

Abschlussbericht

**Perspektive zur Solarzelle aus der kristallinen Siliziumsynthese  
'CSS for solarcell'**

Gefördert durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt (DBU)

Az 32945/3

Gesamtlaufzeit: 12.12.18 – 31.12.20

von

Dr. Ingrid Schall

März 2021

Projektleitung:

Dr. rer. nat. Ingrid Schall, Geschäftsführerin

sameday media GmbH

Am Flatthaus 13, 29640 Schneverdingen

Email: [ingrid.schall@sameday-media.de](mailto:ingrid.schall@sameday-media.de), Tel: +49 5199 985676-0

1. Kooperationspartner:

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

Technische Universität Braunschweig

Institut für Halbleitertechnik, Hans-Sommer-Str. 66,

D-38106 Braunschweig

2. Kooperationspartner:

Prof. Dr. Stefan Ebbinghaus

Matin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

Institut für Chemie, Kurt-Mothes-Str. 2

D-06120 Halle(Saale)

## 'CSS for solarcell'

### **Inhaltsverzeichnis**

<u>Verzeichnis von Abbildungen und Tabellen</u> .....	3
<u>Abkürzungen und Einheiten</u> .....	5
<u>Zusammenfassung</u> .....	6
<u>1 Einleitung und Aufgabenstellung</u> .....	7
<u>2 Stand der Technik und neuer Prozess</u> .....	8
<u>2.1 c-Si auf Glassubstrat</u> .....	8
<u>2.2 Synthese von kristallinem Silizium auf Glas (CSS)</u> .....	8
<u>2.3 Projektziel</u> .....	12
<u>3 Konzept-Verifizierung der CSS-Solarzelle</u> .....	14
<u>3.1 Rückseitenleitung</u> .....	14
<u>3.2 Ladungsträgerlebensdauer</u> .....	19
<u>3.3 Umdotierung der CSS Oberfläche</u> .....	29
<u>Fazit</u> .....	40
<u>Literaturverzeichnis</u> .....	43

## **Verzeichnis von Abbildungen und Tabellen**

Abb. 1: Schema des aluminothermischen Reduktionsprozesses von Silizium aus der Glasoberfläche (kristalline Siliziumsynthese, CSS). .....	9
Abb. 2: links: Lichtmikroskopaufnahme: Probenausschnitt einer synthetisierten Siliziumkristallfläche. ....	10
Abb. 3: Sekundärionenmassenspektroskopie (SIMS): Analyse von Elementbeimischungen im Tiefenprofil ..	11
Abb. 4: Aufbau einer Solarzelle auf Glas in schematischer Querschnittsdarstellung .....	12
Abb. 5: Mikroskopaufnahme einer CSS-Probe, die schräg angeschliffen wurde.....	14
Abb. 6: Dicht zusammenhängende CSS-Kristallitfläche .....	15
Abb. 7: Ein Kugelschliff ermöglicht relativ einfach Schichtdickenuntersuchungen .....	15
Abb. 8: Kugelschliff an einer CSS-Probe.....	16
Abb. 9: Schichtwiderstandsmessungen an der mit Aluminium durchsetzten Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Matrix. ....	17
Abb. 10: Probe mit freigelegtem Rückseitenkontakt .....	17
Abb. 11: CLSM: Visualisierung des Höhenunterschiedes zwischen kristalliner Siliziumschicht und dem leitfähigen Substrat .....	18
Abb. 12: Zwei Bereiche von CSS-Silizium auf einem Glassubstrat. ....	19
Abb. 13: Röntgenbeugungsanalyse (XRD, Bragg-Brentano-Methode) an CSS-Silizium .....	20
Abb. 14: Rocking-Curve-Röntgenbeugungsanalyse. ....	21
Abb. 15: Setup zur Minoritäten-Lebensdauerermessung. ....	23
Abb. 16: Zeitlicher Verlauf der Rekombinationssimpulse an einem 250µm dicken Czochralski Si-Referenzwafer.....	24
Abb. 17: Lifetime-Scan (mit Silizium-Photodetektor gemessen) .....	25
Abb. 18: Flächen aufgelöst dargestellte Photolumineszenzintensität der gescannten CSS-Probe.....	26
Abb. 19: Lifetime-Scan (mit InGaAs/InP-Infrarotdetektor gemessen) .....	27
Abb. 20 Links: vorbereitete Probe für die Laserdotierung. ....	29
Abb. 21: Mit einem ECV-Profiler (Fa. WEP, Typ CVP21) durch Kapazitäts-Spannungsmessungen ermitteltes np-Dotierungsprofil durch Laserdotierung.....	30
Abb. 22: Aufnahme von Kennlinien an der laserdotierten CSS-Probe.....	31
Abb. 23: Die I(U)-Dunkel-Kennlinie einer mit Planartechnologie vorbehandelten, laserdotierten CSS-Probe. ....	32
Abb. 24: Für die Ionenimplantation mit Phosphor vorbereitete, etwa zur Hälfte abgedeckte CSS-Probe .....	33
Abb. 25: Mit einem ECV-Profiler (Fa. WEP, Typ CVP21) durch Kapazitäts-Spannungsmessungen ermitteltes np-Dotierungsprofil in CSS-Silizium durch Implantation von Phosphoratomen und anschließende Temperung zur elektronischen Aktivierung. ....	34
Abb. 26 Die I(U)-Dunkel-Kennlinie einer durch Ionenimplantation mit Phosphor und anschließendes Lasertempern zur elektronischen Aktivierung n-dotierten CSS-Probe. ....	35
Abb. 27 links: Vorbereitete CSS-Probe für die Ionenimplantation mit Phosphor. Zur elektronischen Aktivierung wurde die Oberfläche anschließend mit Laserstrahlung getempert. ....	35
Abb. 28: Ionenimplantierte und durch Lasertempern elektronisch aktivierte Probe nach dem kyrogenen Trockenätzen. ....	36
Abb. 29: 4 Hell-Kennlinien mit unterschiedlichen Beleuchtungsstärken ansteigend von I1 bis I4. ....	37
Abb. 30: Mitte: I(U)-Hell-Kennlinie bei höchster Intensität einer Stereolupe (I4 aus Abb. 28) gemessen.....	37

