

Abschlussbericht

**Kristalline Siliziumsynthese auf Quarzsubstrat
'c-Si on Quartz'**

Gefördert durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt (DBU)

Az 32945 – 24/2

Gesamtlaufzeit: 28.09.15 – 31.12.16

von

Dr. Ingrid Schall

Januar 2017

Projektleitung:

Dr. rer. nat. Ingrid Schall, Geschäftsführerin

sameday media GmbH

Am Flatthaus 13, 29640 Schneverdingen

Email: ingrid.schall@sameday-media.de, Tel: +49 5199 985676-0

Kooperationpartner:

apl. Prof. Dr. Erwin Peiner (Akad. Dir.)

Technische Universität Braunschweig

Institut für Halbleitertechnik, Hans-Sommer-Str. 66, D-38106 Braunschweig

Email: e.peiner@tu-bs.de

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	2
Verzeichnis von Abbildungen und Tabellen.....	2
Abkürzungen und Einheiten.....	4
Zusammenfassung.....	5
1.1 Einleitung und Aufgabenstellung.....	6
2.1 Prinzip und Versuchsanordnungen.....	7
3.1 Messungen an der erzeugten kristallinen Silizium-Dünnschicht.....	9
3.2 Elementanalyse REM-EDX.....	10
3.4 Messung der Kristallinität – Raman und Röntgenbeugung.....	11
3.5 Kristallstrukturen im Bulksilizium - Rasterelektronenmikroskopie.....	15
3.6 Bestimmung der Dotierung - Raman und ECV.....	17
3.7 Vergleichstabelle zu den Mess-Ergebnissen.....	23
4.1 Siliziumkristall-Reinheit.....	24
4.2 Kristallstrukturanalyse unterhalb der neu erzeugten c-Si Schicht.....	25
4.3 Aluminium bedampfte Schichten.....	27
4.4 Grenzschicht Aluminium-Glas.....	27
4.5 Prozessparameter-Raum.....	28
4.6 Reaktions-Ablauf-Modell.....	29
4.7 Flüssigphase.....	32
5.1 Einschätzung des Potentials und Fazit.....	33
6.1 Literaturverzeichnis.....	34

Verzeichnis von Abbildungen und Tabellen

Abbildungen

01 Die aluminothermische Reaktion unter Press-Druck und Hitze	7
02 Versuchsaufbau mit Flachheizungen und Keramik-Vorrichtung für Ofenexperimente.....	8
03 Probe5 mit flächig zusammengewachsenen Silizium-Kristalliten.....	9
04 Probe6 mit etwa 0.5 mm großen Silizium-Kristalliten.....	9
05 REM-Aufnahme zwischen 2 Kristalliten mit einer Schichtdicke von etwa 20 µm erkennbar.....	9
06 Höhenprofil-Messung einer Probe mit dichtliegenden Silizium-Kristalliten.....	9
07 REM/EDX auf dem Kristalliten und auf der Substratoberfläche.....	10
08 Grafik mit jeweiligen Bestwerten aus dem Bereich kristalliner Silizium-Dünnschichten.....	12
09 XRD - Messung (2 Theta Scan) und Vergleich mit dem Silizium Pulver-Standard.....	13
10 XRD- Messung (2 Theta Scan) im Vergleich mit dem Stand der Technik.....	14
11 Beste Auflösung des charakteristischen $K\alpha$ -Dubletts der Kupfer-Röntgenstrahlung.....	15
12 REM-Aufnahmen zweier Silizium-Kristallite nach Oberflächenätzung mit KOH.....	16
13 Tempern von AlC-Silizium führt zur Abnahme von Fremdatomen auf Zwischengitterplätzen.....	18
14 Aus der Literatur : Kristallbildung durch eine aluminiuminduzierte Kristallisation.....	18
15 Dieses Projekt: idiomorphe Kristallbildung der kristallinen Siliziumsynthese.....	18
16 Fano-Asymmetrie: Referenz-Messung mit einem p-dotierten SOI-Wafer.....	19
17 Fano-Asymmetrie $1/q$ in Abhängigkeit der Löcherkonzentration in kristallinen Silizium.....	20
18 Ramanshift innerhalb des etwa 1.3 µm tiefen Ätzkraters.....	21
19 ECV Messung im Ätzkrater.....	22
20 Raman-Messung im ca. 2µm tiefen Ätzkrater.....	22
21 Aus der Literatur: Löslichkeit von Eisen in Silizium	25
22 Siliziumoberfläche wurde durch einen langwierigen Ätzvorgang entfernt.....	26
23 Nachweis von Θ -Al ₂ O ₃ als Zwischenschicht. XRD-Messung mit Rietveld-Analyse.....	26
24 Strukturhaltung nach der kristallinen Silizium-Synthese.....	27
25 Strukturhaltung nach der kristallinen Silizium-Synthese, Ausschnitt.....	27
26 Ergebnis bei oxidfreier Al-Aufdampfung und mit Zwischenoxidschichten.....	28
27 Untersucher Bereich zum Parameterraum p, T, t (Druck, Temperatur und Prozessdauer).....	29
28 Modell zur kristallinen Silizium-Synthese	31
29 Beginnende Siliziumsynthese auf einer Quarzglas-Oberfläche, Perkulationspfade.....	32

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Gegenüberstellung unserer Ergebnisse mit Werten aus der Literatur.23

Tabelle 2: Chemische Analyse des verwendeten eisenarmen Floatglases 'Optiwhite®'24

Abkürzungen und Einheiten

1/q	Fano Asymmetrie-Parameter
2 theta scan	Beugungsdiagramm als Funktion des doppelten Beugungswinkels $2\cdot\theta$
AIC	aluminum-induced crystallization
ALILE	aluminum-induced layer exchange process
BB-XRD	Röntgenbeugung in 'Bragg Brentano' X-ray diffraction
c-Si	multi- or mono crystalline silicon
CSS	crystalline silicon synthesis
Cu K α	Charakteristische Röntgenstrahlung einer Kupferanode
DCB	direct copper bonding
DSC	differential scanning calorimetry
DRN	Dokumenten Referenz-Nr.
EBC	electron beam crystallization
ECV	electrochemical capacitance voltage profiling
EDX	energy dispersive x-ray spectroscopy
fwhm	full width at half maximum
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RTA	rapid thermal annealing
SIMS	Sekundärionen-Massenspektrometrie
SPC	solid phase crystallization
XRD	X-ray diffraction
Z	Ordnungszahl
ZnO:Al	Aluminiumdotiertes Zinkoxid

Symbol	Einheit	Bedeutung
\circ		Winkel in Grad
T	$^{\circ}\text{C}$	Temperatur in Celsius
ΔH	kJ/mol	Reaktions-Enthalpie
1/q		Fano Asymmetrie-Parameter
	kcal/mol	Chemische Aktivierungsenergie
E	keV	Kilo-Elektronenvolt
λ	nm	Wellenlänge
p	N pro Fläche	Pressdruck
	wt%	Gewichtsprozent
Γ	cm^{-1}	Halbwertsbreite in Wellenzahl
t	min	Prozesszeit

Zusammenfassung

Kristalline Siliziumdünnschichten auf Glassubstrat als Waferäquivalent ist für die kristalline Silizium-Photovoltaik die attraktivste Möglichkeit, die energieintensive Siliziumproduktion auf eine geringe Materialmenge zu reduzieren. Allerdings erwies sich die Prozessierung von kristallinen Silizium auf Glassubstrat zumindest für eine gute elektronische Qualität bislang als sehr aufwändig.

Als Ergebnis des DBU-Förderprojekt Az 32945 'c-Si on Quartz' gelingt nun erstmals eine poly- bis multikristalline Siliziumherstellung auf einem Glas-Substrat, sogar ohne Nachbehandlung durch Rekristallisationsmaßnahmen. Die Kristallinität übertrifft den bisherigen Stand der Technik mit deutlich größeren Korngrößen. Dabei besteht die Materialressource für den aluminothermischen Reduktionsprozess nur aus Floatglas und einer dünnen Schicht Aluminium. Ein effizienterer Prozess ist kaum vorstellbar.

Dass dieser neuartige Syntheseprozess unterhalb der Aluminium-Schmelztemperatur durch ein Zusammenwirken von oxidierten Grenzflächen zu einer Flüssigphase initialisiert wird, ist eine weitere grundlegende neue Erkenntnis. Die Technische Universität Braunschweig hat daher bereits innerhalb der Projektlaufzeit Schutzrechte für unser neues Verfahren angemeldet (DRN): 2016091314440900DE. Die Bildung einer möglicherweise nm-dünnen Flüssigphase unter Pressdruck und Hitze an der Grenzfläche eines oxidierten Metalls zu einer Substratoberfläche ist dabei nicht außergewöhnlich. Sie ist beispielsweise Grundlage für die Verbindung von Kupfer auf Keramik-Substrat zur Herstellung von Leiterbahn-Platinen für die Leistungselektronik (DCB-Prozess). In diesem Prozess ist die Abstimmung von Material, Druck und Temperatur entscheidend für die initiale Phase - auch bei unserer kristallinen Silizium-Synthese. Der anschließende Prozessparameter-Verlauf regelt dann die Reaktionskinetik dieser kristallbildenden Festkörpersynthese.

In 'c-Si on Quartz' wurde gezeigt, dass die Kristallinität des synthetisierten Siliziums so unvorhergesehen perfekt ist, dass die Voraussetzung für bestes elektronisches Layermaterial gegeben ist. Jetzt ist der nächste wichtige Schritt, eine für die Halbleitertechnische Anwendung prozessierbare zusammenhängend homogene Fläche kristallinen Siliziums zu erzeugen, um damit die technische Einsetzbarkeit zu belegen.

1.1 Einleitung und Aufgabenstellung

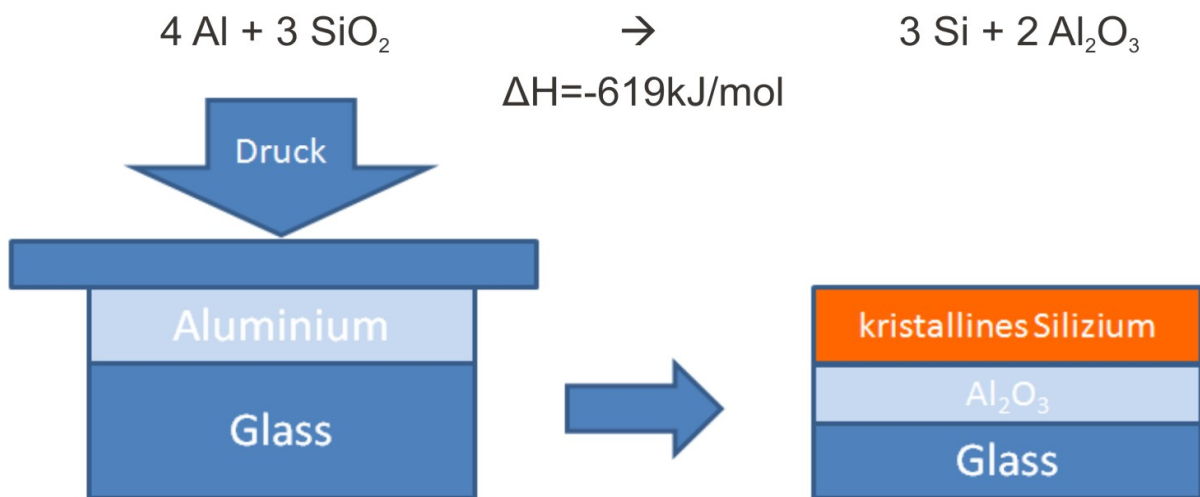
Kristallines Silizium für die Mikroelektronik, Leistungselektronik oder auch die Photovoltaik wird heute in großen Mengen in gut bekannten Verfahren hergestellt. Dabei wird SiO_2 chemisch zu Silizium reduziert und in einem Folgeschritt aus diesem hochreinen Silizium - evtl. über mehrere Zwischenreinigungsschritte - dann einkristalline Siliziumkristalle gezüchtet. Beide Prozesse sind sehr energieintensiv. Es werden enorme Mengen an elektrischer Energie benötigt, da die sehr hohen Prozess-Temperaturen i.A. durch Widerstandsheizungen realisiert werden. Gerade für die Silizium-basierte Photovoltaik macht sich der hohe Energieeintrag in langen Energierücklaufzeiten von bis zu vier Jahren bemerkbar. International werden deshalb erhebliche Anstrengungen unternommen, die Verwendung von energieintensivem Silizium durch eine Reduktion von Sägeverlusten, Reduktion der Wafer-Dicke, durch polykristallines Silizium vorzunehmen. Die attraktivste Möglichkeit, nämlich dünne Schichten kristallinen Siliziums auf Glassubstrat zu prozessieren erweist sich bislang für eine gute elektronische Qualität als sehr aufwändig.

In diesem Vorhaben wird ein kürzlich entdecktes und völlig neues Verfahren zur Herstellung von kristallinem Silizium auf seine Machbarkeit hin erforscht. Die Grundidee ist dabei, den Ausgangsstoff SiO_2 nicht mehr vollständig zu Silizium zu reduzieren, sondern ausgehend von einfachen Glasscheiben nur noch eine sehr dünne Schicht von ca. 30 μm auf der Oberfläche dieser Scheiben in Silizium zu verwandeln. Zunächst würde man vermuten, dass auch hierzu hohe Temperaturen notwendig sind und Silizium wegen der Amorphizität des Glases eine sehr schlechte kristalline Qualität aufweisen sollte. Überraschenderweise zeigen die Ergebnisse, dass durch geeignete Prozessführung multi-kristallines Silizium sogar auf Floatglas hergestellt werden kann. In der vorliegenden Machbarkeitsstudie wird gezeigt, dass Kristallinität und Schichtdicke dieser neuartigen Silizium-Synthese den Stand der Technik deutlich übertrifft. Erweist sich die Qualität des Dünnschicht-Siliziums hoch genug z.B. für Solarzellen, könnte diese Entdeckung zu einem disruptiven Durchbruch in der Silizium-Photovoltaik führen.

2.1 Prinzip und Versuchsanordnungen

Abbildung 1 skizziert die generelle Versuchsdurchführung. Unter Press-Druck und Hitze synthetisiert Aluminium eine Glas-Oberfläche zu kristallinem Silizium. Chemische Grundlage ist die Reduktion des überwiegend aus SiO_2 bestehenden Glassubstrates zu Silizium durch eine aluminothermische Reaktion.

1. aluminothermische Reaktion



2. nicht umgesetztes Aluminium wird mit Natronlauge entfernt

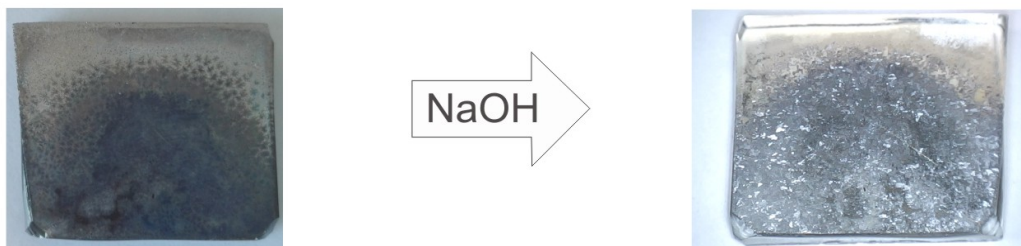


Abbildung 1: Die aluminothermische Reaktion unter Press-Druck und Hitze wandelt SiO_2 der Glas-Oberfläche in kristallines Silizium und Aluminiumoxid um. Nicht umgesetztes Reduktionsmittel wird nasschemisch entfernt.

