestellt.

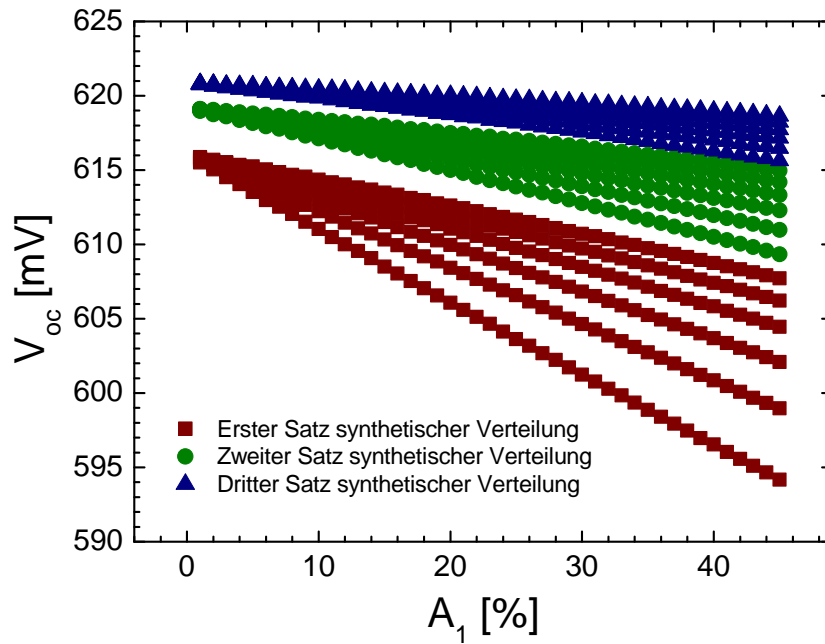


Abbildung 65: V_{oc} -Werte für künstliche Mittelwertsverteilungen mit konstantem arithmetischem Mittelwert von $70 \mu s$.

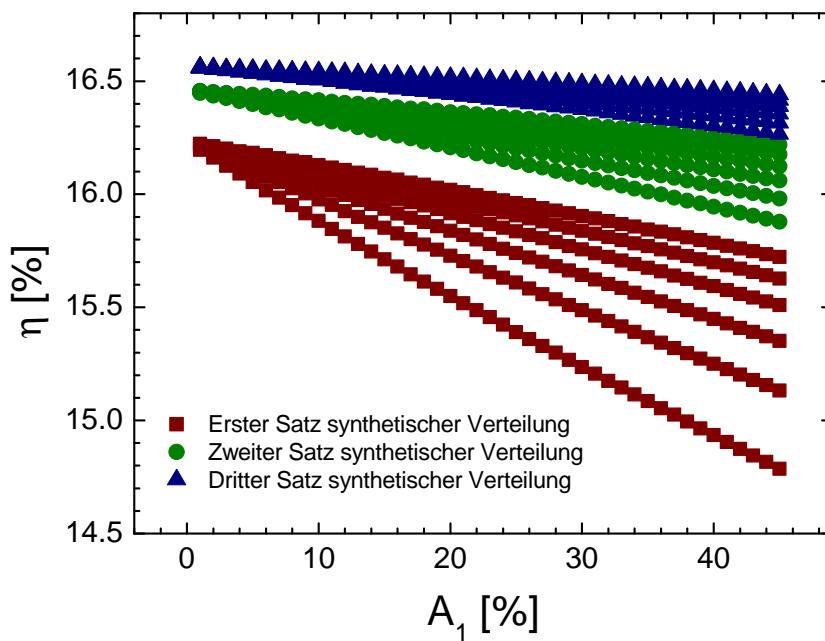


Abbildung 66: η -Werte für künstliche Mittelwertsverteilungen mit konstantem arithmetischem Mittelwert von $70 \mu s$.

Mit ansteigender Fläche der niedrigen Lebensdauern, d.h. mit ansteigendem A_1 , wird gleichzeitig τ_{\max} erhöht, um den Mittelwert konstant zu halten. Trotzdem nimmt V_{oc} stetig ab. Dies bedeutet, dass höhere Lebensdauern niedrigere nicht kompensieren können. Die Steigung der V_{oc} -Linien ist ebenfalls beeinflusst durch den Parameter τ_2 . Die Linie mit dem stärksten Abfall (untere rote Linie) hat die niedrigsten Lebensdauern im Bereich zwischen τ_1 und τ_2 . Mit steigendem Wert von τ_2 werden mehr höhere Lebensdauern in der Fläche A_1 zugelassen, was zu einem geringen Abfall der Linien führt. Mit anderen Worten limitieren wiederum die niedrigsten Lebensdauern die Werte von V_{oc} . Der zweite und dritte Satz von Verteilungen liegt höher, da die minimalen Lebensdauern bei $\tau_{\min} = 10\mu\text{s}$ bzw. $\tau_{\min} = 20\mu\text{s}$ liegen. Dies zeigt wiederum die Limitierung von V_{oc} durch die niedrigsten Werte. Insgesamt ergibt sich ein Unterschied in V_{oc} von 26 mV, bzw. von 1.7% in der Effizienz η bei konstantem Mittelwert der Verteilungen. Dies verdeutlicht zum einen, dass der arithmetische Mittelwert ein sehr schlechtes Kriterium ist, um Lebensdauern zu Mitteln und zum anderen, welche starken Unterschiede in der Effizienz einer mc-Si-Solarzelle auftreten können in Abhängigkeit von der Qualität des mc-Materials.

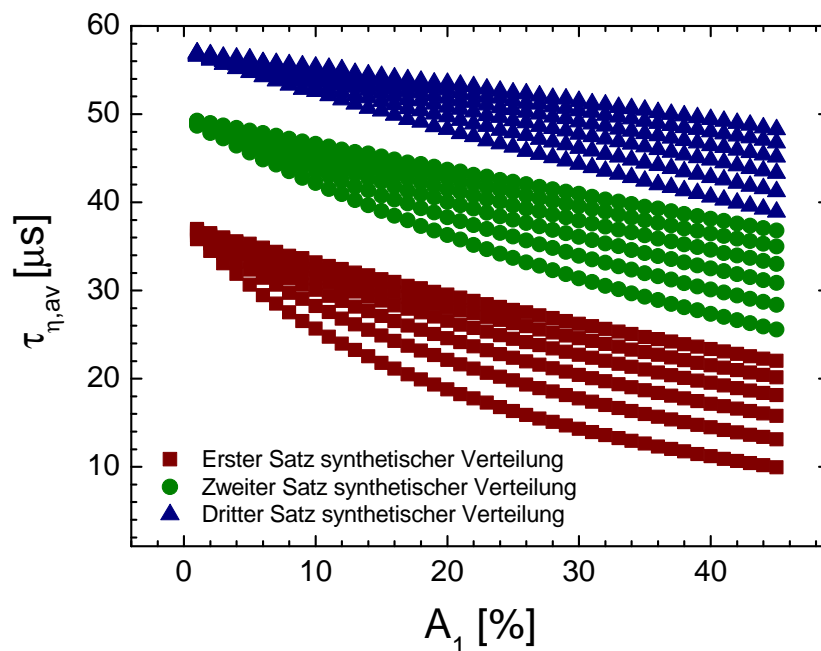


Abbildung 67: $\tau_{\eta,av}$ -Werte für künstliche Mittelwertsverteilungen mit konstantem arithmetischem Mittelwert von $70\mu\text{s}$.