Abb. 31: Mit den experimentell bestimmten Werten mit einem eindimensionalen Modell (PC1D) simulierte Hellkenlinie.....	39
Abb. 32: CSS-Hellkennlinie aus Abb. 30 im 4. Quadranten unter fokussierter Beleuchtung mit einer Halogenlampe einer Leistungsdichte >AM 1 und erhöhter Temperatur (> 80°C) .....	40
Tabelle 1: Vereinfachungen der kristallinen Siliziumsynthese im Vergleich zur konventionellen Siliziumbeschichtung auf Glas mit nachfolgender Kristallisation.....	10
Tabelle 2: PC1D-Simulation, PVcell_simple' mit Anpassungen.....	27

## Abkürzungen und Einheiten

ALD	atomic layer deposition
APD	avalanche photo detector
c-Si	multi- und mono-kristallines Silizium
CLSM	confocal laser scanning microscopy
CSS	crystalline silicon synthesis
ECV	electrochemical capacitance voltage profiling
HF	Flusssäure
ICP	inductively coupled plasma Ätzer
InGaAs/InP	Indium-Gallium-Arsenid/Indiumphosphid
NA	Numerische Appertur
ORG	Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit
PC1D	software for modelling a solar cell
PECVD	plasma enhanced chemical vapour deposition
PL	Photolumineszenz
QSSPC	quasi-steady-state photo conductance
RCA	Prozess zur Waferreinigung
REM	Rasterelektronenmikroskopie
REM/EDX	REM unterstütztes EDX für Elementverteilungsbilder
RTA	rapid thermal annealing
SHR	Shockley-Read-Hall Rekombination
SIMS	Sekundärionen-Massenspektrometrie
SOD	Spin-on dopant
TAC	Time analog converter
TCSPC	Time correlated single photon counting
TRPL	time resolved photoluminescence
RD	X-ray diffraction

$\mu$	cm	Absorptionslänge
$k$	cm <sup>-1</sup>	Wellenzahl
$\rho$	cm <sup>-3</sup>	Löcherkonzentration
$n$	cm <sup>-3</sup>	Elektronenkonzentration
$e$	1.602 10 <sup>-19</sup> C	Elementarladung
$A_{aff}$	cm <sup>2</sup>	affected area - Diodenquerschnittsfläche
$h_{p-Si}$	µm	Dicke der p-dotierten Siliziumbasis
$\rho$	Ωcm	Spezifischer Widerstand
$\tau_b$	s	Bulk-Ladungsträgerlebensdauer
$\tau_{eff}$	s	Effektive Ladungsträgerlebensdauer
$\tau_s$	s	Surface-Ladungsträgerlebensdauer
$U_{oc}$	V	Leerlaufspannung – open circuit
$I_{sc}$	V	Kurzschlussstrom – short circuit
$U_{mp}, I_{mp}$	V	$U, I$ maximum power point
PFF	-	Pseudo-Füllfaktor