In diesem Projekt wurden zwei Versuchsanordnungen für die Durchführung der Synthese verwendet. Zum einen ein Glühkasten-Rahmen für Ofenexperimente mit programmierbarer Temperatursteuerung, Abbildung 2b. Der Wert für den Druck wird durch den Federweg der keramischen Druckfeder vorgegeben. Eine ähnliche Anordnung wurde bereits für Voruntersuchungen verwendet und ist im Projekt verbessert worden. Die zweite Anordnung, Abbildung 2a, wurde in der ersten Projektphase neu aufgebaut und im weiteren Verlauf optimiert. Hier erfolgt die geregelte Erwärmung durch Flachheizungen. Temperatur- und Drucksensoren liefern kontinuierlich Daten für die Auswertung. In beiden Anordnungen werden Glas-Substrat-Proben gleicher Größe (20 mm x 23 mm) mit Aluminium als Reduktionsmittel untersucht.

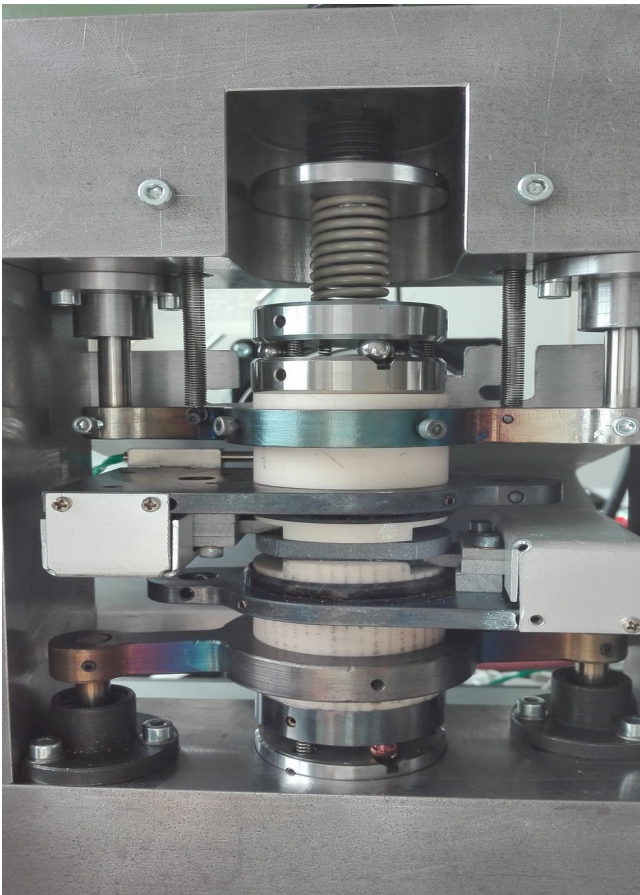


Abbildung 2: Versuchsaufbau mit Flachheizungen. Temperatur- und Kraftsensoren liefern kontinuierlich Daten für die Auswertung (links, 2a); Keramik-Vorrichtung für Ofenexperimente. Die Feder besteht aus einer hochtemperaturbeständigen Silizium-Nitrid-Keramik (rechts, 2b).

3.1 Messungen an der erzeugten kristallinen Silizium-Dünnschicht

Mit dem in diesem Projekt untersuchten neuartigen Prozess der kristallinen Silizium-Synthese 'c-Si on Quartz' gelingt erstmalig die direkte Konvertierung einer SiO₂-haltigen Glas-Oberfläche zu einem Silizium-Layer, sogar auf kostengünstigen Floatglas. Aber handelt es sich um eine solche Qualität, die für Photovoltaik geeignet ist? Hierzu soll die erzielbare Reinheit und Kristallinität des erzeugten Silizium-Layers näher untersucht werden.

Exemplarische Messungen an zwei 'c-Si on Floatglas' Proben mit dem Profilometer und unter dem Rasterelektronenmikroskop werden hier näher vorgestellt. Probe5 mit einzelnen Kristalliten und Probe6 mit einer zusammenhängenden kristallinen Silizium-Schicht. Es zeigen sich typische Schicht-Dicken für vereinzelte Silizium-Flakes von 20µm (Abbildungen 3-6).



Abbildung 4: Probe6 mit etwa 0.5 mm großen Silizium-Kristalliten.

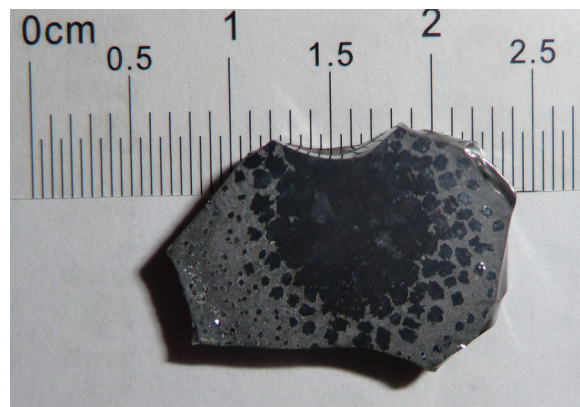


Abbildung 3: Probe5 mit flächig zusammengewachsenen Silizium-Kristalliten.

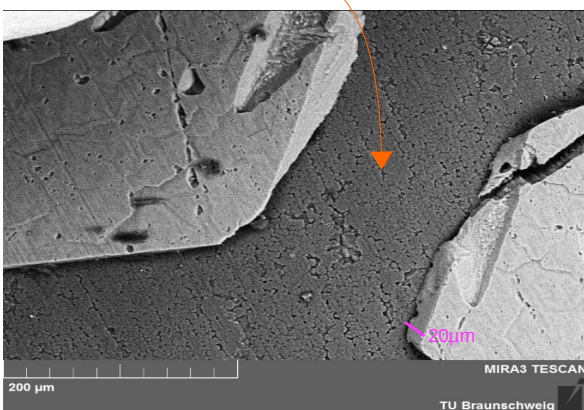


Abbildung 5: REM-Aufnahme zwischen 2 Kristalliten der Probe6. Es ist eine Schichtdicke von etwa 20 µm erkennbar.

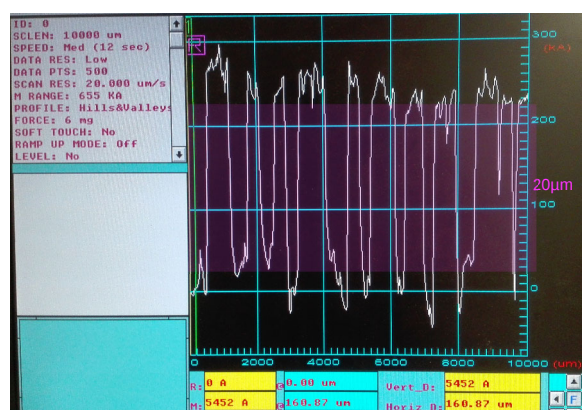


Abbildung 6: Höhenprofil-Messung einer Probe mit dichtliegenden Silizium-Kristalliten.

3.2 Elementanalyse REM-EDX

Die Verifikation, dass es sich bei den Kristalliten um das synthetisierte Silizium handelt und sich das Reaktionsprodukt Al_2O_3 direkt auf dem SiO_2 -haltigen Glassubstrat gebildet hat, wurde mittels Elementanalyse durchgeführt, Abbildung 7. Im Rasterelektronen-Mikroskop (REM) wurden mit einer Elektronenstrahl-Energie von 20 keV Sekundärelektronenabbildungen aufgenommen. Die Anregung für die charakteristische Röntgenstrahlung der EDX-Messung erfolgte mit senkrechtem Einfall und als Mittelung über eine Fläche von etwa $100 \mu\text{m}^2$. Elemente mit niedrigen Ordnungszahlen wie Sauerstoff ($Z=8$) werden mit der Messapparatur nicht angezeigt. Auf dem Kristall findet sich vorwiegend Silizium und auf der Substrat-Oberfläche überwiegend Aluminiumoxid neben typischen Elementen der Glasoxide SiO_2 , MgO , CaO .

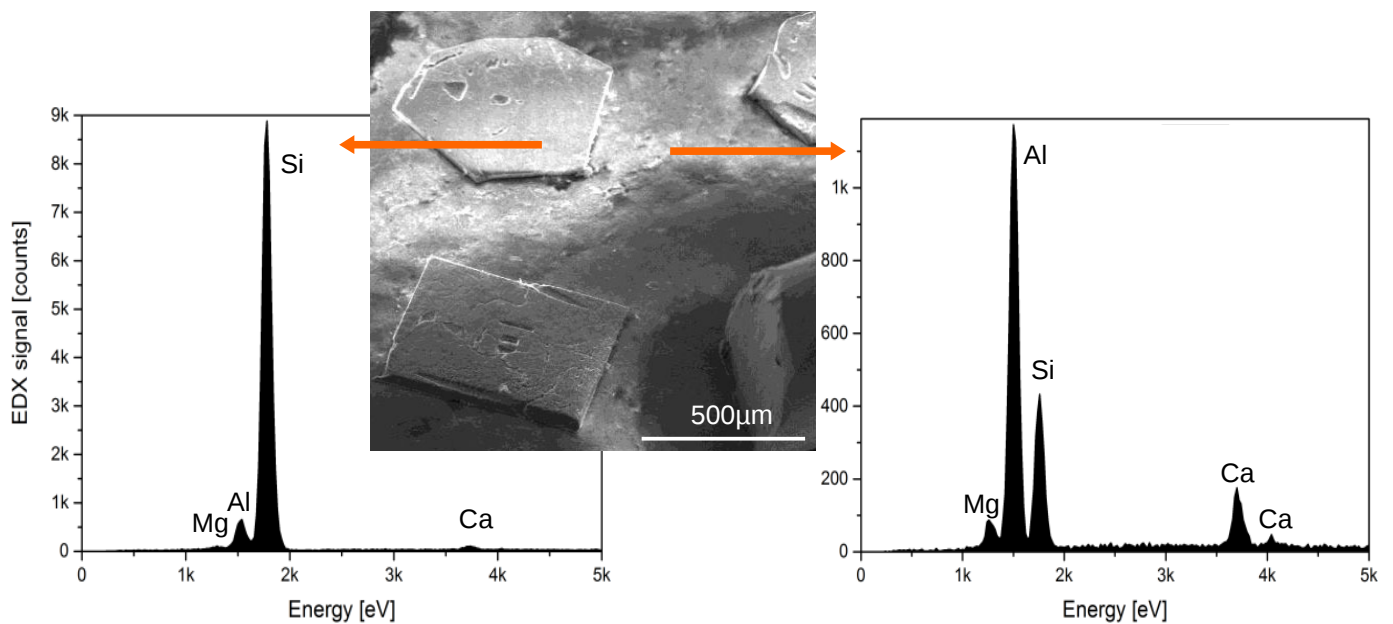


Abbildung 7: Mitte: REM, Orte der aufgenommenen der EDX-Spektren. Auf dem Kristalliten findet sich vorwiegend Silizium (links) und auf der Substratoberfläche überwiegend Aluminiumoxid (rechts) neben typischen Elementen der Glasoxide SiO_2 , MgO , CaO . Signale von Elementen mit niedrigeren Ordnungszahlen insbesondere Sauerstoff ($Z=8$) sind apparatbedingt nicht sichtbar. (REM-Aufnahme rechts unten: Federdraht zur elektrischen Kontaktierung)

3.4 Messung der Kristallinität – Raman und Röntgenbeugung

Im folgenden möchten wir unsere neuartigen Synthese-Proben mit bisherigen Ergebnissen dünner kristalliner Silizium-Schichten auf Glassubstrat vergleichen. Im Gegensatz zu unserer kristallinen Siliziumsynthese haben alle bisherigen Prozesse gemeinsam, dass bereits vorhandenes Silizium als amorphe Schicht aufgebracht wird und durch weitere Maßnahmen kristallisiert werden (können) [2]. Ein Vergleichsmaß zur Kristallinität bietet die Messung von Resonanzen bei der inelastischen Streuung von Photonen an kristallinen Silizium. Die Halbwertsbreite der Resonanz, die für einen Si-Einkristall natürlich am geringsten ist, reflektiert die Kristallgüte. Bisherige Raman-Ergebnisse an kristallinen Silizium Dünnschichten auf Glas-Substrat findet man graphisch zusammengestellt in [10]. Der Messwert für einkristallines Silizium wurde hier mit $fwhm \sim 3.2 \text{ cm}^{-1}$ angegeben. Unsere Raman-Spektren von Probe5 und Probe6 wurden am Physikalischen Institut der kondensierten Materie der TU-Braunschweig mit einem micro-Raman Spectrometer (Jobin Yvon LabRam, CCD liquid-nitrogen-cooled in back-scattering configuration, edge and notch-filter to suppress the elastic scattering) aufgenommen. Angeregt wurde die Probenoberfläche mit 532 nm Laserlicht, fokussiert auf einen Spotdurchmesser von einigen μm . In diesem Setup wurde für die einkristalline Silizium Referenzprobe eine Halbwertsbreite von $3.05(1) \text{ cm}^{-1}$ erreicht. Ergebnisse von Spotmessungen lieferte Halbwertsbreiten von $4.5(2) \text{ cm}^{-1}$ auf Probe5 bis $3.62(1) \text{ cm}^{-1}$ auf dem hexagonalen Kristalliten der Probe6 mit einem Durchmesser von $700 \mu\text{m}$.

Abbildung 8 zeigt unser Ergebnis (Magenta-Farbe) im Vergleich zu den in der Literatur [3] zusammengestellten bisher erreichten Werten aus dem Bereich kristalliner Silizium-Dünnschichten auf Glassubstraten. Die Halbwertsbreite liegt deutlich niedriger und die Kristallitgröße um Größenordnungen höher als das Ergebnis der solid phase crystallisation (SPC). Sogar ohne Nachbehandlung durch Rekristallisationsmaßnahmen zeigt unser CSS- (crystalline Silicon Synthesis) Silizium vergleichbare bis bessere Kristallinität als mit dem seed-layer-Verfahren (AIC) und Elektronenstrahlkristallisation (EBC) erzeugt bei gleichzeitig deutlich erhöhter Korngröße.

Eine weitergehende Untersuchung der Kristalleigenschaften bietet die Röntgenbeugung (X-Ray Diffraction). In der sogenannten Bragg-Brentano Geometrie (BB-XRD) werden nur solche Röntgen-Photonen detektiert, die an Netzebenen gebeugt wurden, welche parallel zur Substrat-Oberfläche verlaufen. Die Messungen wurden durch Prof. Stefan Ebbinghaus der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, durchgeführt. Die diffraktometrisch untersuchte Probenoberfläche betrug ca. 1 cm^2 . Das gemessene Diffraktogramm der Probe5 mit homogener c-Si-Fläche ist in Abbildung 9 zu sehen.