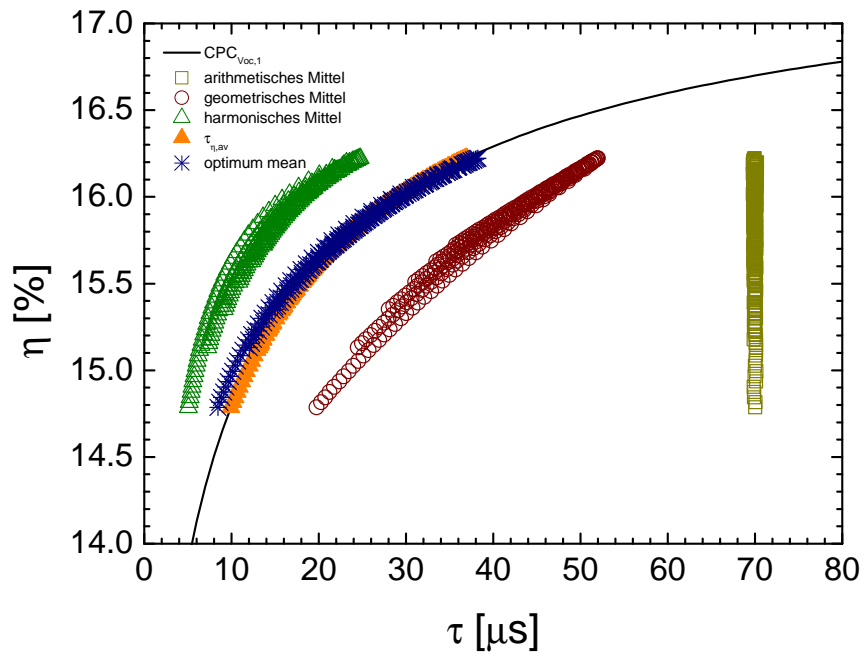


Abbildung 68: CPC mit verschiedenen Mittelwerten für Lebensdauervertelungen mit konstantem arithmetischem Mittelwert von $70 \mu\text{s}$.

In der Abbildung 67 sind die zugehörigen individuellen $\tau_{\eta,av}$ -Werte aufgetragen. Ihre Werte ändern sich in vergleichbarer Weise wie die der IV-Kurven-Parameter. In Abbildung 68 ist die zugehörige CPC mit den einzelnen Mittelwerten gezeigt. Wie in der Randbedingung angenommen ist der arithmetische Mittelwert konstant bei $70 \mu\text{s}$. Das harmonische Mittel unterschätzt die Lebensdauern τ_{av} und das geometrische überschätzt τ_{av} , wie bereits früher gesehen. Der optimale Mittelwert ist trotz des hier gezeigten Extremfalls in guter Übereinstimmung mit τ_{av} .

4.3.5 Voraussagen zur Zelleffizienz an multikristallinem Brick-Material

In diesem Abschnitt werden die zuvor abgeleiteten generalisierten Mittelwerte genutzt, um ein praktisches Auswahlkriterium für mc-Si-Material bereit zu stellen. Dies kann in der Solarzellproduktion genutzt werden, um die Qualität von mc-Material vor der Produktion zu bestimmen.

Wäre die Verteilung der Lebensdauer vor der Produktion bekannt und ebenso der generalisierte Mittelwert, d.h. der die Produktion beschreibende p -Wert, so könnte eine Grenze für ein Ausschlusskriterium wie in Abbildung 59 gezeigt, genutzt werden, um direkt zu entscheiden, ob ein Wafer in die Produktion geht oder nicht. Dies scheint derzeit aus zwei Gründen jedoch schwierig. Zum einen sind die Wafer nicht passiviert, bevor sie in die Produktion gehen und somit ist eine verlässliche Messung der Lebensdauer schwierig.

Zum anderen wird die Lebensdauer während der Produktion durch den Getter-Effekt ansteigen, d.h. selbst wenn direkt gemessen würde, müsste der Effekt des getterns einberechnet werden. Eine Lösung wäre, sofern die technischen Probleme der Messung behoben würden, die Lebensdauer der Wafer, berechnet mit τ_{op} aus den Wafern vor Produktion, mit den Effizienzen η , gemessen nach Produktion, zu korrelieren. Hieraus könnte ein minimales τ_{op} bestimmt werden, dass Wafer vor Produktion ausschließt.

Der technisch besser zu realisierende Ansatz ist der Folgende. Bevor die Wafer entstehen, ist das gesamte mc-Material in einem mc-Brick vorhanden. Die Bricks können von vier Seiten gut passiviert und bezüglich ihrer Lebensdauer gemessen werden. Mit den Methoden der vorherigen Abschnitt wurden die optimale p -Werte von zwei verschiedenen CPCs berechnet. Für den untersuchten, verbesserten Prozess ergibt sich $p = -0.84$ und für einen PERC-Zellprozess ergibt sich $p = -0.79$. In der Abbildung 69 sind nochmals 1000 künstliche Lebensdauerverteilungen für beide Prozesse untersucht worden und zusammen mit den Mittelwerte dargestellt. Wiederum ergibt sich eine gute Übereinstimmung von $\tau_{\eta,av}$ und τ_{op} .

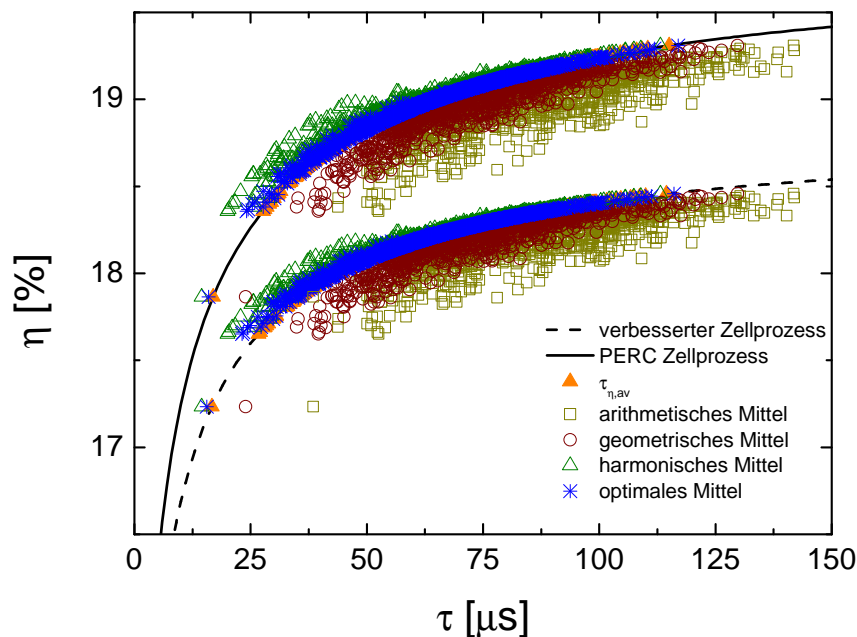


Abbildung 69: CPCs von zwei verschiedenen Zellprozessen, zusammen mit verschiedenen Mittelwerten.

In Abbildung 70 ist die Lebensdauer-Messung eines Bricks nach [75] gezeigt. Normalerweise werden Teile eines solchen Bricks unten und oben abgesägt, da sich in diesen Bereichen vermehrt Defekte ansammeln. Ein sinnvolles Kriterium zur Entscheidung, wie viel abgesägt wird, ist das Folgende. Es wird angenommen, dass jede Linie des Bricks

einem Wafer entspricht. Mit den zuvor bestimmten p -Werten wird für jede Linie $\tau_{op}(p)$ berechnet. Die Auftragung dieser Werte über die Tiefe des Bricks ist in Abbildung 70 dargestellt. Nach der Herstellung der Solarzellen aus dem Brick wird wiederum die berechnete Lebensdauer $\tau_{op}(p)$ mit der Effizienz der Solarzellen nach der Produktion korreliert. Aus dieser Korrelation wird ein unteres $\tau_{op}(p)$ bestimmt, das nicht mehr produziert werden soll. An weiteren Bricks kann dieses $\tau_{op}(p)$ genutzt werden, um zu entscheiden, wie viel des Bricks abgeschnitten werden sollte.