## **Zusammenfassung**

Crystalline silicon synthesis from glass (CSS) ist ein völlig neues Verfahren, das es ermöglicht, 10 – 20 µm-dicke kristalline Siliziumlayer aus Fensterglasoberflächen zu synthetisieren. Ein effizienterer und nachhaltigerer Prozess der Basismaterialherstellung ist für die kristalline Silizium-Photovoltaik kaum vorstellbar. Das durch einen aluminothermischen Prozess synthetisierte multikristalline Silizium bildet unter optimalen Synthesebedingungen zusammenhängende Schichten in (111)-Ausrichtung mit einer Mosaizität aufgebaut aus defektfreien Kristalliten. Zwischen Glas-Substrat und Silizium entsteht gleichzeitig eine mit metallischem Aluminium durchsetzte Alumina-Matrix-Schicht, die als prozessinhärente Rückseitenleitung einer Solarzelle dienen kann. Sie konnte soweit optimiert werden, dass ihre Leitfähigkeit einer Aluminiumschicht von etwa 2 - 3 µm Schichtdicke entspricht und damit den Erfordernissen der niederohmigen Rückseitenkontaktierung einer Solarzelle sehr gut entspricht. Andererseits kann das Aluminium nasschemisch vollständig aus der Alumina-Matrix herausgelöst werden. Damit wird sichergestellt, dass bei ganzflächiger Emitterkontaktierung in Bereichen, wo die Siliziumschicht nicht perfekt geschlossen ist, kein Kurzschluss zur Rückseitenleitung entsteht. Diese prozessinhärente Rückseitenleitung ist ein wesentlicher Vorteil des neuartigen CSS-Solarzellen-Konzeptes. Denn es sind damit im Bereich der kristalline Silizium-Dünnschicht-Photovoltaik auf Glassubstrat erstmalig Bauelemente mit vertikaler Kontaktanordnung möglich mit sehr geringem Kontaktabstand von etwa 13 µm entsprechend der CSS-Siliziumdicke. Konventionell laterale Anschlusskonzepte mit alternierenden *p*- und *n*-Kontaktbahnen erfordern mindestens 300 µm Kontaktabstand.

An einer Reihe von CSS-Proben wurde die Lebensdauer optisch generierter Überschussladungsträger mit zeitaufgelöster Photolumineszenzspektroskopie gemessen. Die gemessenen effektiven Lebensdauern entsprechen sehr gut der Volumenlebensdauer von kommerziellen Siliziumwafermaterial mit gleicher Dotierungskonzentration, d. h. das aus dem Glas herausgewachsene Silizium weist offensichtlich weder an Vorder- noch an Rückseite störende Dangling-Bonds auf.

In homogen mit etwa  $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  *p*-dotierten CSS-Silizium können mit verschiedenen Methoden (Laserdotieren, Ionenimplantation) *n*<sup>+</sup>*p*-Übergänge mit Emitterkonzentrationen im Bereich von  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  realisiert werden wie gemessene Tiefenprofile von Kapazitäts-Spannungsmessungen bestätigen. An dieser Stelle zeigt sich allerdings, dass Hochtemperaturprozesse wie Lasertempnern oder Laserdotieren die Rückseitenleitfähigkeit nachhaltig verringern. Hier müssen zukünftig Alternativen untersucht werden (z.B. Aktivierung bzw. amorphe *n*-Siliziumabscheidung unter niedrigen Prozesstemperaturen). Dennoch zeigt eine erste *n*<sup>+</sup>*p*-Diode Hellkennlinien mit linearer Abhängigkeit von der Bestrahlungsintensität einer Halogen-Stereolupenbeleuchtung. Die mit Kontaktspitzen abgenommenen Kennlinien sind noch stark von Serien- und Parallelwiderständen dominiert, für deren Vermeidung allerdings schon technologische Konzepte vorliegen. Das gesetzte Ziel, die grundsätzliche Tauglichkeit von CSS-Silizium für die Photovoltaik zu verifizieren, kann daher als erreicht bezeichnet werden.