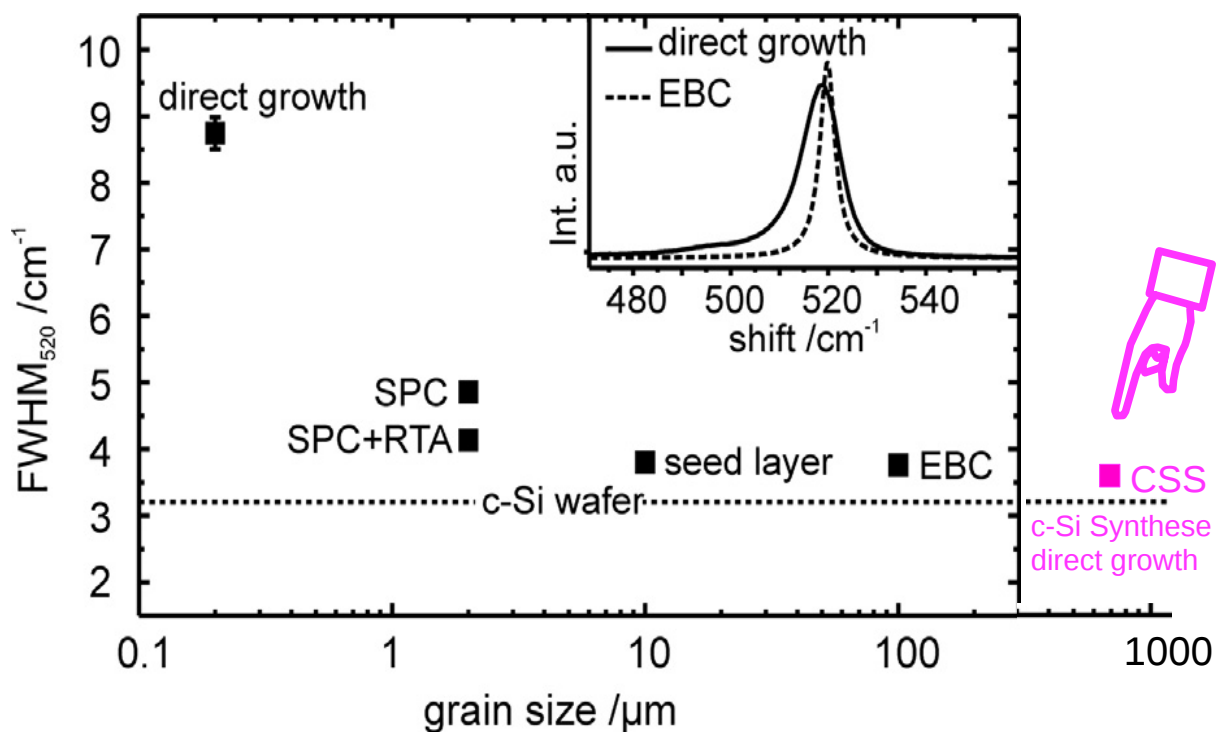


Abbildung 8: Grafik mit jeweiligen Bestwerten aus dem Bereich kristalliner Silizium-Dünnschichten auf Glassubstraten [3] und unser Ergebnis auf Kalk-Natron-Glas (Magenta Farbe): Sogar ohne Nachbehandlung durch Rekristallisationsmaßnahmen zeigt unser CSS-Silizium vergleichbare bis bessere Kristallinität als im seed-layer-Bereich (AIC) und Elektronenstrahlkristallisation (EBC) erzeugt bei gleichzeitig deutlich erhöhter Korngröße.

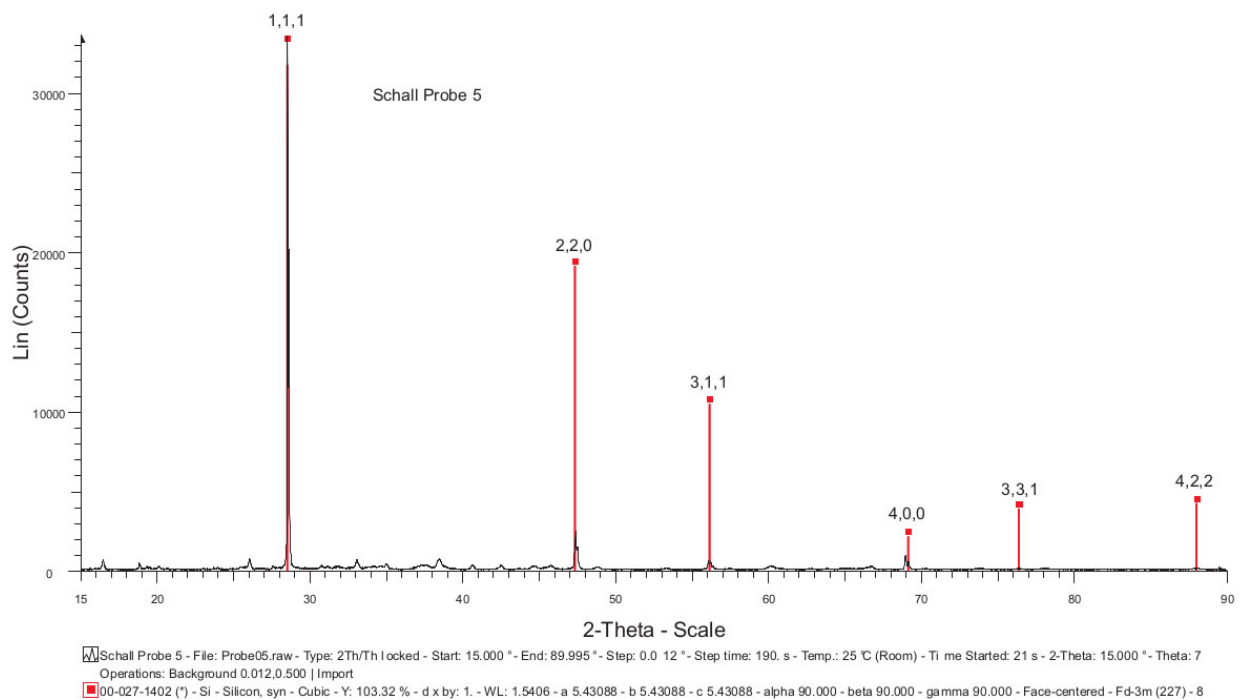
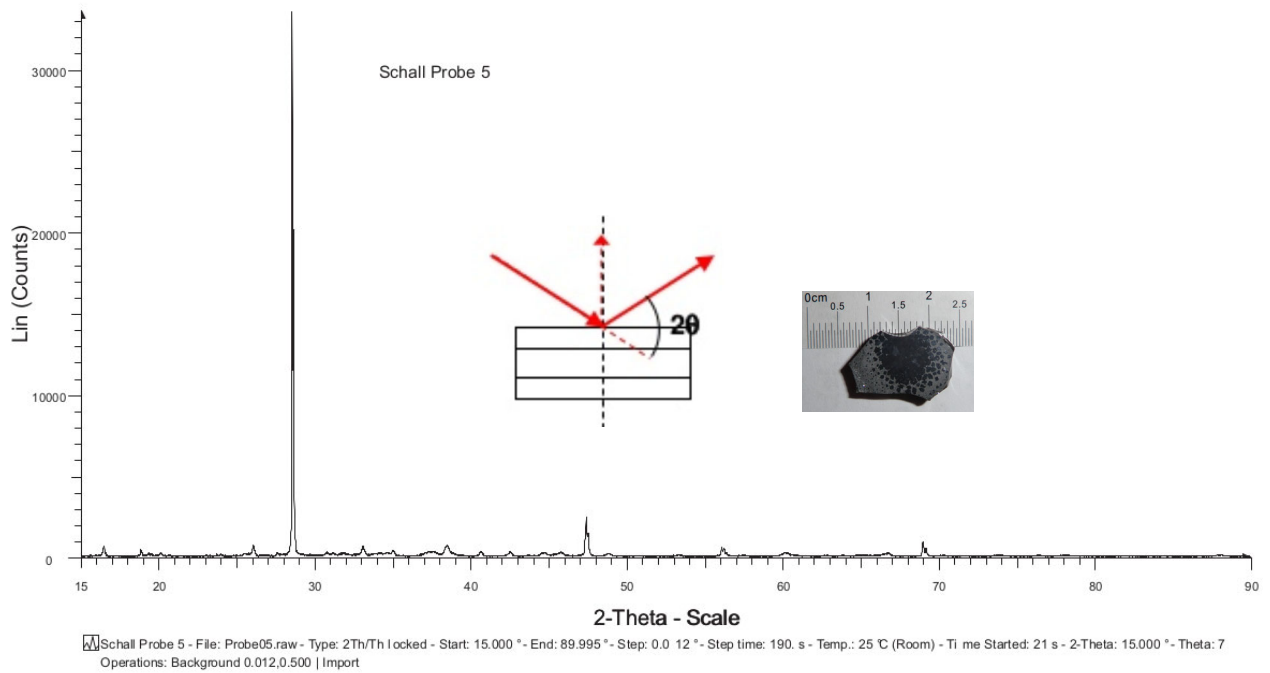


Abbildung 9: oben: XRD-Messung (2 Theta Scan) an Probe5. Das Diffraktogramm zeigt nur Bragg-Reflexe von Kristallflächen, die parallel zur Substrat-Oberfläche liegen. Unten: Vergleich mit dem Silizium Pulver-Standard. Die Vorzugsrichtung der 1,1,1 Kristallfläche ist offensichtlich.

Im Vergleich der relativen Intensitäten zu einem Pulver-Standard (Abbildung 10) ist die Vorzugsrichtung parallel zur Oberfläche eindeutig die 1,1,1 Kristallfläche. Alle Miller-indexierten Reflexe ohne Null wie 1,1,1 o. 3,1,1 sind hexagonale Kristallflächen mit dem Spezialfall der Dreiecksform. Durch einen aluminiuminduzierten Schichtaustausch hergestellte Seed layer weisen auch eine ausgeprägte Vorzugsrichtung der Kristallflächen auf. Hier wird entweder eine einheitliche Ausrichtung in 1,0,0 [4] oder eine einheitliche Ausrichtung in 1,1,1 [5] vorgefunden. Die starken Reflexe der Kristallfläche von Probe5 sind beachtlich im Vergleich zur Festphasenkristallisation amorpher Silizium-Layer [6] (Abbildung 10). Die höchste Kristallinität zeigt hier die Siliziumschicht auf Borofloat-Glas der damaligen Firma CSG Solar AG.

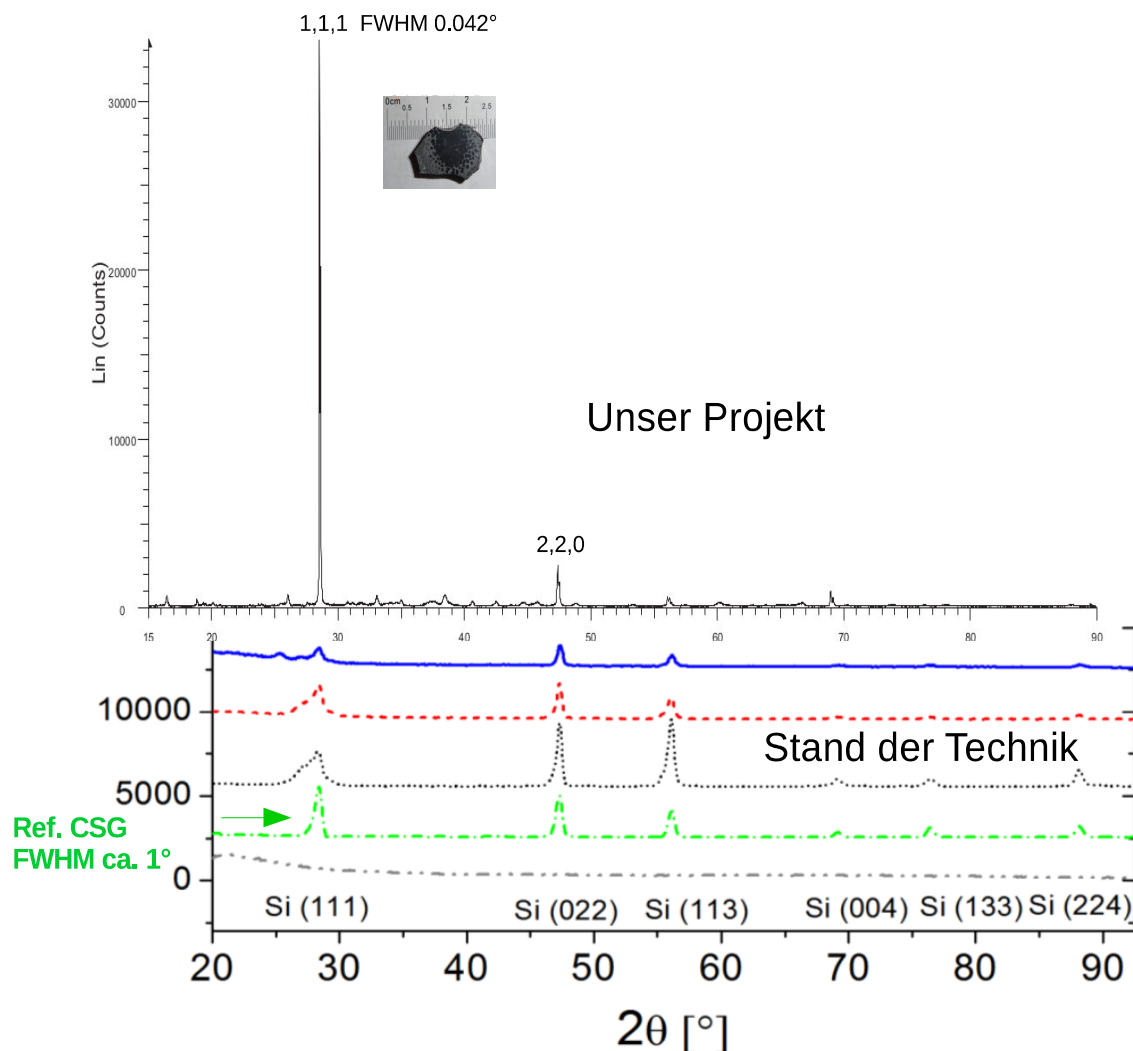


Abbildung 10: XRD Diffraktogramm (2 Theta Scan) im Vergleich. Oben unser Projekt: kristalline Silizium Synthese auf Floatglas. Unten Stand der Technik, aus [6]. Chemische Gasphasenabscheidung von Silizium auf Borofloat-Glas mit funktioneller Siliziumnitrid-Oberfläche, APCVD bei 850°C, 950°C, 1050°C und PECVD mit SPC der Firma CSG Solar AG.

Eine sogar noch größere Silizium-Kristallinität zeigt sich bei Probe6 mit den Einzelkristalliten (Abbildung 11). Die Cu $K\alpha_1$ -Linie des 1,1,1 Reflexes hat eine Halbwertsbreite von $fwhm=0.03^\circ$ und lag damit bereits im Bereich der Geräte-Auflösung. Zwei weitere typische Kristall-Flächen für Silizium sind Rechtecke (Miller-Indizes enthalten eine Null: {110}) und Quadrate (Miller-Indizes enthalten 2 Nullen: {100}) Geht man davon aus, dass die äußere Form eines Kristallkörpers eine einheitliche Kristall-Wachstumsrichtung wiedergibt, könnte hier die deutlich rechteckige Flake-Form den 2,2,0 Reflex verursachen.