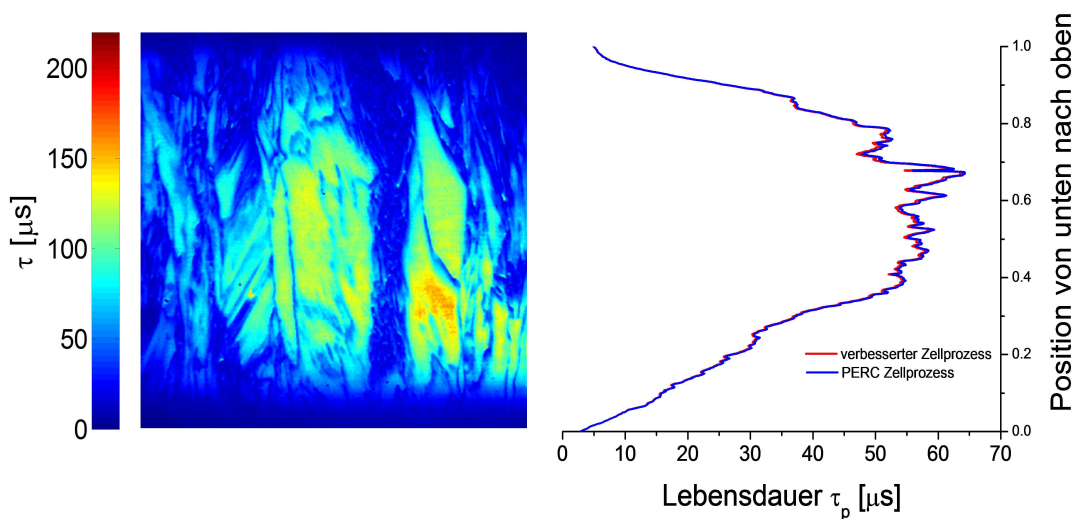


Abbildung 70: (links) Messung der Lebensdauerverteilung an einem multikristallinen Brick. (rechts) Mittelwert der Lebensdauer jeder Linie des Bricks, berechnet mit den optimalen Mittelwerten.

4.3.6 Abschließende Bemerkungen

Es wurde gezeigt, dass aus der Theorie der generalisierten Mittelwerte ein sinnvolles Kriterium zur Korrelation von mittleren Lebensdauern τ_{av} und Zellparametern, wie V_{oc} , J_{sc} und η , abgeleitet werden kann. Im Gegensatz zu früheren Meinungen [66, 67] wurde jedoch gezeigt, dass ein solches Kriterium nicht exakt aus einfachen Mittelwerten bereitgestellt werden kann, da jede Zelle ihren individuellen Mittelwert besitzt. Die beste Approximation dieser individuellen Mittelwerte wurde durch die RMSD mit τ_{op} gefunden.

Der p -Wert der generalisierten Mittelwerte enthält die Gewichtung der Lebensdauern und wie gezeigt, sind insbesondere die niedrigeren Lebensdauern entscheidend für die Effizienz einer mc-Solarzelle. Eine intensivere Auseinandersetzung mit den p -Werten in Abhängig-

keit von Prozessparametern sollte untersucht werden. Unter hohem Rechenaufwand könnten Geometrie oder externe Profile mit den p -Werten korreliert werden. Hierdurch ergäbe sich die Möglichkeit, intensiver die physikalischen Grundlagen der p -Wert zu studieren.

5 Literaturverzeichnis

Literatur

- [1] H. K. Gummel, "A self-consistent iterative scheme for one-dimensional steady state transistor calculations", *IEEE Trans. Electron Devices*, **11** (1964), pp. 455-465.
- [2] P. P. Altermatt, "Models for numerical device simulations of crystalline silicon solar cells - a review", *J. Comput. Electron.*, **10** (2011), pp. 314-330.
- [3] Sentaurus Device User Guide, Version G-2012.06, Juni 2012, Synopsys, Inc.
- [4] A. Schenk, "Finite-temperature full random-phase approximation model of band gap narrowing for silicon device simulation", *Journal of Applied Physics*, **84** (1998), pp. 3684-3695.
- [5] P. P. Altermatt, A. Schenk, F. Geelhaar, and G. Heiser, "Reassessment of the intrinsic carrier density in crystalline silicon in view of band-gap narrowing", *Journal of Applied Physics*, **93** (2003), pp. 1598-1604.
- [6] M. A. Green, "Silicon Solar Cells, Advanced Principles & Practice", Bridge Printery, (1995).
- [7] D. B. M. Klaassen, "A unified mobility model for device simulation - I. Model equations and concentration dependence", *Solid State Electronics*, **35** (1992), pp. 953-959.
- [8] D.B.M. Klaassen, "A unified mobility model for device simulation - II. Temperature dependence of carrier mobility and lifetime", *Solid State Electronics*, **35** (1992), pp. 961-967.
- [9] R. Brendel, "Sunrays: A versatile ray tracing program for the photovoltaic community", 12th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 1994, pp. 1339-1342.
- [10] T. Trupke, M.A. Green, P. Würfel, P.P. Altermatt, A. Wang, J. Zhao, and R. Corkish, "Temperature dependence of the radiative recombination coefficient of intrinsic crystalline silicon", *Journal of Applied Physics*, **94** (2003), pp. 4930-4937.
- [11] J. Schmidt, B. Lim, D. Walter, K. Bothe, S. Gatz, T. Dullweber, and P. P. Altermatt, "Impurity-Related Limitations of Next-Generation Industrial Silicon Solar Cells", *IEEE Journal of Photovoltaics*, **3** (2013), pp. 114-118.

- [12] P. Pichler, "Intrinsic Point Defects, Impurities, and Their Diffusion in Silicon", Springer, 1. Auflage (2004).
- [13] S. T. Dunham, "A Quantitative Model for the Coupled Diffusion of Phosphorus and Point Defects in Silicon", J. Electrochem. Soc., **139** (1992), pp. 2628-2636.
- [14] L. Bergmann, C. Schäfer, "Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 6: Festkörper", De Gruyter, 2. Auflage (2005).
- [15] A. F. W. Willoughby, "Impurity doping processes in silicon, Double-Diffusion processes in silicon", North-Holland Publishing company, 2. Auflage (1981).
- [16] S. M. Sze, "Semiconductor Devices, Physics and Technology", Wiley, 2. Auflage (2002).
- [17] A. Armigliato, D. Nobili, M. Servidori, and S. Solmi, "SiP precipitation within the doped silicon lattice, concomitant with phosphorus predeposition", Journal of Applied Physics, **47** (1976), pp. 5489-5491.
- [18] S. Solmi, A. Parisini, R. Angelucci, and A. Armigliato, "A Dopant and carrier concentration in Si in equilibrium with monoclinic SiP precipitates", Physical Review B, **53** (1996), pp. 7836-7841.
- [19] A. Shirazi, H. Wagner, P.P. Altermatt and G. Hahn, "Relation between diffusion parameters and phosphorus precipitation during the PoCl_3 -diffusion process", Energy Procedia , **38** (2013), pp. 254-262
- [20] H. Wagner, A. Dastgheib-Shirazi, R. Chen, S.T. Dunham, M. Kessler and P.P. Altermatt, "Improving the predictive power of modelling the emitter diffusion by fully including the phosphosilicate glass (PSG) layer", 37th IEEE PVSC conference, (2011), pp. 2957-2962.
- [21] R. Chen, "Multiscale Modeling of Defect Generation and Diffusion in Semiconductor Materials", Dissertation, University of Washington, (2012).
- [22] C. Ahn and S. T. Dunham, "Charge Carrier Induced Lattice Strain and Stress Effects on As", Applied Physics Letters, **93** (2008), pp. 022112 (1-3).
- [23] M. A. Berding, A. Sher, M. van Schilfgaarde, P. M. Rousseau, and W. E. Spicer, "Deactivation in Heavily Arsenic-Doped Silicon", Applied Physics Letters, **72** (1998), pp. 1492-1494.