## **1 Einleitung und Aufgabenstellung**

Kristalline Silizium-Layer auf Glas sind das attraktive Basismaterial für fassadenintegrierte Photovoltaik (PV) in Form von ästhetischen Dach- und Fassadenelementen, beispielsweise für PV-aktive Dachziegel entsprechend dem von der Fa. Tesla in den USA entwickelten „Solar Roof“. Grundstoff von Glas und Silizium ist quasi unbegrenzt verfügbares Siliziumdioxid (Sand). Für Solarzellen ist der kristalline Halbleiter Silizium hinsichtlich Langlebigkeit und Beständigkeit nicht zu überbieten. Allerdings erweist sich die wirtschaftliche Realisierung von Photovoltaik mit kristallinen Siliziumdünnschichten auf frei geformten Glasbauteilen bislang als sehr aufwändig.

Die kristalline Siliziumsynthese aus Glas (crystalline silicon synthesis from glass: CSS) ist ein neues Verfahren, das es ermöglicht, einen 10 – 20 µm-dicken multikristallinen Siliziumlayer aus einer Fensterglasoberfläche zu synthetisieren. Ein effizienterer und nachhaltigerer Prozess ist für die kristalline Silizium-Photovoltaik kaum vorstellbar.

Beginnend mit 09/2015 förderte daher die Deutsche Bundesstiftung Umwelt (DBU) 2 Forschungsprojekte (Az 32945/1, 09/2015 - 12/2016 und Az 32945/2, 04/2017 - 09/2018), um das Potential des kristallinen Siliziums auf Fensterglas zu ermitteln, das mit Belegen zur grundsätzlichen Materialqualität und elektronischen Eignung des CSS-Materials eindrucksvoll gelang. Der CSS-Prozess wurde aufgrund seines enormen wirtschaftlichen Potenzials von der TU Braunschweig international zum Patent angemeldet (PCT/EP2017/07262642) und veröffentlicht (WO/2018050565). Aufgabenstellung der vorliegenden Studie war Umsetzbarkeit eines für das CSS-Substrat angepassten Solarzellenkonzeptes mit dem Endziel erste Solarzellen-Demonstratoren aus CSS-Silizium herzustellen.

## **2 Stand der Technik und neuer Prozess**

### **2.1 c-Si auf Glassubstrat**

Die Darstellung von Reinst-Silizium auf Glas erfolgt gegenwärtig noch auf zuvor beschichteten temperaturstabilen Spezialgläsern (z. B. Floatglas), indem in heißer Salzsäure aufgelöstes Silizium in gasförmiges Chlorsilan umgewandelt als Quellmaterial für einen plasmaunterstützten Vakuumprozess (PECVD) benötigt wird, um Silizium ohne zu große Temperaturbelastung auf Glas abscheiden zu können. Die relativ niedrige Abscheiderate von etwa 20 nm/min kann bei Verwendung von auf bis zu 1 µm/min erhöht werden, wenn man statt PECVD Elektronenstrahlverdampfung nutzt. Allerdings muss hierbei Reinst-Silizium unter nahezu Ultrahochvakuum-Bedingungen verdampft werden. Die abgeschiedene etwa 10 µm - 20 µm-dicke Siliziumschicht ist zunächst ebenso wenig kristallin wie der amorphe Substratuntergrund und kann nur durch nachfolgendes Aufschmelzen (Schmelzpunkt Silizium: 1410°C) zu Korngrößen von etwa 100 µm kristallisieren. Da solche Temperaturen selbst für temperaturstabile Gläser nicht tolerierbar sind, wird in kleinen begrenzten Bereichen ein zeilenförmiges Aufschmelzen mittels fokussierter Halogenlampen, Laser- oder Elektronenstrahlung angewendet. Die Dotierung und Kontaktierung zur Solarzelle erfolgt dann oberflächenseitig auf dem Siliziumlayer, da eine vorteilhafte beidseitige Kontaktierung an Ober- und Unterseite wie bei der konventionellen Solarzelle nicht möglich ist.