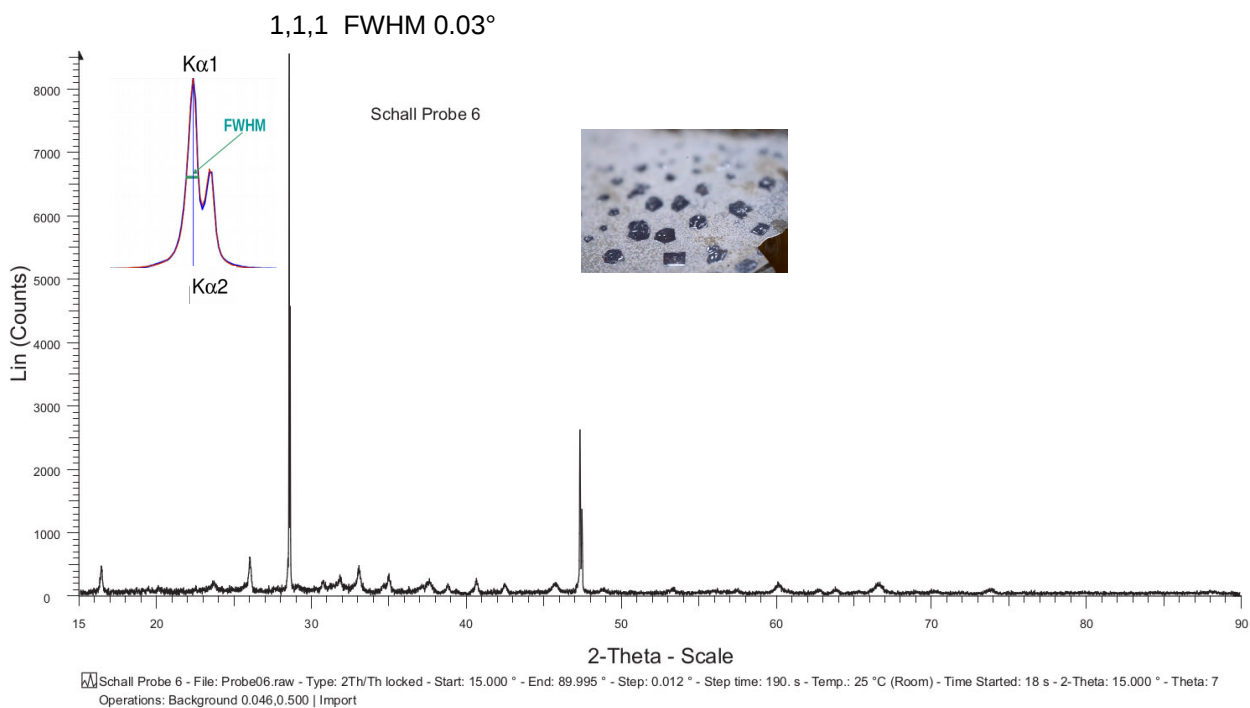


Abbildung 11: Beste Kristallinität. Die Auflösung des charakteristischen $K\alpha$ -Dubletts der Kupfer-Röntgenstrahlung wird bereits durch die Geräteauflösung begrenzt.

3.5 Kristallstrukturen im Bulksilizium - Rasterelektronenmikroskopie

Betrachten wir nun die Frage nach der Homogenität des kristallinen Bulk-Materials. Bei Kristallen, die ihre Eigengestalt störungsfrei voll entwickeln konnten (idiomorphe Kristalle), liegen äußere Begrenzungen des Kristallkörpers parallel zu den Gitter- beziehungsweise Netzebenen der dem Kristall innewohnende Kristallstruktur. Wenn wir annehmen, dass unsere vorliegenden hexagonalen und rechteckigen Kristallformen das Wachstum der Kristallflächen widerspiegelt, so können hier Einkristalle vorliegen.

Diese Vermutung wird eindrucksvoll durch ein Ätzen der Probenoberfläche mit KOH-Lauge (30 wt%, 5 min, 80°C) bestätigt. Abbildung 12 oben links zeigt die REM Aufnahme eines hexagonalen und eines rechteckigen Kristalliten. Die rechteckige Form zeigt an der geätzten Oberfläche eindeutig die richtungsgleichen rechteckigen Strukturen wie es für [110] Silizium erwartet wird. Kristallflächen in [111] sind für diesen Ätzprozess sehr resistent. Aber in kleinen Kratern werden die typischen KOH-Ätzstrukturen für diesen Kristalliten sehr gut als Treppen in Richtung [100] und kleine Pyramiden-Strukturen in [001] sichtbar [7].

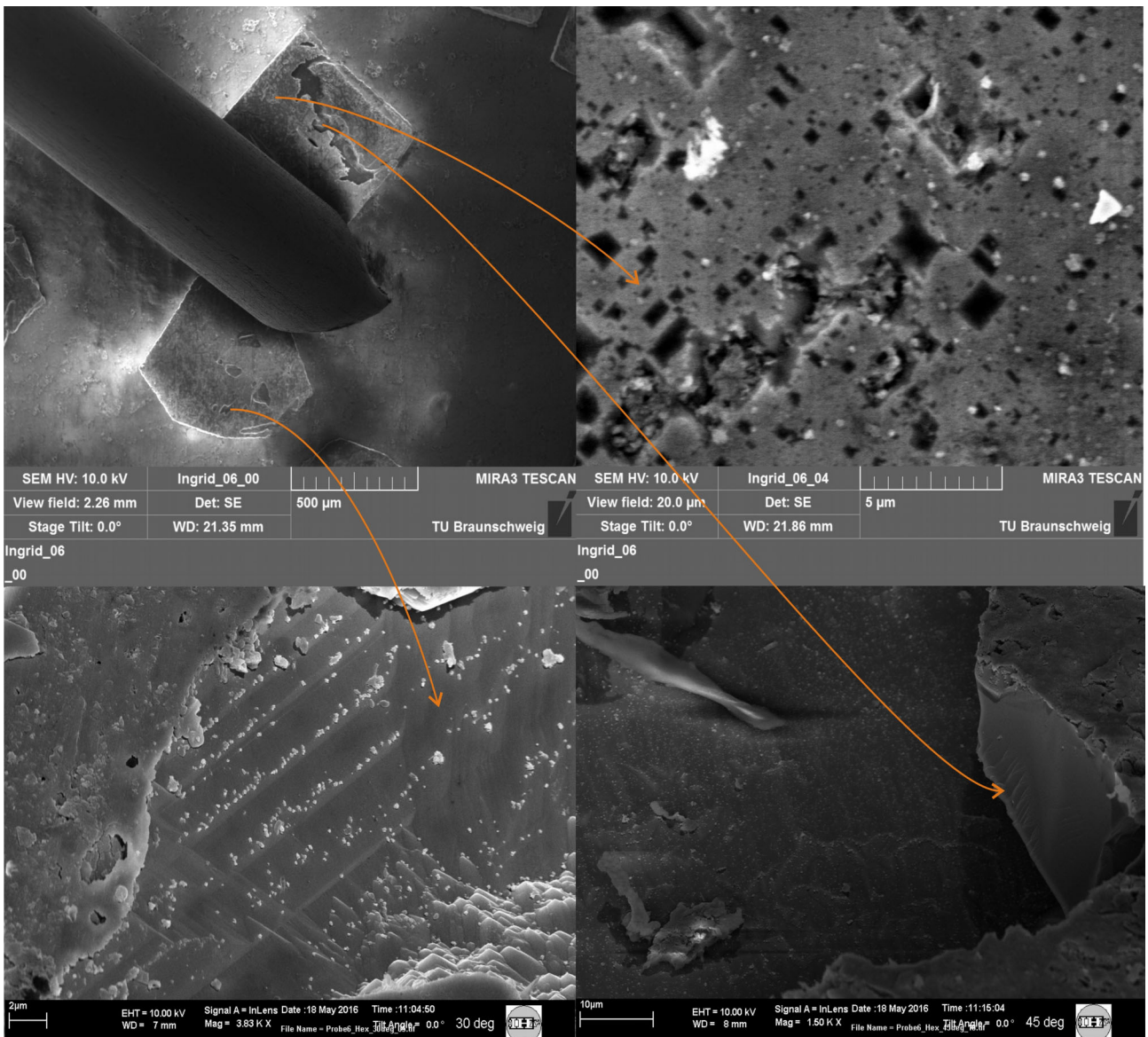


Abbildung 12: Probe6 mit KOH geätzt. REM-Aufnahmen zweier Silizium-Kristallite (links oben). Der hexagonalförmige Kristallit zeigt in einer Vertiefung die typischen geätzten Treppen und Pyramiden Strukturen für 1,1,1 Silizium (links unten). Die leicht ätzbare Oberfläche des [110]-Kristalliten zeigt vollkommen gleich ausgerichtete Rechtecke (rechts oben). Die Homogenität und die Dicke der Siliziumschicht ist beachtenswert (rechts unten).

3.6 Bestimmung der Dotierung - Raman und ECV

Aluminium ist das Reduktionsmittel unserer kristallinen Silizium-Synthese. Es stellt sich die Frage wie und wie weit das Element in den Kristall eingebaut wird. Aluminium gehört zu den Metallen, die auf amorphes Silizium als Katalysator wirken um sein chemisches Potential durch Kristallisation verringern zu können. Bringt man die beiden Stoffe zusammen, gibt es ein Bestreben zur Durchmischung mit Siliziumkristallbildung.

Beim aluminiuminduzierten Schichtaustausch (AIC, ALILE) bewirkt eine Oxidschicht zwischen einer Lage von amorphen Silizium und einer Lage Aluminium sogar einen kompletten Schichtaustausch [8].

Hierbei wird eine auf Glassubstrat aufgedampfte Aluminiumschicht oxidiert bevor eine Schicht von amorphen Silizium aufgebracht wird. Unter Erhitzung findet dann die aluminiuminduzierte Siliziumkristallisation beim Schichtaustausch unterhalb der eutektischen Al/Si Temperatur von 577°C statt. Bei dieser Art von Festphasenkristallisation wird Aluminium substituell bis zur Sättigungsgrenze von $2.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ [8] eingebaut. Dieser Wert wurde durch Hall-Messungen ermittelt, sensitiv für elektronisch aktive also auf festen Kristallgitterplätzen eingebaute Aluminiumatome.

Massenspektroskopische Messungen (SIMS) zeigen, dass bei der aluminiuminduzierten Kristallisation noch zusätzlich die etwa zehnfache Menge also $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ Aluminiumatome auf Zwischengitterplätzen eingebaut werden [8]. Diese interstitiellen Aluminium-Atome sind zwar elektronisch nicht aktiv, führen aber zum Einfang freier Ladungsträger. Diese Rekombinationen reduzieren die mittlere freie Weglänge der für den Stromtransport verantwortlichen Majoritätsladungsträger und verschlechtern damit leider die elektronischen Halbleiter-Eigenschaften. Substituelle auf Kristallgitter sitzende Aluminiumatome wirken sich auf die Kristall-Längen des Silizium-Kristalles wenig aus, da die Kovalenzradien von Aluminium und Silizium nicht weit auseinanderliegen. Das ändert sich, wenn sie als Störstellen auf Zwischengitterplätzen sitzen. In der Literatur wird die Möglichkeit beschrieben durch Tempern von AIC-Silizium einen Teil von interstitiellen Aluminium auf Gitterplätze zu bewegen [9,10]. Dies ist zwar nur bis zur Sättigungsgrenze möglich, dennoch lässt sich die Abnahme von Aluminium auf Zwischengitterplätzen anhand der Linienbreiten im XRD - 2 Theta Scan gut erkennen (Abbildung 13). Aufgrund unserer im Vergleich äußerst geringen XRD-Linienbreiten (Abbildungen 9 und 11) kann man davon ausgehen, dass durch die kristalline Silizium-Synthese Aluminium generell nicht auf Zwischengitterplätzen eingebaut wird.

Auch Größe und Erscheinungsform der synthetisierten Kristalle sprechen stark dafür, dass Aluminium-Verunreinigungen in unserer neuartigen kristallinen Silizium-Synthese eher eine untergeordnete Rolle spielen. Bei der aluminiuminduzierten Kristallisation bilden sich kreisförmige dendritische Kristalle (Abbildung 14), im Gegensatz zu den eher idiomorphen Kristallen unserer Synthese (Abbildung 15). Dendritische Wachstumsstrukturen werden durch einen hohen Fremdatomanteil verursacht.

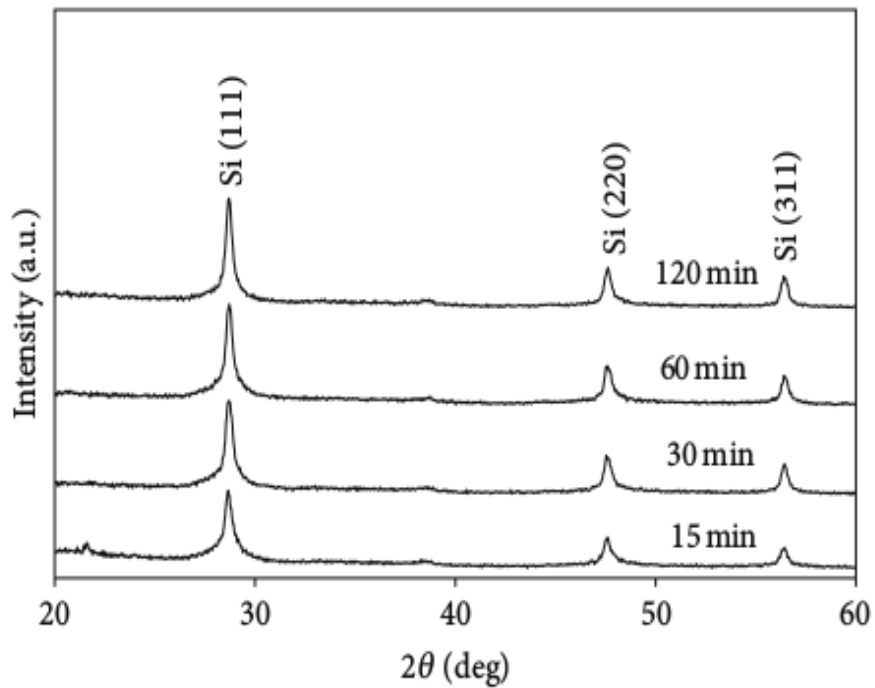


Abbildung 13: aus der Literatur [10]: XRD-2 Theta Scan. Tempern von AIC-Silizium führt zur Abnahme von Fremdatomen auf Zwischengitterplätzen. Die Schärfe der Kristallreflexe nimmt der Temperzeit zu.

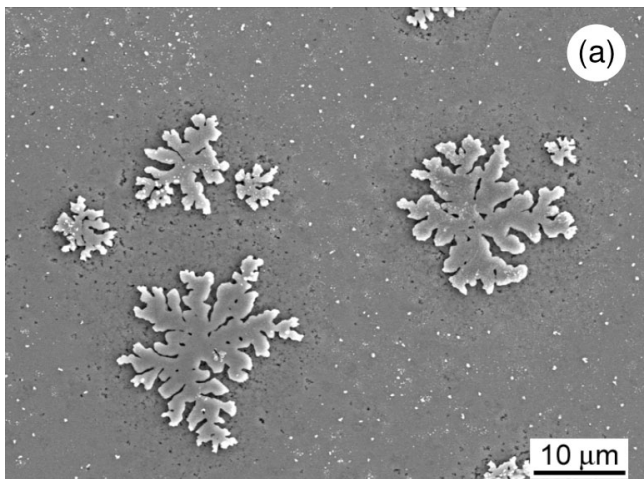


Abbildung 14: Aus der Literatur [4,8]: Kristallbildung durch eine aluminiuminduzierte Kristallisation. Durchmesser bis zu 100 μm wurden erreicht.