- [24] H. Bracht, "Self- and Foreign-Atom Diffusion in Semiconductor Isotope Heterostructures. II. Experimental Results for Silicon", *Phys. Rev. B*, **75** (2007), pp. 035211 (1-15).
- [25] G. F. Cerofolini, M. L. Polignano, and P. Picco, "Phosphorus Diffusion into Silicon from Chemically Vapour-Deposited Phosphosilicate Glass", *Thin Solid Films*, **87** (1982), pp. 373-378.
- [26] A. S. Grove, O. Leistiko, and C. T. Sah, "Redistribution of Acceptor and Donor Impurities during Thermal Oxidation of Silicon", *Journal of Applied Physics*, **35** (1964), pp. 2695-2701.
- [27] J. Dathe, W. Müller, and L. Grasser, "Wachstum und Eigenschaften von Phosphorgläsern auf Siliziumoberflächen", *Z. angew. Physik*, **30** (1970), pp. 272-275.
- [28] P. Negrini, D. Nobili, and S. Solmi, "Kinetics of Phosphorus Predeposition in Silicon Using POCl_3 ", *J. Electrochem. Soc.*, **122** (1975), pp. 1254-1260.
- [29] A. Dastgheib-Shirazi, M. Steyer, G. Micard, H. Wagner, P.P. Altermatt and G. Hahn, "Effects of Process Conditions for the n+ Emitter Formation in Crystalline Silicon", *PVSC 38 IEEE* (2012), pp. 1584-1589.
- [30] M. Steyer, A. Dastgheib-Shirazi, H. Wagner, P. Altermatt and G. Hahn, "A study of various methods for analysis of the phosphosilicate glass layer", *27th European Photovoltaic Solar Energy Conference* (2012), pp. 1325-1328.
- [31] R. Chen, H. Wagner, A. Dastgheib-Shirazi, M. Kessler, Z. Zhu, V. Shutthanandan, P. Altermatt, and S. T. Dunham, "A model for phosphosilicate glass deposition via POCl_3 for control of phosphorus dose in Si", *Journal of Applied Physics*, **112** (2012), pp. 124912 1-6.
- [32] S. Solmi, G. Celotti, D. Nobili, and P. Negrini, "Predeposition in Silicon as Affected by the Formation of Orthorhombic SiP and Cubic $\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ at the PSG-Si Interface", *J. Electrochem. Soc.*, **123** (1976), pp. 654-660.
- [33] A. Dastgheib-Shirazi, G. Micard, H. Wagner, M. Steyer, P. Altermatt, and G. Hahn, "Towards an Optimized Emitter for Screen Printed Solar Cells", *PVSC 39 IEEE* (2013).
- [34] Private Kommunikation, Messungen wurden durchgeführt von A. Dastgheib-Shirazi, Universität Konstanz.

- [35] S. J. Fonash, "Solar Cell Device Physics", Elsevier, 2. Auflage (2010).
- [36] B. Min, H. Wagner, A. Dastgheib-Shirazi, A. Kimmerle, A. Schenk, H. Kurz, and P. P. Altermatt, "Heavily doped Si:P Emitters of crystalline Si Solar Cells: Recombination due to Phosphorus Precipitation", (in Vorbereitung)
- [37] A. Blakers, A. Wang, A. Milne, J. Zhao, and M. Green, "22.8% efficient silicon solar cell", Applied Physics Letters, **55** (1989), pp. 1363-1365.
- [38] M. A. Green, "Solar Cells, Operating Principles, Technology and System Applications", PLT Print Solutions, (1982).
- [39] S. Kluska and F. Granek, "High-Efficiency Silicon Solar Cells With Boron Local Back Surface Fields Formed by Laser Chemical Processing", IEEE Electron Device Letters, **32** (2011), pp. 1257-1259.
- [40] B. Veith, F. Werner, D. Zielke, R. Brendel, and J. Schmidt, "Comparison of the thermal stability of single Al₂O₃ layers and Al₂O₃/SiN_x stacks for the surface passivation of silicon", Energy Procedia, **8** (2011), pp. 307-312.
- [41] B. Min, private Kommunikation, RWTH Aachen.
- [42] A. Kimmerle, A. Wolf, U. Belledin und D. Biro, "Modelling carrier recombination in highly phosphorus-doped industrial emitters", Energy Procedia, **8** (2011), pp. 275-281.
- [43] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, and E. D. Dunlop, "Solar cell efficiency tables (version 39)", Progress in photovoltaics: research and applications, **20** (2012), pp. 12-20.
- [44] J.P. Andre, J. Hallais, and C. Schiller, "Heteroepitaxial growth of GaP on silicon", J. Cryst. Growth, **31** (1975), pp. 147-157.
- [45] S.L. Wright, H. Kroemer, and M. Inada, "Molecular beam epitaxial growth of GaP on Si", Journal of Applied Physics, **55** (1984), pp. 2916-2927.
- [46] J.T. Kelliher, J. Thornton, N. Dietz, G. Lucovsky, and K. J. Bachmann, "Low temperature chemical beam epitaxy of gallium phosphide/silicon heterostructures", Material Science and Engineering B, **22** (1993), pp. 97-102.
- [47] H. Yonezu, Y. Furukawa, and A. Wakahara, "III-V epitaxy on Si for photonics applications", Journal of Crystal Growth, **310** (2008), pp. 4757-4762.

- [48] H. Jussila, S. Nagarajan, P. Mattila, J. Riikonen, T. Huhtio, M. Sopanen, and H. Lipsanen, "Growth and characterization of GaP layers on silicon substrates by metal-organic vapour phase epitaxy", *Phys. Status Solidi C*, **9** (2012), pp. 1607-1609.
- [49] E.E. Beck, A.E. Blakeslee, and T.A. Gessert, "Application of GaP/Si heteroepitaxy to cascade solar cells", *Solar Cells*, **24** (1988), pp. 205-209.
- [50] P. P. Altermatt, J. O. Schumacher, A. Cuevas, M. J. Kerr, S.W. Glunz, R. R. King, G. Heiser, and A. Schenk, "Numerical modeling of highly doped Si:P emitters based of Fermi-Dirac statistics and self-consistent material parameters", *Journal of Applied Physics*, **92** (2002), pp. 3187-3197.
- [51] A. E. Yunovich, "Strahlende Rekombination und optische Eigenschaften von GaP", *Fortschritte der Physik*, **23** (1975).
- [52] D. Hill and P. T. Landsberg, "A formalism for the indirect Auger effect. I", *Proceedings of the Royal Society A*, **347** (1976), pp. 547-564.
- [53] D. R. Wight, I. D. Blenkinsop, and W. Harding, "Diffusion-limited lifetime in semiconductors", *Physical Review B*, **23** (1981), pp. 5495-5510.
- [54] M. R. Lorenz, G. D. Pettit, and R. C. Taylor, "Band Gap of Gallium Phosphide from 0 to 900K and Light Emission from Diodes at High Temperatures", *Physical Review*, **171** (1968), pp. 876-881.
- [55] M. Levinshtein, S. Rumyantsev, and M. Shur, "Handbook series on semiconductor parameters", vol. 2, Singapore, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., (1999).
- [56] T. Arai, N. Asanuma, K. Kudo, and S. Umemoto, "The Infrared Absorption of GaP Single Crystals with Silicon and Oxygen Impurities", *Jpn. J. Appl. Phys*, **11** (1972), pp. 206-212.
- [57] W. P. Dumke, M. R. Lorenz, and G. D. Pettit, "Enhanced Indirect Optical Absorption in AlAs and GaP", *Physical Review B*, **5** (1972), pp. 2978-2985.
- [58] V. Palankovski, G. Kaiblinger-Grujin, and S. Selberherr, "Study of dopant-dependent band gap narrowing in compound semiconductor devices", *Material Science and Engineering: B*, **66** (1999), pp. 46-49.
- [59] Y. C. Kao and O. Eknoyan, "Electron and hole carrier mobilities for liquid phase epitaxially grown GaP in the temperature range 200-550 K", *Journal of Applied Physics*, **54** (1983), pp. 2468 - 2471.