### **2.2 Synthese von kristallinem Silizium auf Glas (CSS)**

Das CSS (crystalline silicon synthesis)-Verfahren verfolgt einen völlig neuen Ansatz, bei dem das Silizium nicht auf die Glasoberfläche aufgebracht, sondern multikristallin aus der SiO<sub>2</sub>-haltigen Glasoberfläche synthetisiert wird. Chemische Grundlage der kristallinen Siliziumsynthese (CSS, Abb. 1) ist die aluminothermische Reduktion von SiO<sub>2</sub> zu Silizium und Aluminiumoxid bei Temperaturen deutlich unterhalb der Aluminium-Schmelztemperatur von 660°C. Die aluminothermische Reduktion an Glasoberflächen zur Generierung dicker Silizium-Schichten galt bislang als wenig erfolgversprechend für die Photovoltaik. Oberhalb der Al-Schmelztemperatur (660°C) sollte erwartungsgemäß das entstehende Silizium sofort in die Al-Schmelze gehen und beim Abkühlen mit viel zu hoher Al-Verunreinigung für eine effiziente Solarstromerzeugung auskristallisieren. Unterhalb der Al-Schmelztemperatur gilt der Prozess als sehr träge und auch selbstlimitierend, da eine entstehende Aluminiumoxidschicht den weiteren Transport von elementarem Aluminium zur Glasoberfläche schnell blockieren sollte. Die Anwendung der aluminothermischen Reduktion wird dementsprechend bislang nur zur Modifizierung von Floatglas-Oberflächen mit kleinen, nicht zusammenhängenden µ-kristallinen Inseln eingesetzt. Dies dient in der Photovoltaik zum Texturieren von Solarglas, d. h. die Siliziuminseln werden nach der Erzeugung wieder entfernt. Das crystalline silicon synthesis (CSS)-Verfahren unterhalb der Aluminiumschmelztemperatur unter Beteiligung oxidischer Grenzflächen ist im Vergleich dazu ein völlig neues Verfahren. Im CSS-Prozess bildet sich ein geschlossener Siliziumlayer mit einer Dicke von 10 µm - 20 µm aus dem Glassubstrat auf einer vom Silizium getrennten, elektrisch leitfähigen

Metall-Keramik-Netzwerkschicht aus Aluminium und Aluminiumoxid. Dabei ist das Verfahren äußerst effizient, denn die Materialressource für den CSS-Prozess besteht nur aus Kalk-Natron-Glas und einer Schicht aus Aluminium einer Dicke in etwa entsprechend der resultierenden CSS-Schicht. Die zusätzliche Randbedingung einer Reaktionsumgebung unter moderatem Pressdruck ermöglicht eine Prozessierung ohne Vakuum- oder Inertgas-Bereitstellung. Diese neuartige Synthese erfordert kein elementares Silizium und dessen aufwendige Reinigung. Damit unterscheidet sich das Verfahren grundlegend von allen bisherigen kristallinen Silizium-Dünnschicht-Ansätzen.