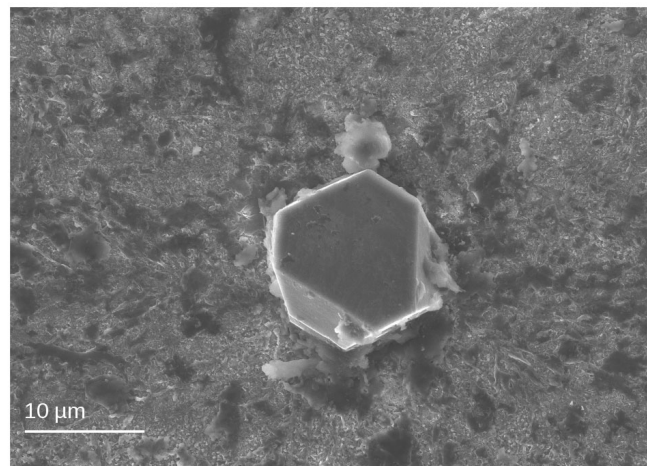


Abbildung 15: Dieses Projekt: idiomorphe Kristallbildung der kristallinen Siliziumsynthese. Kristalldurchmesser im mm-Bereich werden erreicht.

Im folgenden wird die Konzentration von Aluminium, das elektronisch aktiv im Kristallgitter eingebaut ist untersucht. Raman-Messungen (Fano-Asymmetrie) und Kapazitäts-Spannungsmessungen am Schottky Kontakt sind die Messmethoden. Die resonante Ramanlinie eines undotierten Siliziumkristalls zeigt die für eine Lebensdauerlinie typische symmetrische Lorentzform. Für dotiertes Silizium wird die naturgemäß lorentzförmige Spektrallinie im Ramanspektrum zunehmend asymmetrisch. Theoretisch als Fanoresonanz zwischen Kontinuumzustände und diskreten Zuständen verstanden, beinhaltet die sogenannte Lorentz-Fano-Form den Asymmetriefaktor $1/q$. Ohne Dotierung geht $1/q$ gegen 0 und die Lorentz-Fano-Funktion wieder in die Lorentzfunktion über. Abbildung 16 zeigt die als Referenz gemessene Linienform eines p-dotierten SOI-Wafer mit einer Löcherkonzentration von $3.4(2) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Bei dieser p-Dotierung ist die Asymmetrie offensichtlich. Der $1/q$ Wert wurde durch den Lorentz-Fano-Fit zu $0,013(1)$ bestimmt bei $\text{fwhm}=3,97(2) \text{ cm}^{-1}$.

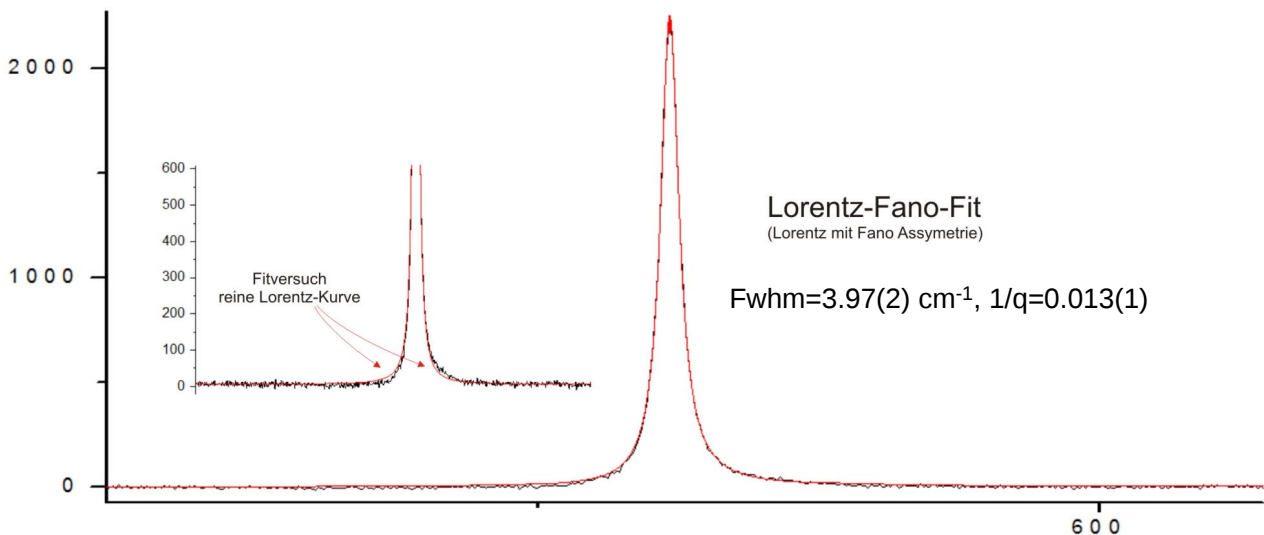


Abbildung 16: Referenz-Messung mit einem p-dotierten SOI-Wafer $3.4(2) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Der dotierungsbedingte Fano-Anteil führt zu einer Asymmetrie in der Ramanshift. Gefittet wurde mit der Lorentz-Fano-Funktion.

Nun ist die Löcherkonzentration unabhängig davon ob es sich bei den p-dotierenden Atomen um Aluminium oder Bor handelt [11]. Das Wertepaar ($1/q$, Löcherkonzentration) unserer Referenzprobe passt sehr gut in die veröffentlichte Systematik aus der Literatur [12], Abbildung 17. Spotmessungen auf den Kristalliten der Probe6 lieferten als kleinsten Asymmetrie-Wert $0,007(1)$ bei der Halbwertsbreite von $\text{fwhm } 3.62(1) \text{ cm}^{-1}$. Eine Spotmessung auf der kristallinen Fläche von Probe5 ergab einen $1/q$ -Wert vom $0.017(1)$ bei $\text{fwhm } 4.5(2) \text{ cm}^{-1}$. Legt man die Systematik aus Abbildung 17 zugrunde, ergeben sich für diese Proben oberflächennahe Löcherkonzentrationen von wenigen 10^{18} cm^{-3} .

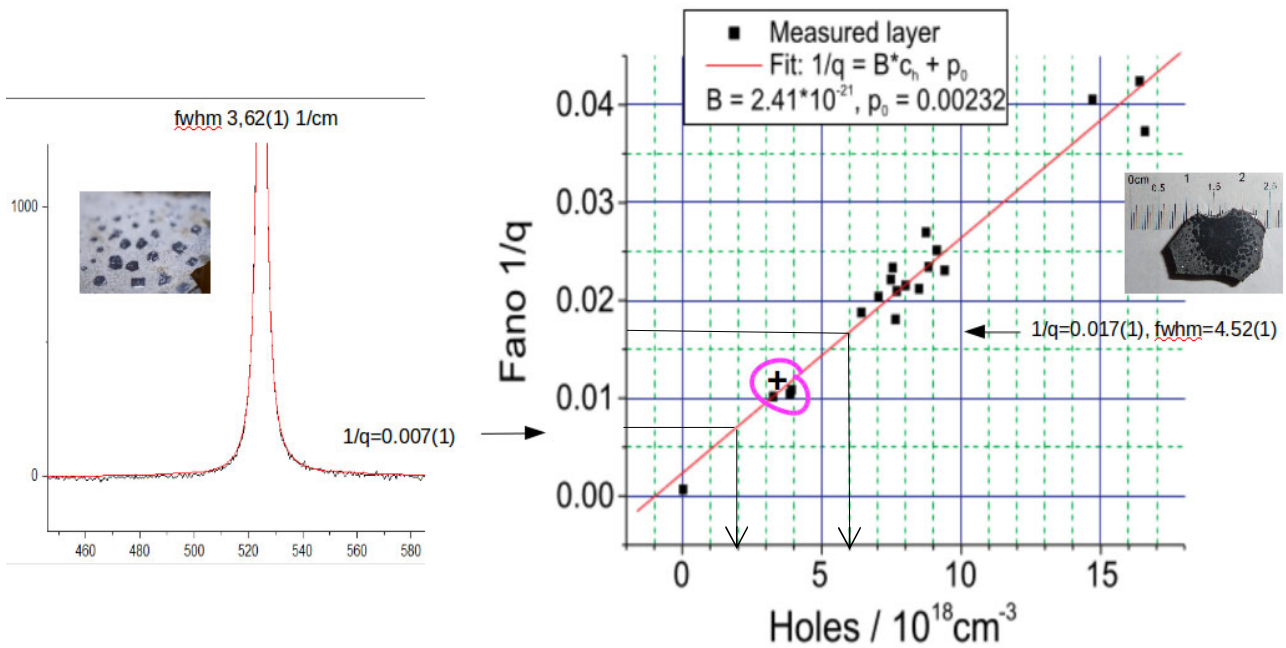


Abbildung 17: Fano-Asymmetrie $1/q$ in Abhängigkeit der Löcherkonzentration in kristallinen Silizium. Vergleich unserer Werte mit der Systematik aus der Literatur [12]. Das Kreuz im 'Magenta-Kringel' ist das ermittelte Wertepaar für den dotierten Referenzwafer (Abbildung 16). Gefittete Asymmetrie-Werte für Probe6 (links) und Probe5 (rechts) sind angezeigt.

ECV-Messungen (Electrochemical Capacitance Voltage Profiling) ermöglichen eine konventionelle Kapazitäts-Spannungsmessung am Schottky-Kontakt mit sukzessiver elektrochemischer Abätzung. So gelingt es ein Dotierungsprofil der Probe zu messen. Die Proben zeigen bei der ECV-Messung oberflächennah bis etwa 0.5-1 μm Tiefe noch eine relativ hohe Dotierung, auch bei Probe M10. Bei einer Ätztiefe von etwa 1.3 μm ging der Ätzstrom auf 0 zurück. Um den Nachweis zu führen, dass es sich immer noch um Silizium handelt, wurde nun innerhalb eines solchen Ätzkraters eine Ramanmessung an der Physikalischen Chemie der Universität Hamburg durchgeführt. Die Anregungswellenlänge betrug wieder 532 nm, Spotdurchmesser $<1 \mu\text{m}$, fwhm unserer Referenzprobe betrug $3.29(1) \text{ cm}^{-1}$. Es wurde immer noch die eindeutige Silizium-Ramanshift gemessen, diesmal ohne signifikante Fano-Asymmetrie, aber mit einer leichten Gaussverbreiterung (Abbildung 18). Mit einem sogenannten Voigt-Fit wird ein überlagernder Gauss-Anteil in der Lorentzfunktion berücksichtigt.

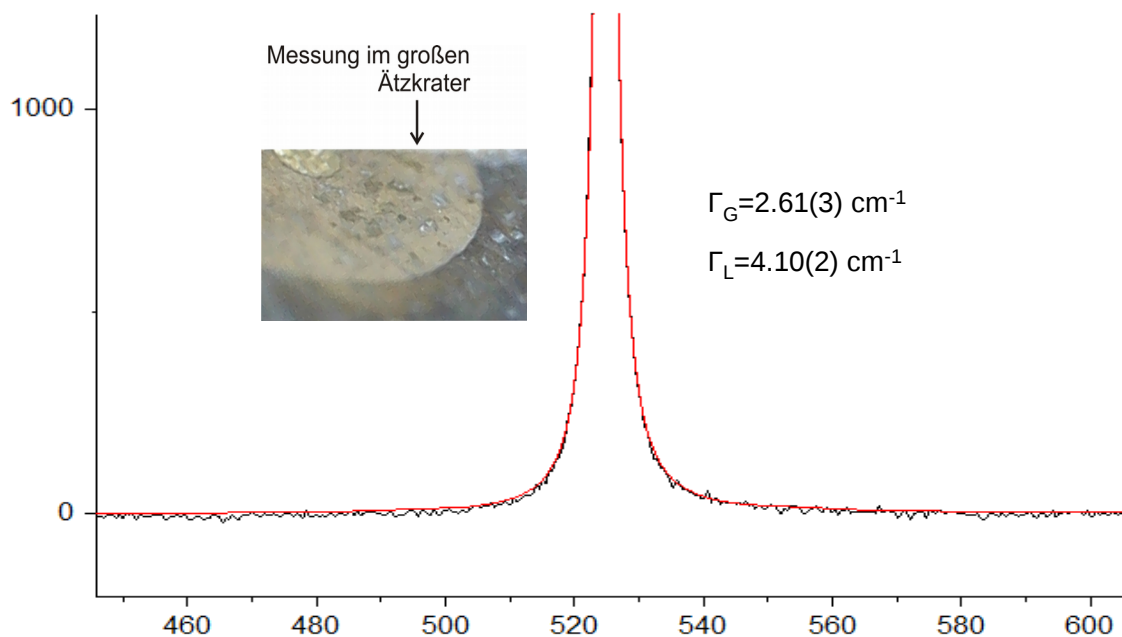


Abbildung 18: Ramanshift innerhalb des etwa 1.3 μm tiefen Ätzkraters. Die resonante Shift wurde mit einer gefalteten Gauss-Lorentz Funktion gefittet.

In linearer Näherung, Stichwort Pseudo-Voigt, kann der Gaussanteil zu 19.2% und die gesamte Halbwertsbreite zu $\Gamma=5.41 \text{ cm}^{-1}$ berechnet werden. Weitere ECV-Messungen in einem kleineren Ätzkrater innerhalb des großen Ätzkraters ergaben recht niedrige Dotierungswerte, Abbildung 19. Die elektrochemischen Ätzschritte betragen 0.1 μm . Die Ladungsträgerkonzentration von oberflächlich $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ sank innerhalb von 5 Ätzschritten auf etwa $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Dann ging der Ätzstrom wieder auf null zurück und es war kein weiterer Messschritt möglich. Die Raman-Messung (Abbildung 20) im tieferen kleinen Ätzkrater bestätigte wiederum, dass es sich immer noch um kristallines Silizium handelt. Die Präsenz einer kleinen Schulter bei 495 cm^{-1} ist auf Kristallstapelfehler zurückzuführen und wird bezüglich des Streuquerschnittes dem kristallinen Anteil der Probe zugerechnet [13].