- [60] L. Esaki and Yurikov Miyahara, "A new device using the tunneling process in narrow p-n junctions", *Solid-State Electronics*, **1** (1960), pp. 13-21.
- [61] A. Schenk, "Rigorous Theory and Simplified Model of the Band to Band Tunneling in Silicon", *Solid-State Electronics*, **36** (1993), pp. 19-34.
- [62] W. Kleppmann, "Versuchsplanung, Produkte und Prozesse optimieren", 7. Auflage, Carl Hanser Verlag München Wien, (2011).
- [63] A. Cuevas, "Multicrystalline Silicon: The Photovoltaic Material by Excellence", *Materials Forum*, **27** (2004), pp. 1-8.
- [64] A. B. Sproul, "Dimensionless solution of the equation describing the effect of surface recombination on carrier decay in semiconductors", *Journal of Applied Physics*, **76** (1994), pp. 2851-2854.
- [65] F. Werner, A. Cosceev, and J. Schmidt, "Interface recombination parameters of atomic-layer-deposited Al₂O₃ on crystalline silicon", *Journal of Applied Physics*, **111** (2012), pp. 073710 - 073710-6.
- [66] B. Fischer, "Loss analysis of crystalline silicon solar cells using photoconductance and quantum efficiency measurements", Dissertation, Cuvillier Verlag Göttingen, Universität Konstant, (2003).
- [67] J. Isenberg, J. Dicker, and W. Warta, "Averaging of laterally inhomogeneous lifetimes for one-dimensional modeling of solar cells", *Journal of Applied Physics*, **94** (2003), pp. 4122 - 4130.
- [68] H. Wagner, M. Müller, G. Fischer, and P. P. Altermatt, "A simple criterion for predicting multicrystalline Si solar cell performance from lifetime images of wafers prior to cell production", *Journal of Applied Physics*, **114** (2013), 054501-054501-8.
- [69] T. Trupke, R. A. Bardos, M. C. Schubert, and W. Warta, "Photoluminescence imaging of silicon wafers", *Appl. Phys. Lett.*, **89** (2006), pp. 044107 - 044107-3.
- [70] M. D. Abbott, J. E. Cotter, F. W. Chen, T. Trupke, R. A. Bardos, and K. C. Fisher, "Application of photoluminescence characterization to the development and manufacturing of high-efficiency silicon solar cells", *Journal of Applied Physics*, **100** (2006), pp. 114514 - 114514-10.

- [71] T. Trupke, R. A. Bardos, and M. D. Abbott, "Self-consistent calibration of photoluminescence and photoconductance lifetime measurements", *Appl. Phys. Lett.*, **87** (2005), pp. 184102 - 184102-3.
- [72] P. Rosenits, T. Roth, and S. W. Glunz, "Erratum on "Determining the defect parameters of the deep aluminum-related defect center in silicon" [*Appl. Phys. Lett.* 91, 122109 (2007)]", *Appl. Phys. Lett.*, **99** (2011), 239904 - 239904-1.
- [73] R. Bock, P. P. Altermatt, J. Schmidt, and R. Brendel, "Formation of aluminum-oxygen complexes in highly aluminum-doped silicon", *Semiconductor Science and Technology*, **25** (2010), pp. 105007-4.
- [74] M. Rüdiger, M. Rauer, C. Schmiga, and M. Hermle, "Effect of incomplete ionization for the description of highly aluminum-doped silicon", *Journal of Applied Physics*, **110** (2011), pp. 024508-7.
- [75] B. Mitchell, H. Wagner, P.P. Altermatt and T. Trupke: Predicting solar cell efficiencies from bulk lifetime images of multicrystalline silicon bricks, *Energy Procedia* , **38** (2013), pp. 147-152.

6 Abbildungsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|---|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1 | Schematische Darstellung einer Solarzelle (links) und eines in der Simulation genutzten Symmetrieelements der Zelle (rechts). | 2 |
| 2 | Mobilitäten von Elektronen und Löchern in Abhängigkeit der Dotierkonzentration in n- und p-Typ-Silizium. Der Mobilitätsverlauf wurde aus dem Modell von Klaassen nach [7, 8] berechnet. | 6 |
| 3 | Schematische Darstellung der optischen Fotogeneration (links) und des quantenmechanischen Umkehrprozesses, der strahlenden Rekombination (rechts). . . . | 8 |
| 4 | Schematische Darstellung der Auger-Rekombination. Der Prozess erfolgt unter Abgabe der Energie an ein weiteres Elektron (links) mit anschließender Relaxation des Ladungsträgers zur Leitungsbandkante unter Abgabe von Phononen. Alternativ kann die Energie an ein weiteres Loch im Valenzband abgegeben werden, welches wiederum unter Abgabe von Phononen an die Valenzbandkante relaxiert (rechts). | 9 |
| 5 | Schematische Darstellung der SRH-Rekombination (links). Das Elektron rekombiniert in einem zweistufigen Prozess unter Abgabe von Phononen durch ein zusätzliches Defektlevel im Bereich der Silizium-Bandlücke. An den Grenzflächen von Silizium und anderen Materialien entstehen ebenfalls zusätzliche Defektlevel an denen Rekombination auftritt (rechts). | 10 |
| 6 | Schematische Darstellung von Rekombination durch Tunneleffekte. Insbesondere in Heterostrukturen nähern sich Leitungs- und Valenzband im Bereich der Grenzfläche beider Materialien an, wodurch Tunneleffekte wahrscheinlicher werden. | 11 |
| 7 | Darstellung einer IV-Kurve mit den charakteristischen Größen V_{oc} , J_{sc} , V_{MPP} und J_{MPP} . Die eingefärbte Fläche kennzeichnet den Bereich der maximal durch die Solarzelle produzierten Leistung. | 12 |
| 8 | Schematische Darstellung von Punktdefekten, nachempfunden Ref. [12]. In blau sind die Atome der regulären atomaren Matrix dargestellt, rot kennzeichnet Fremdatome, wie beispielsweise Dotanden. (a) zeigt eine Fehlstelle in der regulären Matrix, (b) ein intrinsisches Zwischengitteratom, (c) eine Kombination zweier intrinsischer Zwischengitteratome, (d) ein extrinsisches Zwischengitteratom, (e) ein extrinsisches Atom auf einem regulären Gitterplatz, (f) die Kombination einer Fehlstelle und eines extrinsischen Atoms, (g) die Kombination eines intrinsischen und extrinsischen Zwischengitteratoms. | 14 |