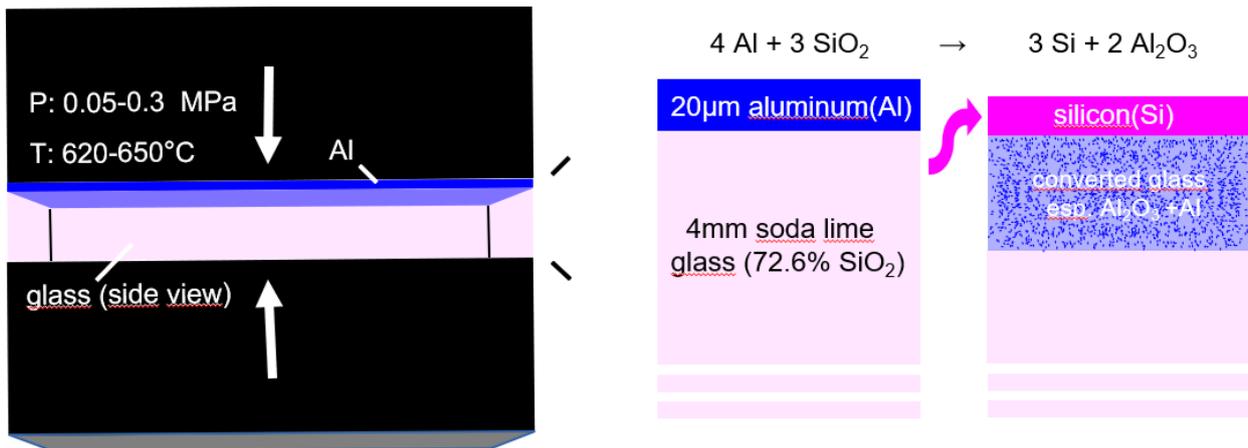


Abb. 1: Schema des aluminothermischen Reduktionsprozesses von Silizium aus der Glasoberfläche (kristalline Siliziumsynthese, CSS). Die Ausgangskomponenten sind 4 mm-dickes Kalknatronglas und eine aufgetragene 20 µm-dicke Aluminiumschicht, die zusammengepresst (0,05 bis 0,3 MPa) und für eine Zeit von etwa 5 Stunden getempert (620 bis 650°C) werden. Rechts: Ab der Glasoberfläche werden aluminothermisch 3 Stoffmengenanteile SiO<sub>2</sub> durch 2 Stoffmengenanteile Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ersetzt. Durch die dabei erfolgende Volumenreduktion wird Platz für weiter vordringendes Aluminium freigegeben. Das gleichzeitig frei gewordene elementare Silizium kristallisiert auf dem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, das als Matrix mit Körnern/Partikeln aus elementarem Aluminium durchsetzt (dunkelblau gesprenkelt) elektrisch leitfähig ist.

Dass dieser neuartige Syntheseprozess unterhalb der Aluminium-Schmelztemperatur durch ein Zusammenwirken von oxidierten Grenzflächen bestimmt wird, ist dabei eine grundlegende Erkenntnis. Die Erfindungsmeldung hierüber wurde bei der Patentstelle der TUBS eingereicht, international zum Patent angemeldet (PCT/EP2017/07262642) und veröffentlicht (WO/2018050565). Vom Patentprüfer des Europäischen Patentamts wurden im „International Search Report“ keine Schriften Dritter als Stand der Technik aufgeführt, so dass eine Patenterteilung umgehend erwartet werden kann. Die prinzipiellen Vereinfachungen, die die neue kristalline Siliziumsynthese für die Realisierung zur Dünnschichtsolarzelle auf Glas in sich birgt, sind nachfolgend in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Vereinfachungen der kristallinen Siliziumsynthese im Vergleich zur konventionellen Siliziumbeschichtung auf Glas mit nachfolgender Kristallisation.

	Kristalline Siliziumsynthese (CSS)	Siliziumlayer + Kristallisation ca. 100µm
Substrat	günstiges Kalk-Natron-Glas + Aluminium	temperaturstabilisiertes Spezialglas + funktionale Beschichtung
Siliziumschicht	durch den Prozess selbst	plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung oder Elektronenstrahlverdampfung von Reinst-Silizium
Kristallisation	durch den Prozess selbst	zeilenförmiges Aufschmelzen, $T_s = 1410^\circ\text{C}$
Rückkontakt	durch den Prozess selbst	nicht möglich

Doch nicht nur die Prozessvereinfachungen sondern auch die inhärente Reinheit und überragende Kristallinität des CSS-Siliziumlayers ist beeindruckend. Silizium bildet sich bei der CSS-Synthese multikristallin mit Millimeter-Korngröße. Haben die Kristallkörner die Möglichkeit ungestört zu wachsen, zeigt sich ihre scharfkantige Eigengestalt, die unmittelbar von ihrer kristallographischen Struktur abhängig ist (Idiomorphie).