Abbildung 19: ECV Messung im großen Ätzkrater. Die Dotierung liegt im Bereich von 10^{18}cm^{-3}

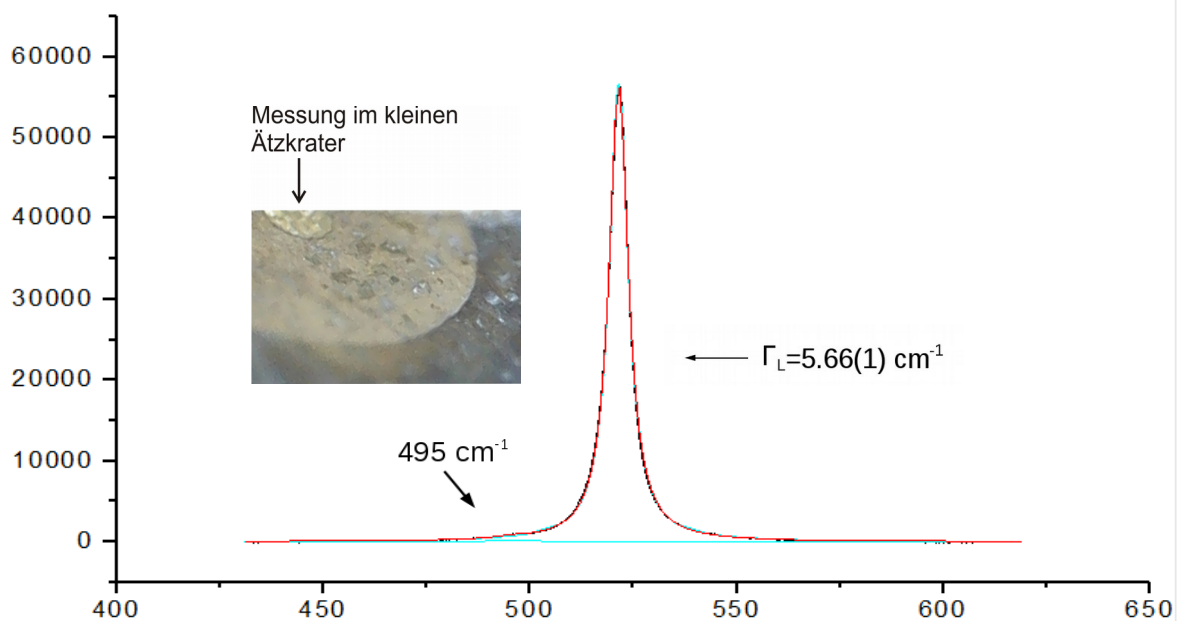


Abbildung 20: Raman-Messung im ca. $2\mu\text{m}$ tiefen Ätzkrater. Gefittet wurde mit einer reinen Lorentzfunktion. Es ist keine dotierungsbedingte Fanoresonanz zu erkennen. Fwhm der einkristallinen Referenzprobe betrug $3.31(1)\text{cm}^{-1}$.

3.7 Vergleichstabelle zu den Mess-Ergebnissen

Tabellarische Gegenüberstellung, der im bisherigen Projektverlauf erzielten Ergebnisse mit den in der neuen Literatur veröffentlichten Werten.

	Literatur SPC [3],[4]	Literatur AIC [3]	Unser Projekt
Substrat	<i>Borosilikatglas</i>	Corning, Floatglas	Floatglas
Substratpreis	<i>kostengünstig</i>	kostengünstig	Faktor 10 kostengünstiger
Kristallinität	<i>weniger perfekt</i>	<i>weniger perfekt</i>	Ziemlich perfekt
- Raman	$\Gamma=4.8 \text{ cm}^{-1*}, \Gamma=7.5 \text{ cm}^{-1}$	$\Gamma=3.8 \text{ cm}^{-1*}, \Gamma=5 \text{ cm}^{-1}$	$\Gamma=3.62(1) \text{ cm}^{-1}$
- Kristallflächen	<i>keine Vorzugsrichtung</i>	Vorzugsrichtung [100] oder [111]	Vorzugsrichtung in [111]
- XRD Röntgen-Diffraktometrie	<i>[111] Reflex Fwhm ~ 1.00°</i>	<i>[111] Reflex Fwhm ~ 1.00°,</i>	[111] Reflex Fwhm = 0.03°
Al-Dotierung Al impurities	-	$2.6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ <i>einige 10^{19} cm^{-3}</i>	ECV u. Raman $2-6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ keine Signifikanz
Schichtdicke	$10 \mu\text{m}$	$3 \mu\text{m}$	$20 \mu\text{m}$
Korngröße	<i>bis $10 \mu\text{m}$</i>	bis $100 \mu\text{m}$	1mm (multikristallin)

Tabelle 1: Gegenüberstellung unserer Ergebnisse mit Werten aus der Literatur. Besondere Beachtung verdient die Dotierung. Das mit unserem neuen Prozess erzeugte kristalline Silizium besitzt – ohne weitere Prozessschritte – eine Dotierung im Bereich der Sättigungsgrenze, aber weist keine impurities auf und ist vor allem deswegen als elektronisches Material hervorragend geeignet.

* ZnO:Al coated

4.1 Siliziumkristall-Reinheit

Die Reinheit des kristallinen Siliziums ist für die elektronische Anwendung von sehr hoher Wichtigkeit. Vorteilhafterweise ist unsere kristalline Silizium-Synthese sowohl ein tiegelfreies als auch atmosphärenfreies Verfahren. In dieser geschlossenen Reaktions-Umgebung können von außen keine Fremdatome eindringen. Daher ist es ausreichend, die Ausgangsstoffe zu betrachten, die sich als Fremdatome in kristallinem Silizium prozessbedingt einlagern können. Die Bestandteile des Glas-Substrates liegen nicht elementar sondern als Oxide vor, könnten aber zu Elementen reduziert werden. In Tabelle 2 ist die Zusammensetzung des verwendeten eisenarmen Floatglases Pilkington 'Optiwhite' aufgeführt.

aluminothermisch reduzierbar								aluminothermisch reduzierbar	
↓	SiO ₂	Na ₂ O	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	K ₂ O	SO ₃	↓	Fe ₂ O ₃
	72.7%	13.0%	8.8%	4.3%	0.6%	0.4%	0.2%		0.02%

Tabelle 2: Chemische Analyse des verwendeten eisenarmen Floatglases 'Optiwhite®' von Pilkington[1]. Aluminothermisch reduzierbar ist außer SiO₂ ein geringer Anteil an Fe₂O₃ im Glas.

Mögliche Reduktionsprodukte von SO₃ wie SO₂, H₂S oder elementarer Schwefel sind bei den Reaktionstemperaturen gasförmig und werden in Silizium nicht eingebaut. Die aluminothermische Reduktion von Na₂O, CaO, MgO, K₂O lässt sich aufgrund der chemischen Redoxreihe für Elemente ausschließen, d.h. die Sauerstoff-Affinität ist für Na, Ca, Mg, und Kalium höher als für Aluminium. Diese Oxide können daher höchstens andere chemische Verbindungen eingehen. So konnten per XRD und Rietveld-Analyse außer Al₂O₃ beispielsweise keramische Bestandteile wie Natrium-Aluminium-Oxid und Aluminium-Calcium-Oxid nachgewiesen werden. Damit verbleiben als aluminothermisch reduzierbare Elemente nur Siliziumoxid und Eisenoxid.

In diesem Zusammenhang ist anzumerken, dass als Bestandteil von Borosilikat-Glas auch Bortrioxid aluminothermisch zu elementarem Bor reduziert werden kann. Bortrioxid befindet sich zu etwa 13% in Borofloat®-Glas. Bor kann zudem als Dotieratom hervorragend in den Siliziumkristall eingebaut werden. Messungen, die im Vorfeld des abgeschlossenen Projektes 'c-Si on Quartz' am Helmholtzzentrum Berlin durchgeführt worden waren, zeigten im Ramanspektrum eine besonders starke Fanoresonanz für die kristalline Silizium-Synthese auf Borofloatglas, die den substitutionellen Einbau von Boratomen eindrucksvoll wiedergibt. Um dies auszuschließen, wird im beantragten Projekt wie schon im Vorprojekt 'c Si on Quartz' ausschließlich mit borfreiem Floatglas gearbeitet.

Für kristalline Silizium-Solarzellen wirkt sich interstitielles Eisen schon ab einer Konzentration von $1 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ negativ auf den Wirkungsgrad aus [14]. Ein Einbau bei der Synthese auf Glas muss daher auf jeden Fall vermieden werden. Dies wäre bei hoher Prozesstemperatur nicht unbedingt der Fall, denn z.B. bei 900°C beträgt die maximale Konzentration von gelösten interstitiellen Eisenatomen schon $4 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ (s. Abbildung 21). Bei unseren relativ niedrigen Prozesstemperaturen im Bereich von 600°C wird eine Löslichkeit von $1 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ allerdings deutlich unterschritten.

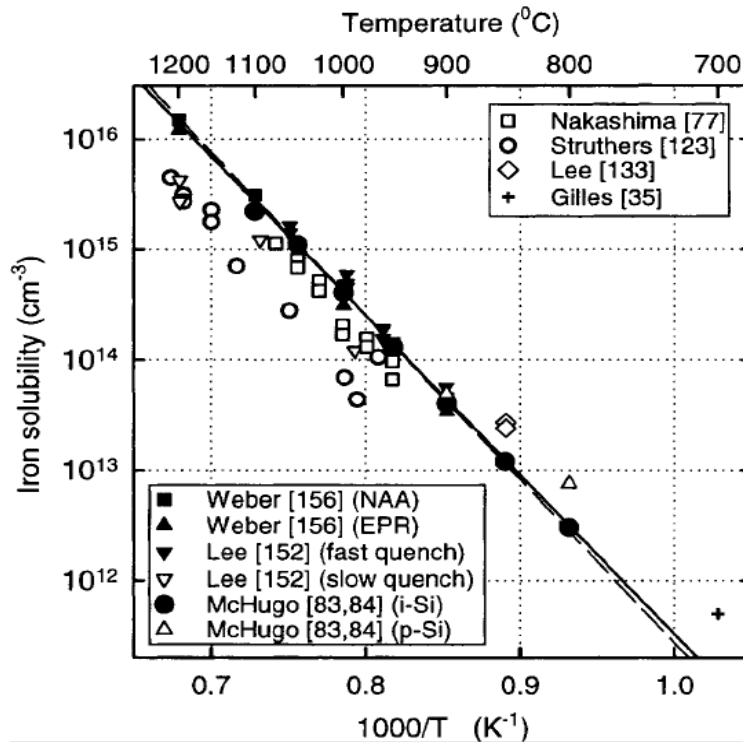


Abbildung 21: Löslichkeit von Eisen in Silizium, aus der Literatur [14].

4.2 Kristallstrukturanalyse unterhalb der neu erzeugten c-Si Schicht

Abbildung 22 zeigt ein Syntheseergebnis, das über viele Stunden mit konzentrierter Natronlauge abgeätzt wurde. Die Zusammensetzung der verbleibenden hellen Oberfläche konnte mittels XRD analysiert werden, Abbildung 23. Es sind noch Spuren kristallinen Siliziums vorhanden sowie Natriumsilikat ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) das vermutlich durch den langen Ätzprozess mit Natronlauge entsteht. Ansonsten wird monoklines Al_2O_3 nachgewiesen, das auch als Theta-Aluminiumoxid bekannt ist. Damit besteht die Schicht im wesentlichen aus Aluminiumoxid.

Eine solche Aluminiumoxidschicht zwischen Glas-Substrat und kristalliner Silizium-Dünnschicht ist generell sehr vorteilhaft. Sie ist eine perfekte Diffusionsbarriere zwischen Substrat und Halbleiterschicht, und nicht nur das. Diese Schicht kann Rekombinationsmöglichkeiten an der kristallinen Oberfläche für p-dotiertes Silizium besonders gut sättigen [15]. Dies ist für den guten Wirkungsgrad bei den im Verhältnis zum Volumen großen Oberflächen kristalliner Silizium Dünnschichtzellen entscheidend. Genau diese Zwischenschicht vermag die kristalline Siliziumsynthese gleich mitzuliefern.

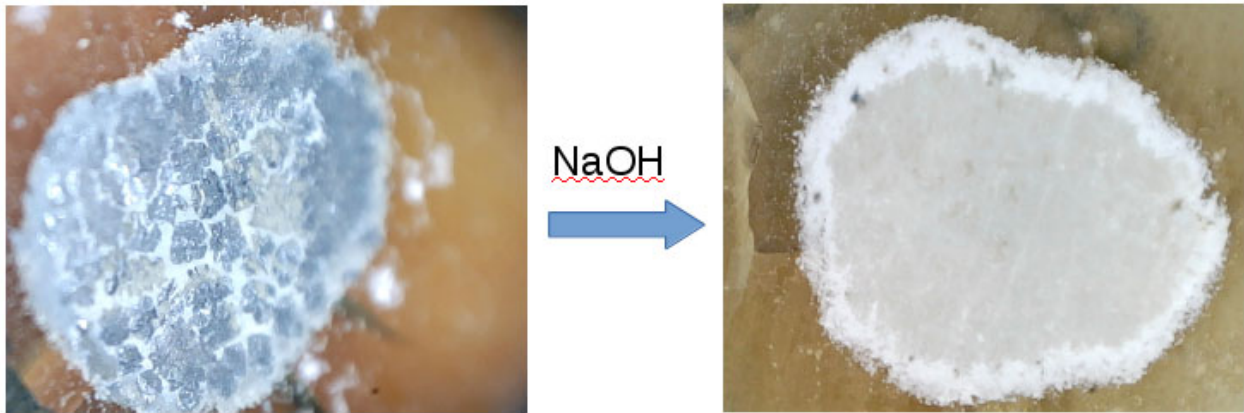


Abbildung 22: links: Syntheseresultat mit ca. 6mm Durchmesser, rechts die Siliziumoberfläche wurde durch einen langwierigen Ätzzvorgang entfernt.

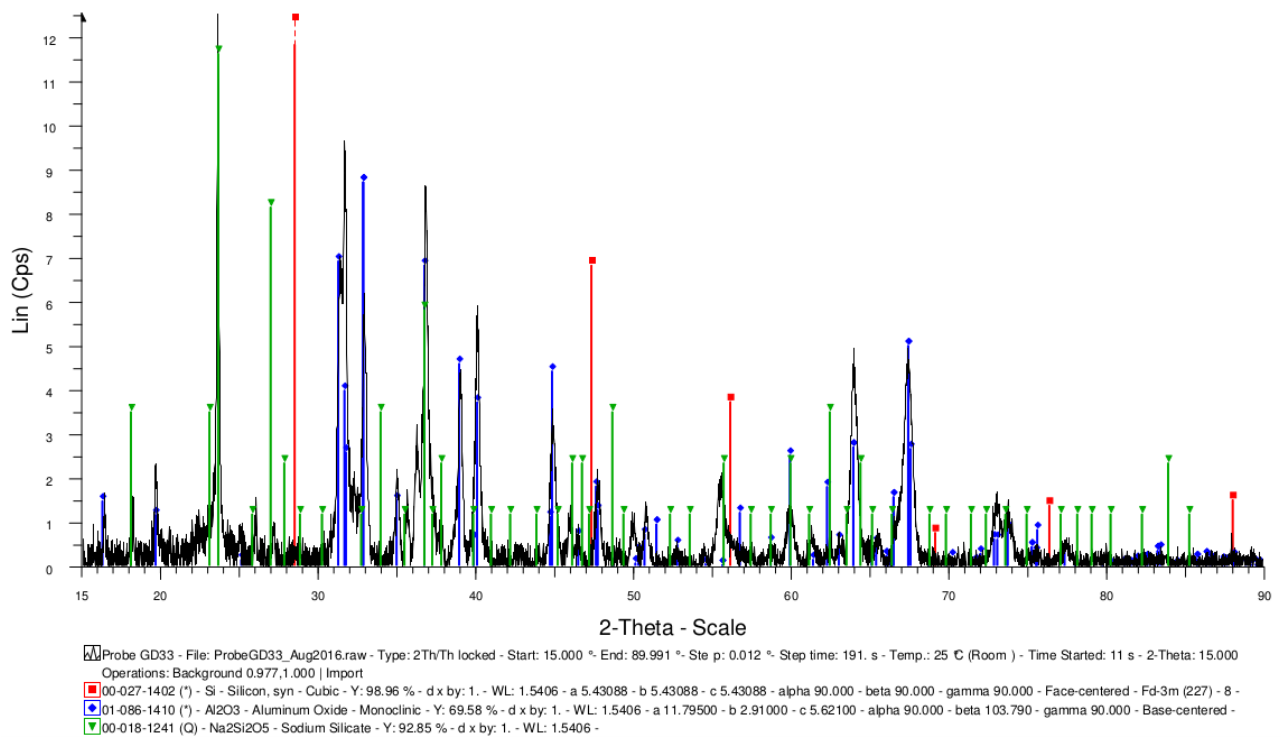


Abbildung 23: XRD-Messung mit Rietveld-Analyse. Außer Spuren von Silizium und durch den Ätzzprozess mit NaOH bedingtes Natriumsilicat konnte θ - Al_2O_3 (monoklin) als Zwischenschicht nachgewiesen werden.