| | | |
|----|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 9 | Phosphor-Diffusionsprofile im Silizium nach Diffusion bei 1000 °C für 60 min (aus [16]). Die Profile sind aus verschiedenen Dotierquellen mit unterschiedlicher Oberflächenkonzentrationen entstanden. Zu erkennen ist die Ausbildung eines Plateaus im Diffusionsprofil in Abhängigkeit von der Oberflächenkonzentration. | 16 |
| 10 | Elektrisch aktives und inaktives Phosphordiffusionsprofil (aus [16]). Die Profile stammen aus einer PSG-Diffusion bei 920 °C für 7 min. | 17 |
| 11 | PSG-Schichtdicke in Abhängigkeit von der POCl_3 -Flussrate während der Belegung. Symbole kennzeichnen experimentelle Ergebnisse aus [19,30]. Die Linien kennzeichnen Ergebnisse des abgeleiteten Schichtdickenmodells nach Formel (47). | 23 |
| 12 | PSG-Schichtdicke in Abhängigkeit von der Belegungsdauer. Symbole kennzeichnen experimentelle Ergebnisse aus [30, 34]. Die Linien kennzeichnen Ergebnisse des abgeleiteten Schichtdickenmodells nach Formel (47). | 23 |
| 13 | Auftragung verschiedener Dosen über POCl_3 -Konzentrationen. Symbole kennzeichnen ICP-OES-Messungen aus [19], gestrichelte Linien sind berechnete Dosen im Silizium für 840 °C und 880°C nach Formel 52, gepunktete Linien sind Dosen im PSG für 840 °C und 880 °C nach Formeln (50) und (51), durchgezogene Linien sind die Summe aus beiden. | 25 |
| 14 | Auftragung der Phosphorkonzentration im PSG über der POCl_3 -Konzentration. Symbole kennzeichnen berechnete Werte aus experimentellen Daten nach[19], gepunktete Linien sind Konzentrationen, die nur die Dosis im PSG mit einbeziehen; durchgezogene Linien beziehen die Dosis im PSG und den Teil, der im Silizium ausdiffundiert ist, mit ein. | 26 |
| 15 | Verläufe der Diffusionskoeffizienten im PSG für verschiedene POCl_3 -Flüsse. D_1 ist die Diffusivität für das elektrisch aktive Profil, D_2 für den inaktiven Teil des Phosphors, D_{PSG} ist die gesamte Diffusivität im PSG. Punkte repräsentieren Daten, die aus Experimenten nach [19] gewonnen wurden. | 29 |
| 16 | (Symbole): ECV-Messungen von Phosphor-Emittern diffundiert bei unterschiedlichen POCl_3 -Flussraten, $T = 840$ °C, $t = 20$ min und $\text{O}_2 = 250$ sccm [34]. (Linien): Simulierte Verläufe von Phosphor in PSG und Silizium mit dem beschriebenen Simulationsmodell. | 31 |
| 17 | (Symbole): ECV-Messungen von Phosphor-Emittern diffundiert bei unterschiedlichen POCl_3 -Flussraten, $T = 840$ °C, $t = 44$ min und $\text{O}_2 = 250$ sccm [19]. (Linien): Simulierte Verläufe von Phosphor in PSG und Silizium mit dem beschriebenen Simulationsmodell. | 31 |

| | | |
|----|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 18 | (Symbole): ECV-Messungen von Phosphor-Emittern diffundiert bei unterschiedlichen Diffusionszeiten, $\text{POCl}_3 = 500 \text{ sccm}$, $T = 840 \text{ }^\circ\text{C}$, und $\text{O}_2 = 250 \text{ sccm}$ [34]. (Linien): Simulierte Verläufe von Phosphor in PSG und Silizium mit dem beschriebenen Simulationsmodell. | 32 |
| 19 | (Symbole): SIMS-Messungen der gesamten Phosphor-Konzentration im Silizium nach Diffusion bei unterschiedlichen POCl_3 -Flussraten, $T = 840 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 20 \text{ min}$ und $\text{O}_2 = 250 \text{ sccm}$ [19]. (Linien): Simulierte Verläufe von Phosphor in PSG und Silizium mit dem beschriebenen Simulationsmodell. | 32 |
| 20 | (Symbole): SIMS- und ECV-Messungen im Silizium nach Diffusion bei $\text{POCl}_3 = 500 \text{ sccm}$, $T = 840 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 20 \text{ min}$ und $\text{O}_2 = 250 \text{ sccm}$ [19]. (Linien): Simulierte Verläufe beider Profile von Phosphor in PSG und Silizium mit dem beschriebenen Simulationsmodell. (Punkte): Experimentelle Daten nach [34]. | 33 |
| 21 | Simulierte Emitter und inaktive Phosphor-Profile bei verschiedenen POCl_3 -Flussraten. Eingezeichnet ist ebenfalls der Vereinigungspunkt beider Profile. | 33 |
| 22 | Dosis von simulierten inaktiven und elektrisch aktiven Profilen im Silizium. Die Profile wurden mit den abgeleiteten Simulationemodell erstellt. Variiert wurden in den Simulationen die Zeit in Schritten von 10 min und die POCl_3 -Flussrate. | 35 |
| 23 | Emitter-Schichtwiderstand R_{Sheet} über POCl_3 -Flussrate für Emitter bei verschiedenen Diffusionszeiten. Die durchgezogenen Linien repräsentieren konstante Schichtwiderstände bei $85 \text{ } \Omega/\text{sq}$ und $110 \text{ } \Omega/\text{sq}$ | 35 |
| 24 | Simulierte Leitungsbandkanten einer einfachen pn-Struktur mit gaussförmigem Emitter und BSF. Das Leitungsband ist für J_{sc} und für zwei unterschiedliche SRH-Rekombinationsraten unter V_{oc} Bedingungen dargestellt. | 37 |
| 25 | Simulierte V_{oc} Werte von PERC-Solarzellen in Abhängigkeit von verschiedenen Rekombinationsprozessen. Zusätzlich wurden die Emitter der Struktur in Abhängigkeit von der Zeit und dem POCl_3 -Fluss variiert. | 40 |
| 26 | Simulierte η -Werte von PERC-Solarzellen in Abhängigkeit von Emittern, welche mit unterschiedlichen Diffusionszeiten und POCl_3 -Flussraten hergestellt wurden. Zusätzlich wurden die beteiligten Rekombinationsprozesse variiert (vgl. Beschriftungen an den Kurven). | 41 |
| 27 | Simulierte V_{oc} Werte von PERC-Solarzellen in Abhängigkeit von Emittern, welche mit unterschiedlichen Diffusionszeiten und POCl_3 -Flussraten hergestellt wurden. Zusätzlich wurden die beteiligten Rekombinationsprozesse variiert (vgl. Beschriftungen an den Kurven). | 41 |

| | | |
|----|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 28 | Simulierte η Werte von PERC-Solarzellen in Abhängigkeit von Emittlern, welche mit unterschiedlichen Diffusionszeiten und POCl_3 -Flussraten hergestellt wurden. Zusätzlich wurden die beteiligten Rekombinationsprozesse variiert (vgl. Beschriftungen an den Kurven). | 42 |
| 29 | Simulierte V_{oc} Werte von PERC-Solarzellen in Abhängigkeit von Emittlern, welche mit unterschiedlichen Diffusionszeiten und POCl_3 -Flussraten hergestellt wurden. Zusätzlich wurden die beteiligten Rekombinationsprozesse variiert (vgl. Beschriftungen an den Kurven). | 42 |
| 30 | Simulierte FF Werte von PERC-Solarzellen in Abhängigkeit von Emittlern, welche mit unterschiedlichen Diffusionszeiten und POCl_3 -Flussraten hergestellt wurden. Zusätzlich wurden die beteiligten Rekombinationsprozesse variiert (vgl. Beschriftungen an den Kurven). | 43 |
| 31 | Simulierte J_{sc} Werte von PERC-Solarzellen in Abhängigkeit von Emittlern, welche mit unterschiedlichen Diffusionszeiten und POCl_3 -Flussraten hergestellt wurden. Zusätzlich wurden die beteiligten Rekombinationsprozesse variiert (vgl. Beschriftungen an den Kurven). | 43 |
| 32 | Simulierte η Werte von PERC-Solarzellen in Abhängigkeit von Emittlern, welche mit unterschiedlichen Diffusionszeiten und POCl_3 -Flussraten hergestellt wurden. Zusätzlich wurden die beteiligten Rekombinationsprozesse variiert (vgl. Beschriftungen an den Kurven). | 44 |
| 33 | Simulierter Einfluss der Einfangsquerschnitte σ auf V_{oc} für den inaktiven Phosphor aus Abschnitt 2.3.7. | 45 |
| 34 | Simulierter Einfluss der Einfangsquerschnitte σ auf η für den inaktiven Phosphor aus Abschnitt 2.3.7. | 45 |
| 35 | Auftragung von Bandlückenparametern und Gitterkonstanten verschiedener Halbleitermaterialien. Zwischen Galliumphosphid und Silizium besteht ein Unterschied von 0.4% (300 K) in den Gitterkonstanten. Die Bandlücken betragen 2.26 eV und 1.12 eV bei 300 K. | 49 |
| 36 | Schematische Darstellung einer PERC Solarzelle. Die Struktur wurde mit wechselnden Emittlern, einem PSG produzierten, einem solid-state diffundierten, einem ionenimplantierten und einer dünnen Galliumphosphid-Schicht untersucht. | 50 |
| 37 | Auftragung der untersuchten Emitter Typen. Dargestellt sind ein PSG produzierter, ein solid-state diffundierter und ein Ionenimplantierter Emitter. Zusätzlich ist die Dotierungskonzentration im Galliumphosphid, welche als Emitter verwendet wird, abgebildet. | 51 |