4.3 Aluminium bedampfte Schichten

Bisher dienten folienartige Aluminiumlayer zwischen 20µm und 30µm als Reduktionsmittel für den 'c-Si on Quartz' Prozess. Im Folgenden wurden die Glassubstrate per Elektronenstrahlverdampfung mit Aluminium beschichtet, um eine möglichst homogene Syntheseschicht zu erhalten. Um eine ausreichende Dicke von mindestens 12µm bis 20µm zu erreichen, wurden 2-3 Schichten nacheinander zum Teil mit längeren Belüftungsphasen aufgedampft. Die ersten Experimente zeigten, dass auch hier das Aluminium die SiO₂-Oberfläche zu kristallinen Silizium reduzierte. Beachtenswert ist das Syntheseergebnis einer durch eine Leiterbahnmaske strukturiert aufgedampften Glasprobe. Diese Struktur blieb nach der Synthese vollständig erhalten. Die aluminothermische Reduktion verursachte kein sichtbares Verlaufen an den Strukturrändern (Abbildung 24,25).

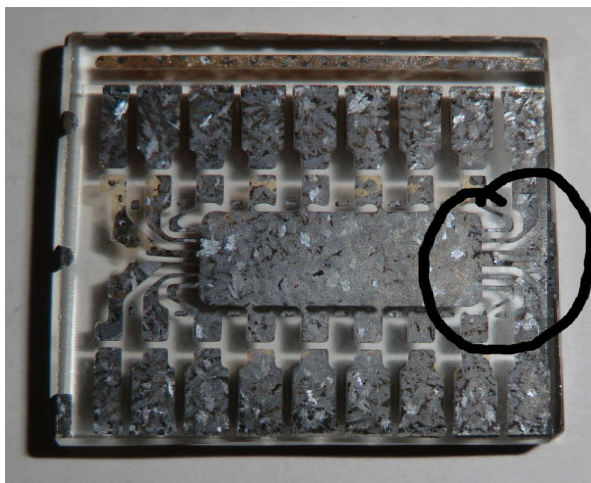


Abbildung 24: Das Glassubstrat wurde mit Aluminium durch eine Leiterbahnmaske aufgedampft. Nach der kristallinen Silizium-Synthese bleibt die Struktur erhalten.



Abbildung 25: Ausschnitt mit dem Digitalmikroskop. Ein Auslaufen in die vormals nicht aufgedampften Bereiche ist nicht erkennbar.

4.4 Grenzschicht Aluminium-Glas

Wenn wir folienartige Layer verwendeten, entfernten wir die natürliche Oxidierung nicht. Auch bei der Bedampfung kam es zu Kontakt mit Sauerstoff und somit zu einer Oxidschicht. Die Oxidschicht wurde als störend angesehen. Auch in der Literatur wird davon ausgegangen, dass eine Oxidschicht die Reaktion behindert. Die vollständig oxidfreie Bedampfung mit Aluminium sollte daher das Synthese-Ergebnis weiter verbessern. Hierfür wurde zum Nachfüllen des Aluminium-Tigels die Kammer nur kurz geöffnet und zusätzlich mit Stickstoff geflutet. Ein erstes Ergebnis zeigte unerwartet keine erkennbare c-Si Schicht. Daraufhin wurden 2 Versuche mit exakt gleichen Prozessparametern durchgeführt. Einmal eine weitere oxidfrei mit Aluminium aufgedampfte Floatglas-Probe und eine Probe die 3-malig mit Aluminium aufgedampft und belüftet wurde, wodurch an der jeweiligen Oberfläche eine Oxidation einsetzte.

Abbildung 26 zeigt die beiden Ergebnisse. Während die oxidfreie Probe wiederum keine nennenswerte Reaktion zeigte, erfolgte auf der Probe mit Oxid-Layern in der Aluminiumbeschichtung die kristalline Siliziumsynthese auf der Glasoberfläche.

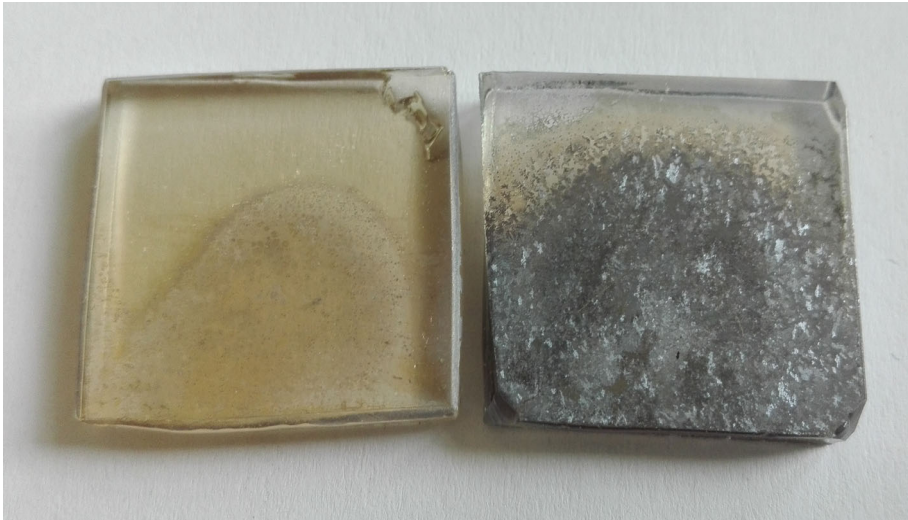


Abbildung 26: links: kein nennenswerter Reduktionsprozess mit der oxidfreien Al-Aufdampfung. Rechts: Bei der Aluminium- Aufdampfung mit Zwischenoxidschichten setzt die kristalline Siliziumsynthese ein.

4.5 Prozessparameter-Raum

Die Erkenntnis der Notwendigkeit von oxidierten Aluminiumschichten zur Initialisierung der kristallinen Siliziumsynthese bedingte eine neue Einordnung der bisherigen Untersuchungen zum Parameterraum T, p, t (Temperatur, Pressdruck und Prozessdauer). Insgesamt gelang die im folgenden dargestellte Eingrenzung des Parameterraums zur kristallinen Synthese auf Floatglas. Je nach Art des Aluminiumlayers müssen die Prozess-Parameter angepasst werden. Zudem ist es meist notwendig sowohl Temperatur als auch Druck einmal deutlich innerhalb Prozesszeit zu ändern. Abbildung 27 gibt den gesamten Umfang des untersuchten Parameterraum (T, p, t) wieder, den Temperaturbereich (T) 400-800°C, Druckbereich (p) von 0-1kN auf die Probefläche (ca. 20 mm x 23 mm) und Prozesszeiten (t) von 10-180 Minuten. Speziell der Bereich des Parameters Press-Druck konnte im Verlauf des Projekts stark eingegrenzt werden. Der rote Bereich stellt den ermittelten Prozessraum für die kristalline Silizium-Synthese auf Floatglas dar. Als charakteristische Vergleichswerte sind im Diagramm die Aluminium-Schmelztemperatur und die Glasübergangstemperatur eingetragen.

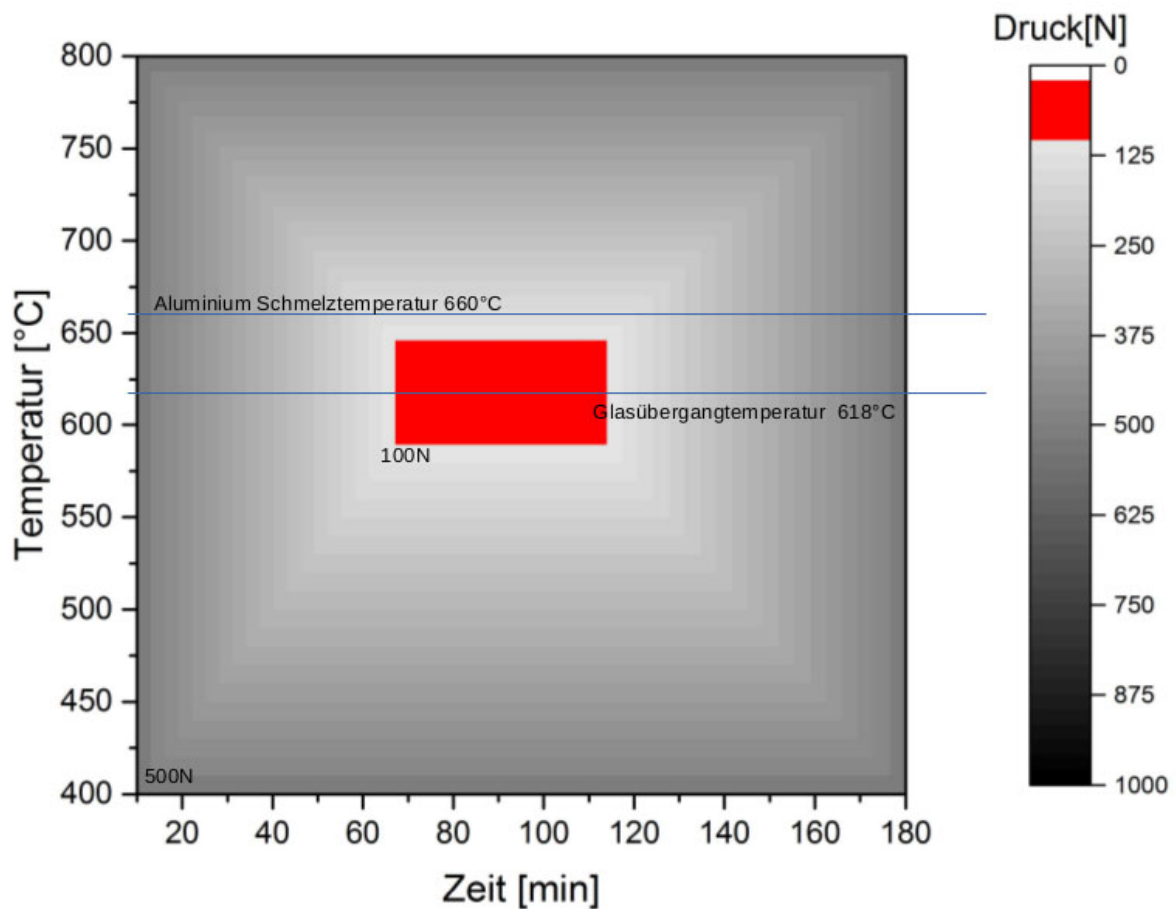


Abbildung 27: Untersucher Bereich zum Parameterraum p , T , t (Druck, Temperatur und Prozessdauer). Rot: ermittelter Prozess-Raum für die kristalline Silizium-Synthese auf Floatglas.

4.6 Reaktions-Ablauf-Modell

Die kristalline Silizium-Synthese liefert Ergebnisse, Größe und Kristallinität von Silizium Kristallen, die sich in dieser Form nicht in der Literatur finden lassen. Ausgehend von unseren Resultaten entwickeln wir ein Modell der Reaktionsabläufe. Grundlage unserer Synthese ist die Reduktion von SiO_2 durch Aluminium an der Oberfläche eines Glassubstrats. In einem ersten Schritt werden Analyse-Ergebnisse aus der Literatur beschrieben, die unserer Synthese am nächsten kommen.

Die aluminothermische Reaktion dünn bedampfter Aluminiumschichten wurde auf Quarz-Substrate sowohl oberhalb als auch unterhalb der Aluminium Schmelztemperatur von 660°C unter Vakuumbedingungen eingehend untersucht [16]. Aus der Arrhenius-Darstellung konnte eine doppelt so hohe Aktivierungsenergie oberhalb der Aluminium-Schmelztemperatur als unterhalb der Aluminiumschmelztemperatur bestimmt werden. Das gilt sowohl für Quarzkristall als auch für das für uns relevante Quarzglas. Aus der Steigung im Arrhenius-Diagramm konnte die Aktivierungsenergie zu 31 kcal/mol für festes Aluminium und 17kcal/mol für flüssiges Aluminium ermittelt werden. Die Arrhenius-Gleichung basiert auf eine Stoßtheorie, wonach die Reaktanten sowohl in der korrekten Orientierung als auch mit der nötigen kinetischen Energie zusammenstoßen müssen. So ist es verständlich, dass im flüssigen Zustand die Aluminiumatome mit genügender Energie und korrekter Ausrichtung die Wahrscheinlichkeit für die chemische Umwandlung erhöht. In seiner Veröffentlichung [16] beschreibt Prabirputaloo, dass außer Silizium unterhalb der Aluminium-Schmelztemperatur überwiegend das kristalline Θ - Al_2O_3 gebildet wird. Oberhalb der Aluminium-Schmelztemperatur jedenfalls bei dünnen Filmen wird kein festes Aluminiumoxid vorgefunden, sondern ausschließlich gasförmiges Al_2O . Als Grund für die das Fehlen des Al_2O_3 wird die Möglichkeit zur Entweichung von Sauerstoff beim Bindungsaufbruch des SiO_2 -Moleküle angeführt, insbesondere im flüssigen Aluminium-Zustand oder auch bei sehr dünnen Aluminium-Schichten.

Jetzt wenden wir uns unseren Ergebnissen zu und betrachten die Kristallstrukturanalyse der Grenzfläche unterhalb der neuen c-Si-Schicht. Aus der XRD-Analyse (Abbildung 23) geht die Existenz von Θ - Al_2O_3 hervor. Das ist also ein Hinweis darauf, dass Aluminium während der Synthese in fester Form vorliegt. Das kann erklären, warum eine strukturierte Aluminiumbedampfung nach der aluminothermischen Reaktion die Ränder exakt beibehält, nur dass jetzt kristallines Silizium statt Aluminium vorliegt. Eine Reduzierung von Siliziumdioxid durch Aluminium auch unterhalb der Aluminium-Schmelztemperatur ist möglich und wurde beispielsweise in [17] analysiert. Diese Reaktionsgeschwindigkeiten sind jedoch eher niedrig. Solche geringen Reaktionen haben wir im Experiment auch erhalten (Abbildung 26, links), wenn wir dickere Aluminiumoxidschichten $>20\mu\text{m}$ aufgedampft haben. Befinden sich jedoch Oxid-Layer zwischen Glasoberfläche und Aluminium, startet die kristalline Siliziumsynthese. Wir vermuten, dass sich eine dünne flüssige Phase etwa 20° bis 70° unterhalb der Aluminium-Schmelztemperatur im Reaktionsgebiet bildet, die eine aluminothermische Reaktion initialisiert.