| | | |
|----|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 38 | Aufgetragen ist die Verlustanalyse der PERC-Solarzelle mit PSG-Emitter. Unter MPP- und V_{oc} -Bedingungen dominiert der Emitter die Verluste und limitiert die Zelle. | 56 |
| 39 | Aufgetragen ist die Verlustanalyse der PERC-Solarzelle mit solid-state diffundiertem Emitter. Unter MPP- und V_{oc} -Bedingungen dominiert der Emitter die Verluste, wobei sich Vorder- und Rückseitenverluste annähern. | 56 |
| 40 | Aufgetragen ist die Verlustanalyse der PERC-Solarzelle mit ionenimplantiertem Emitter. Unter MPP- und V_{oc} -Bedingungen trägt die Rückseite am stärksten zum Verlust bei. Die Qualität des Emitters ist somit wesentlich verbessert gegenüber dem PSG diffundierten. | 57 |
| 41 | Aufgetragen ist die Verlustanalyse der PERC-Solarzelle mit Galliumphosphid-Emitter. Unter MPP- und V_{oc} -Bedingungen dominiert der Verlust an der Rückseite. Auch die Verluste im Basismaterial tragen stark bei, wohingegen keine signifikante Erhöhung der Verluste in der Galliumphosphid Schicht zu beobachten sind. | 57 |
| 42 | Auftragung der Minoritätsladungsträgerdichten in den Bereichen der verschiedenen Emitter. Zusätzlich ist V_{oc} der unterschiedlichen Solarzellen eingezeichnet. Die Phosphor dotierten Emitter zeigen einen starken Anstieg der Minoritäten in Richtung V_{oc} , während die Dichte im Galliumphosphid annähernd konstant bleibt. | 58 |
| 43 | Simulierte Bandstruktur der GaP/Si PERC-Solarzelle unter V_{oc} -Bedingungen. Die tief liegende Valenzbandkante wirkt als nahezu idealer Löcher-Blocker und erklärt die geringen Minoritätsladungsträgerdichten aus Abbildung 42 in GaP. | 59 |
| 44 | Auftragung von simulierten V_{oc} -Werten für variierte Dotierkonzentrationen in Galliumphosphid und Silizium. | 61 |
| 45 | Auftragung von simulierten J_{sc} -Werten für variierte Dotierkonzentrationen in Galliumphosphid und Silizium. | 61 |
| 46 | Auftragung von simulierten FF-Werten für variierte Dotierkonzentrationen in Galliumphosphid und Silizium. | 62 |
| 47 | Auftragung von simulierten η -Werten für variierte Dotierkonzentrationen in Galliumphosphid und Silizium. | 62 |
| 48 | Simulierte Effizienzen von GaP/Si PERC-Solarzellen mit variierten Elektronenaffinitäten χ und Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeiten S_{het} an der Grenzfläche zwischen GaP und Si. | 64 |
| 49 | Simulierte Leitungs- und Valenzbandkanten für verschiedene Elektronenaffinitäten. Ein starker Anstieg der Majoritätsladungsträger im Silizium (Löcher) an der Grenzfläche zu GaP ist für höhere Werte von χ aufgrund der Bandverbiegung zu gegeben. | 64 |

| | | |
|----|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 50 | Auftragung der Effizienz einer GaP/Si-Solarzelle für verschiedene Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeiten. | 65 |
| 51 | Schematische Darstellung des mc-Simulationsmodells. Aus Messung der räumlichen Lebensdauern-Verteilung $\tau_{\text{bulk}}(x, y)$ wird ein Histogramm erstellt. Die aus einem Histogramm erhaltenen Lebensdauern τ_i und Flächenanteile A_i werden anschließend als Eingangsparameter für eine kombinierte Device- und Spice-Simulation genutzt. Hieraus ergibt sich die IV-Kurve einer multikristallinen Solarzelle. | 69 |
| 52 | Histogramm einer typischen Lebensdauerverteilung eines mc-Wafers (rechts). Aus der Verteilung berechnete Mittelwerte M in Abhängigkeit des p -Wertes (links). | 71 |
| 53 | Schematische Darstellung einer künstlichen Lebensdauerverteilung. | 72 |
| 54 | Lokale Überschussladungsträger gemessen an einer industriellen multikristallinen Solarzelle. | 73 |
| 55 | Beispiel einer CPC mit V_{oc} -Werten aus Tabelle 4. | 76 |
| 56 | CPC für V_{oc} mit simulierten Werten von 1000 künstlichen Lebensdauerverteilungen. Zusätzlich sind verschiedenen Mittelwerte der zugrunde liegenden Verteilungen eingezeichnet. | 77 |
| 57 | CPC für J_{sc} mit simulierten Werten von 1000 künstlichen Lebensdauerverteilungen. Zusätzlich sind verschiedenen Mittelwerte der zugrunde liegenden Verteilungen eingezeichnet. | 78 |
| 58 | CPC für η mit simulierten Werten von 1000 künstlichen Lebensdauerverteilungen. Zusätzlich sind verschiedenen Mittelwerte der zugrunde liegenden Verteilungen eingezeichnet. | 78 |
| 59 | Abweichungen von konventionellen Mittelwerten gegenüber $\tau_{av,\eta}$ von 1000 künstlichen Lebensdauerverteilungen. | 79 |
| 60 | p -Werte für 1000 künstliche Lebensdauerverteilungen. | 80 |
| 61 | CPC für η mit simulierten Werten von 1000 künstlichen Lebensdauerverteilungen. Zusätzlich sind verschiedenen konventionelle Mittelwerte und der durch die RMSD gefundene optimale Mittelwert $\tau_{op,\eta}$ der zugrunde liegenden Verteilungen eingezeichnet. | 81 |
| 62 | Abweichungen von konventionellen Mittelwerten gegenüber $\tau_{av,\eta}$ von 1000 künstlichen Lebensdauerverteilungen. Zusätzlich ist der Mittelwert $\tau_{op,\eta}$ mit der minimalen RMSD eingezeichnet. | 82 |
| 63 | Simulation von verschiedenen CPCs. | 83 |
| 64 | RMSD gegenüber über p -Werten der verschiedenen CPCs aus Abbildung 63. | 83 |

| | | |
|----|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 65 | V_{oc} -Werte für künstliche Mittelwertsverteilungen mit konstantem arithmetischem Mittelwert von $70 \mu s$ | 85 |
| 66 | η -Werte für künstliche Mittelwertsverteilungen mit konstantem arithmetischem Mittelwert von $70 \mu s$ | 85 |
| 67 | $\tau_{\eta,av}$ -Werte für künstliche Mittelwertsverteilungen mit konstantem arithmetischem Mittelwert von $70 \mu s$ | 86 |
| 68 | CPC mit verschiedenen Mittelwerten für Lebensdauerverteilungen mit konstantem arithmetischem Mittelwert von $70 \mu s$ | 87 |
| 69 | CPCs von zwei verschiedenen Zellprozessen, zusammen mit verschiedenen Mittelwerten. | 88 |
| 70 | (links) Messung der Lebensdauerverteilung an einem multikristallinen Brick. (rechts) Mittelwert der Lebensdauer jeder Linie des Bricks, berechnet mit den optimalen Mittelwerten. | 89 |