Unser Modell zum Reaktionsverlauf der kristallinen Siliziumsynthese ist in Abbildung 28 skizziert. Unter Pressdruck und bei einer Temperatur, die etwa 20°C bis 70°C unterhalb der Aluminium-Schmelztemperatur liegt, bildet sich eine flüssige Phase. Die in der flüssigen Phase vorliegenden beweglichen Aluminiumatome aktivieren die aluminothermische Reaktion an der Oberfläche des Glas-Substrates. Bekannterweise läuft diese stark exotherme Reaktion selbständig weiter. Allerdings reicht die Aktivierungsenergie für eine aluminothermische Reaktion im Bereich des festen Aluminiums nur in der unmittelbaren Nachbarschaft.

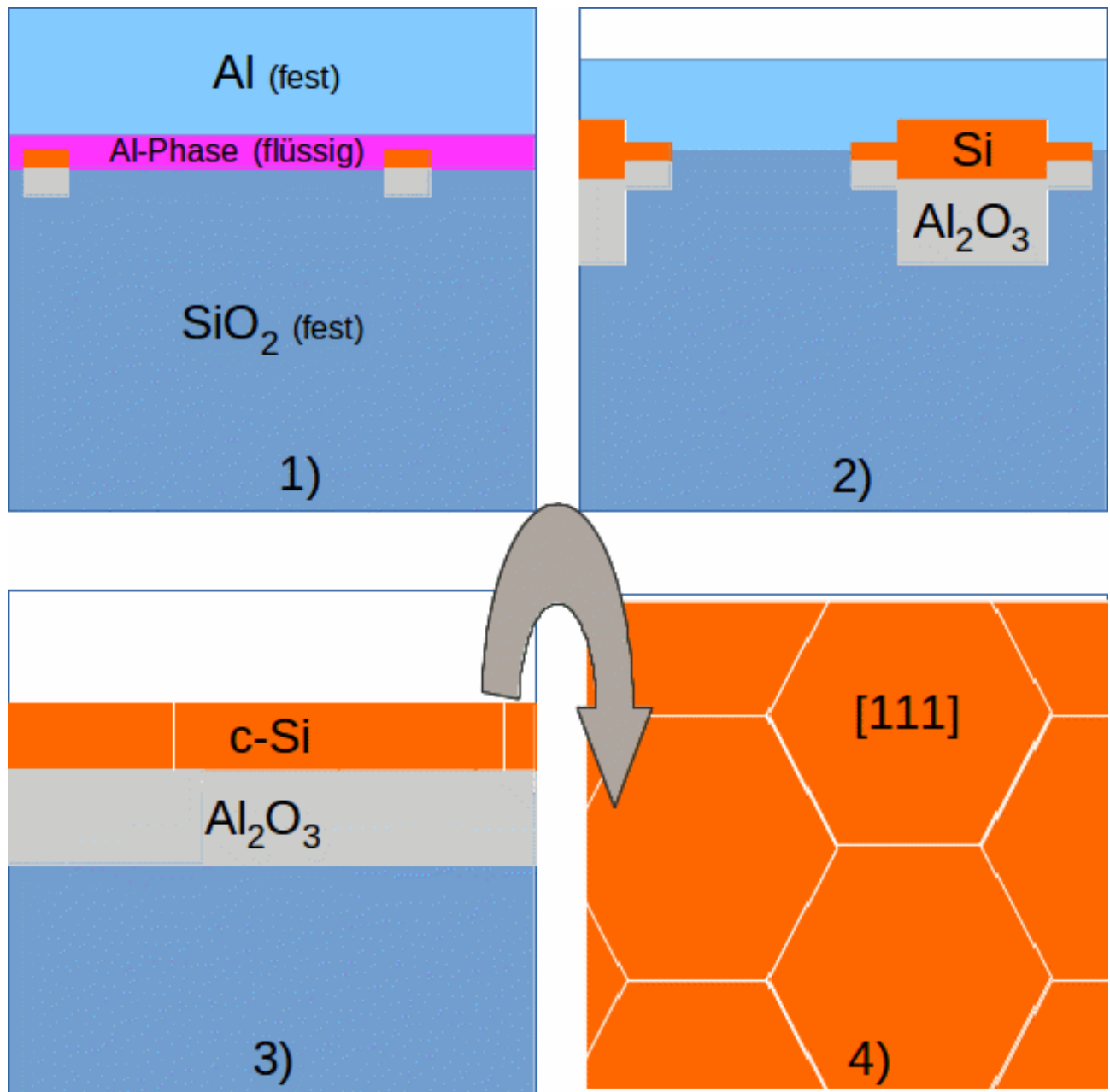


Abbildung 28: Modell zur kristallinen Silizium-Synthese 1) Aktivierung durch eine flüssige Aluminiumphase. Diese Flüssig-Phase bildet sich unter Pressdruck ca. 20° bis 70° unterhalb der Aluminium-Schmelztemperatur von 660°C . 2) Genügend Aktivierungsenergie für eine aluminothermische Reaktion im Bereich des festen Aluminiums gibt es nur in der unmittelbaren Nachbarschaft einer bestehenden Reaktion. Das synthetisierte Silizium wächst kristallin. 3) durch laterales Kristallwachstum bildet sich eine zusammenhängende kristalline Silizium-Schicht von einigen μm Dicke. 4) Die Kristallfläche bildet sich überwiegend in $[111]$ -Richtung aus.

Damit ist eine Strukturierung beispielsweise einer maskierten Aluminiumbedampfung (Abbildung 24) sehr gut nachvollziehbar. Eine beginnende kristalline Siliziumsynthese von ersten Experimenten auf Quarzglas (statt Floatglas) unterstützt diese Vorstellung. Hier haben sich Perkulationspfade gebildet, die sich typischerweise durch bevorzugte Nachbarschaftsreaktionen ausbilden (Abbildung 29).

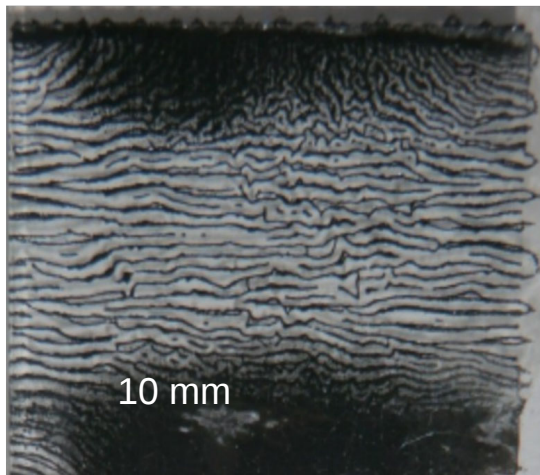


Abbildung 29: Beginnende Siliziumsynthese auf einer Quarzglas-Oberfläche. Perkulationspfade weisen auf die Bevorzugung von Nachbarschaftsreaktionen hin.

Unter geeigneten Bedingungen welche die Aluminium-Schmelztemperatur nicht überschreitet läuft der Prozess kontrolliert in einen für eine aluminothermische Reaktion recht langen Zeitrahmen in der Größenordnung einer Stunde ab 1),2),3). Kristallite bilden parallel zur Oberfläche die Kristallflächen in [111] -Richtung aus 4).

4.7 Flüssigphase

Es gibt theoretische Berechnungen [18,19], die tatsächlich eine Nieder-Temperatur-Flüssigphase zwischen SiO_2 und Al_2O_3 vorhersagen. Diese beiden Feststoffe würden im Fall eines folienartigen oxidierten Aluminium-Layers an der Grenzfläche zum Glassubstrat zu Verfügung stehen. Eine andere Überlegung wäre eine eutektische Aluminium-Sauerstoff-Phase in Anlehnung an den aus der Verbindungstechnik bekannten Prozess des direct Copper bonding (DCB). Hier bildet sich am eutektischen Cu-O Punkt bei definierten Pressdruck eine nm-dünne Flüssigphase die zur festen Verbindung eines Kupfer-Layers mit einem Keramiksubstrat führt. Experimentell gibt es jetzt auch einen ersten Hinweis. Prof. Ebbinghaus (Halle) hat eine DSC-Messung von teilprozessierten Aluminium unserer kristallinen Syntheseveruche untersucht. Die thermoanalytische Analyse zeigt einen Schmelzpeak deutlich oberhalb der eutektischen Al/Si Schmelztemperatur (577°C) und deutlich unterhalb der Aluminium-Schmelztemperatur (660°C).

5.1 Einschätzung des Potentials und Fazit

Die durchgeführten Untersuchungen und Messungen zeigen: Die 'c-Si on Quartz' Synthese ermöglicht die direkte Konvertierung einer SiO₂-haltigen Oberfläche zu multi-kristallinem Silizium mit hervorragender Kristall-Qualität für die elektronische Anwendung. Prozessbedingt werden Aluminiumatome an der Sättigungsgrenze von wenigen 10¹⁸ cm⁻³ so sauber auf Kristallgitterplätze eingebaut, dass sich sogar idiomorphe Kristallformen ausbilden können. Die Vozugsrichtung für flächig zusammengewachsene Kristall-Schichten ist eindeutig die hexagonale [111] - Kristallfläche. Es gibt im Gegensatz zur aluminiuminduzierten Kristallisation keine Signifikanzen von Impurities, bei der über die Sättigungsgrenze hinaus noch die 10-fache Menge von Aluminiumatomen (3 · 10¹⁹ cm⁻³) auf Zwischengitterplätzen sitzen. Die neuartige kristalline Siliziumsynthese übertrifft deutlich bisherige Seed-Layer auf Glas-Substraten für eine nachfolgende Epitaxie in der Silizium-Dünnschicht-Photovoltaik. ECV-Messungen weisen darauf hin, dass die Dotierung von der Oberfläche zum Glas-Substrat hin abnimmt und eine niedrigste Dotierung möglicherweise noch nicht erreicht worden ist. Falls durch geeignete Prozessbedingungen kristalline Siliziumschichten mit geringeren Dotierungskonzentrationen synthetisiert werden können oder der hochdotierte Layer nur abgeätzt werden müsste, wäre das Material sogar ohne nachfolgenden Epitaxie-Schritte zur Solarzelle prozessierbar. Die erreichbaren c-Si Schichten im Bereich von 20µm sind jedenfalls dafür ausreichend.

Somit gelingt erstmals eine poly- bis multikristalline Siliziumherstellung auf einem Glas-Substrat, sogar ohne Nachbehandlung durch Rekristallisationsmaßnahmen. Mit 'c-Si on-Quartz' wurde im Vergleich mit anderen aktuellen Ansätzen schon ein weit fortgeschrittener Alternativ-Prozess entwickelt. Vorteilhaft liefert unser Prozess durch Aluminiumdonatoren eine p-Dotierung der synthetisierten Siliziumschicht, die zum Substrat hin abnimmt, aber an der Oberfläche eine gute Kontaktierungsmöglichkeit bietet. Festgestellt wurde, dass für die c-Si-on-Quartz Synthese das Reduktionsmittel Aluminium nicht oxidfrei sein darf. Schließlich wurde zum Verständnis für den neuartigen Synthese-Prozess ein Reaktions-Ablauf-Modell entwickelt, das die Umsetzung in die praktische Anwendung erleichtert.

6.1 Literaturverzeichnis

- [1] Properties of Soda-Lime Silica Float Glass. Technical Bulletin ATS-129 (2013), NSG Group.
- [2] S. Gall, B. Rech. Technological status of polycrystalline silicon thin-film solar cells on glass. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 119 (2013) 306–308.
- [3] C. Becker, D. Amkreutz, T. Sontheimer, V. Preidel, D. Lockau, J. Haschke, L. Jogschies, C. Klimm, J.J. Merkel, P. Plocica, S. Steffens, B. Rech. Polycrystalline silicon thin-film solar cells: Status and perspectives. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 119 (2013) 112–123
- [4] Jens Schneider. Nucleation and growth during the formation of polycrystalline silicon thin films. Dissertation Technische Universität Berlin (2005)
- [5] Zhengxia Tang, Hongle Shen, Linfeng Lu, Shugugang Song, Yugang Ying, Dan Li, Haibin Huang. Strong preferential (111) orientation of large-grained polycrystalline silicon thin films prepared by AIC. *Journal of optoelectronics and advanced Materials*, Vol. 10, No. 6, June 2008.
- [6] Thomas Rachow. Deposition and Characterisation of Crystalline Silicon. Dissertation Konstanz 2014,
- [7] M. A. Gosalvez, K.Sato, A.S. Foster, R.M. Nieminen and H. Tanaka. An atomistic introduction to anisotropic etching. *J. Micromech. Microeng.* 17 (2007) S1–S26.
- [8] Oliver Nast. The aluminum-induced layer exchange forming polycrystalline silicon on thin glass for thin film solar cells. Dissertation Philipps-Universität Marburg (2000).
- [9] Oliver Nast, Stephan Brehme, Stephen Pritchard, Armin G. Aberle, Stuart R. Wenham. Aluminium-induced crystallisation of silicon on glass for thin-film solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 65 (2001)
- [10] Hsiao-Yeh Chu, Min-Hang Weng and Chen Lin. Fabrication of Large-Grain Thick Polycrystalline Silicon Thin Films via Aluminum-Induced Crystallization for Application in Solar Cells. *International Journal of Photoenergy* Volume 2013.
- [11] Paul Gundel, Martin C Schubert, Friedemann D Heinz, Robert Woehl, Jan Benick, Johannes A Giesecke, Dominik Suwito, Wilhelm Warta. Micro-spectroscopy on silicon wafers and solar cells. *Nanoscale Research Letters* 2011, 6:197
- [12] T. Kunz, M. T. Hessmann, S. Seren, B. Meidel, B. Terheiden et al. Dopant mapping in highly p-doped silicon by micro-Raman spectroscopy at various injection levels. *J. Appl. Phys.* 113, 023514 (2013); doi: 10.1063/1.4773110
- [13] R. Carius, T. Merdzhanova, S. Klein und O. Vetterl. A comparison of microcrystalline silicon prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition and hot-wire chemical vapor deposition: electronic and device properties. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 14, 625 (2003).
- [14] A.A. Istratov, H. Hieslmair, E.R. Weber. Iron and its complexes in silicon. *Appl. Phys. A* 69, 13–44 (1999).

[15] Floor Souren, Xavier Gay, Bas Dielissen and Roger Görtzen. Upgrade of an industrial Al-BSF Solar Cell Line into PERC using spatial ALD Al₂O₃. 32nd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (2016).

[16] K. Papripataloong and M.R. Pigott. The Reaction between Silica and Aluminum. Journal of The Electrochemical Society, March 1974.

[17] Wang Deqing and Shi Ziyuan. Aluminothermic Reduction of Silica for the Synthesis of Alumina–Aluminum–Silicon Composite. Journal of Materials Synthesis and Processing, Vol. 9, No. 5, September 2001.

[18] Elena Yazhenskikh, Klaus Hack, Michael Müller. Critical thermodynamic evaluation of oxide systems relevant to fuel ashes and slags. Part 3: Silica–alumina system. Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry 32 (2008) 195–205.

[19] FactSage: Al₂O₃ – SiO₂ Data from Ftoxid – FACT oxide database 2010.
http://www.crct.polymtl.ca/fact/phase_diagram.php?file=Al-Si-O_Al2O3-SiO2.jpg&dir=FToxid