7 Tabellenverzeichnis

Tabellenverzeichnis

| | | |
|---|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1 | Übersicht der Startparameter für das Simulationsmodell und der bestimmten Diffusivitäten. | 29 |
| 2 | Rekombinationsarten, die während der Simulation für verschiedene Emitter in PERC Solarzellen verwendet wurden. | 38 |
| 3 | Gezeigt sind die optimierten Prozessparameter für die verschiedenen Solarzellen. Zusätzlich sind die resultierenden IV-Kurven-Parameter dargestellt. | 54 |
| 4 | Experimentell bestimmte und simulierte IV-Kurven-Parameter von multikristallinen Solarzellen. | 74 |

8 Publikationsliste

Journal Publications

- (1) M. Schwabe, S. Küchemann, H. Wagner, D. Bedorf and K. Samwer, "Activation volume of microscopic processes in amorphous $\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_{6.0}\text{Si}_{16.5}$ due to stress and temperature", *Journal of Non-Crystalline Solids*, **357** (2011), pp. 490-493.
- (2) H. Wagner, D. Bedorf, S. Küchemann, M. Schwabe, B. Zhang, W. Arnold, and K. Samwer, "Local elastic properties of a metallic glass", *Nature Materials*, **10** (2011), pp. 439-442.
- (3) R. Chen, H. Wagner, A. Dastgheib-Shirazi, M. Kessler, Z. Zhu, V. Shutthanandan, P. P. Altermatt and S. T. Dunham , "A model for phosphosilicate glass deposition via POCl_3 for control of phosphorus dose in Si", *Journal of Applied Physics*, **112** (2012), 124912-124912-6.
- (4) S. Küchemann, H. Wagner, M. Schwabe, D. Bedorf, W. Arnold and K. Samwer, "Stored Mechanical Work in Inhomogeneous Deformation Processes of a Pd-Based Bulk Metallic Glass", *Metallurgical and Materials Transactions A*, (2013).
- (5) H. Wagner, M. Müller, G. Fischer, and P. P. Altermatt, "A simple criterion for predicting multicrystalline Si solar cell performance from lifetime images of wafers prior to cell production" , *Journal of Applied Physics*, **114** (2013), 054501-054501-8.
- (6) M. Müller, P. P. Altermatt, H. Wagner and G. Fischer, "Sensitivity analysis of industrial multicrystalline PERC silicon solar cells by means of 3D device simulation and metamodeling", *IEEE Journal of Photovoltaics*, (im Druck 2013).
- (7) A. Dastgheib-Shirazi, G. Micard, H. Wagner, M. Steyer, P. Altermatt, and G. Hahn, "Towards an Optimized Emitter for Screen Printed Solar Cells", *IEEE Journal of Photovoltaics*, (im Druck 2013).
- (8) H. Wagner, T. Ohrdes, A. Shirazi, B. Puthen-Veetil, D. König and P. P. Altermatt, "A numerical study to investigate the potential of Gallium-Phosphide/Silicon heterojunction PERC solar cells", *Journal of Applied Physics*, (eingereicht 2013).

Conference Publications

- (9) S. Steingrube, H. Wagner, H. Hannebauer, S. Gatz, Yang Yang, Renyu Chen, S.T. Dunham, P.P. Altermatt and R. Brendel, "Loss analysis and improvements of industrially fabricated Cz-Si solar cells by means of process and device simulations", *Energy Procedia* , **8** (2011), pp. 263-268.
- (10) T. Ohrdes, S. Steingrube, H. Wagner, C. Zechner, G. Letay, R. Chen, S.T. Dunham, and P.P. Altermatt, "Solar cell emitter design with PV-tailored implantation", *Energy Procedia* , **8** (2011), pp. 167-173.
- (11) H. Wagner, A. Dastgheib-Shirazi, R. Chen, S.T. Dunham, M. Kessler and P.P. Altermatt, "Improving the predictive power of modeling the emitter diffusion by fully including the phosphosilicate glass (PSG) layer", *PVSC 37 IEEE* (2011), pp. 002957-002962.
- (12) G. Fischer, M. Müller, H. Wagner, S. Steingrube, P. P. Altermatt, "A combined Statistical and TCAD Model as a method for understanding and reducing variations in multicrystalline Si solar cell production", *Energy Procedia* , **27** (2012), pp. 203-207.
- (13) R. Chen, H. Wagner, A. Dastgheib-Shirazi, M. Kessler, Z. Zhu, P. P. Altermatt and S. T. Dunham, "Understanding Coupled Oxide Growth and Phosphorus Diffusion in POCl_3 Deposition for Control of Phosphorus Emitter Diffusion", *PVSC 38 IEEE* (2012), pp. 213-216.
- (14) H. Wagner, S. Steingrube, B. Wolpensinger, A. Dastgheib-Shirazi, R. Chen, S.T. Dunham and P.P. Altermatt, "Analyzing emitter dopant inhomogeneities at textured Si surfaces by using 3D process and device simulations in combination with experimental imaging approaches", *PVSC 38 IEEE* (2012), pp. 313-316.
- (15) A. Dastgheib-Shirazi, M. Steyer, G. Micard, H. Wagner, P.P. Altermatt and G. Hahn, "Effects of Process Conditions for the n^+ Emitter Formation in Crystalline Silicon", *PVSC 38 IEEE* (2012), pp. 1584-1589.
- (16) M. Steyer, A. Dastgheib-Shirazi, H. Wagner, P. Altermatt and G. Hahn, "A study of various methods for analysis of the phosphosilicate glass layer", *27th European Photovoltaic Solar Energy Conference* (2012), pp. 1325-1328.
- (17) G. Micard, A. Dastgheib-Shirazi, M. Steyer, H. Wagner, P.P. Altermatt and G. Hahn, "Advances in the Understanding of Phosphorus Silicate Glass (PSG) Formation for Accurate Process Simulation of Phosphorus Diffusion", *27th European Photovoltaic Solar Energy Conference* (2012), pp. 1355-1359.

- (18) H. Wagner, M. Müller, G. Fischer and P.P. Altermatt, "Modeling of multicrystalline Si solar cells based on lifetime distributions", 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference (2012).
- (19) B. Mitchell, H. Wagner, P.P. Altermatt and T. Trupke: Predicting solar cell efficiencies from bulk lifetime images of multicrystalline silicon bricks, *Energy Procedia* , **38** (2013), pp. 147-152.
- (20) A. Shirazi, H. Wagner, P.P. Altermatt and G. Hahn, "Relation between diffusion parameters and phosphorus precipitation during the POCl_3 -diffusion process", *Energy Procedia* , **38** (2013), pp. 254-262.
- (21) A. Dastgheib-Shirazi, G. Micard, H. Wagner, M. Steyer, P. Altermatt, and G. Hahn, "Towards an Optimized Emitter for Screen Printed Solar Cells", *PVSC 39 IEEE* (2013).
- (22) H. Wagner, T. Ohrdes, A. Dastgheib-Shirazi, B. Puthen-Veetil, D. König, and P. Altermatt, "Overcoming Phosphorus Emitter Limitations in PERC Si Solar Cells by using a Gallium-Phosphide Heteroemitter", *PVSC 39 IEEE* (2013).
- (23) N. Wehmeier, G. Schraps, H. Wagner, B. Lim, N. P. Harder and P. Altermatt, "Boron-doped PECVD silicon oxides as diffusion sources for simplified high-efficiency solar cell fabrication", 28th European Photovoltaic Solar Energy Conference (2013).
- (24) M. Müller, G. Fischer, H. Wagner, P. P. Altermatt, "Understanding and reducing the variations in multicrystalline Si solar cell production", 28th European Photovoltaic Solar Energy Conference (2013).