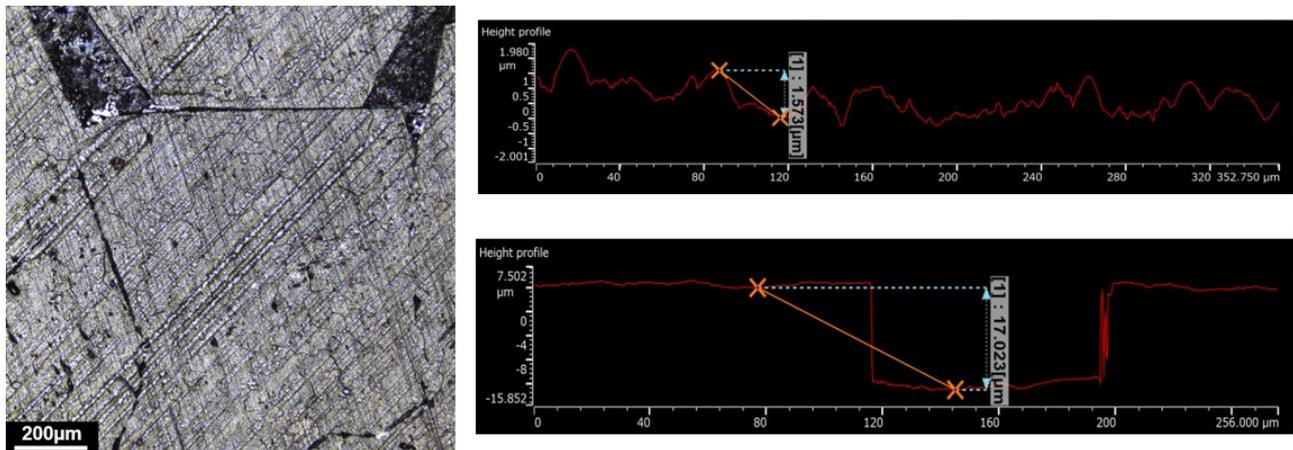


Abb. 2: links: Lichtmikroskopaufnahme: Probenausschnitt einer synthetisierten Siliziumkristallfläche. Die typischen scharfen Kanten einer idiomorph gewachsenen  $\{111\}$ -Kristallfläche sind gut erkennbar. Die streifenförmigen Strukturen sind durch den CSS-Prozess gegeben und beziehen sich auch auf die Oberflächentopographie der beteiligten Materialien beim Pressvorgang. Rechts: Profile mittels konfokaler Laserscanningmikroskopie: oben: Oberflächenrauigkeit (etwa 0.5 bis 1 µm). Unten: ausgeprägte Kristallitkante zum Substratuntergrund.

Überwiegend ist die hexagonale Kristallitform mit der entsprechenden  $\{111\}$ -Kristallfläche erkennbar, wie in einem Ausschnitt der Kristalloberfläche der hier näher analysierten Probe zu sehen ist. (Abb. 2). Seltener kommen aber auch Rechtecke und Quadrate mit  $\{110\}$ - und  $\{100\}$ -Kristallflächen vor. Röntgenbeugungsmessungen in Bragg-Brentano-Geometrie - dabei wird die gesamte kristalline Silizium-Schichtdicke berücksichtigt - zeigen ungewöhnlich scharfe, dominante  $\{111\}$ -Reflexe. Die Kristallgüte wurde mit einem weiteren etablierten Messverfahren (Raman-Spektroskopie) über die resonante Energie-Absorption von Laserstrahlung im Siliziumkristallgitter bestimmt. Die Verschiebung (Shift) der Wellenzahl von  $520\text{ cm}^{-1}$  ist ein charakteristischer Wert für einkristallines Silizium, ebenso wie die geringe Halbwertsbreite der lorentzförmigen Spektrallinie von etwa  $3\text{ cm}^{-1}$ . Es zeigt sich, dass das CSS-Silizium sehr nahe an die Güte des Einkristalls herankommt. Auch über

einen engmaschig ausgeführten Scan über den ausgedehnten Bereich von  $200 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$  wurde kein Anzeichen für geringe Korngrößen im  $\mu\text{m}$ -Bereich ( $\mu$ -Kristallinität) gefunden.

Diese Messungen zeigen aber auch, dass CSS-Silizium eine  $p$ -Dotierung aufweist und zwar, wie erwartet und festgestellt wird, durch den Einbau von Aluminium-Atomen in das Wirtsgitter des Siliziumkristalls. Aluminium verhält sich als Dotieratom im Siliziumhalbleiter als Akzeptor, ähnlich dem üblicherweise verwendeten Dotierstoff Bor. Die hierdurch bereitgestellten, beweglichen positiven Ladungsträger (Löcher) führen dazu, dass zu der normalerweise symmetrischen Lorentz-Linienform im Raman-Spektrum ein Anteil bei größeren Wellenzahlen hinzukommt. Diese Asymmetrie-Systematik ist in der Literatur bekannt bzw. gut untersucht und eignet sich zur Bestimmung einer mittleren Dotierungskonzentration. Für unser CSS-Silizium wird so über den genannten Scan-Bereich von  $200 \times 200 \mu\text{m}^2$  eine Löcherkonzentration von  $4(3) \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$  ermittelt. Elektrochemische Kapazitäts-Spannungsmessungen (ECV) bestätigen diese Werte auch im Tiefenprofil. Mittels Sekundärionen-Massenspektrometrie wird zudem die Gesamtheit der eingebauten Aluminiumatome bestimmt, also neben den Wirtsgitteratomen auch die elektronisch inaktiven Zwischengitteratome (Abb. 3). Hiermit wird bestätigt, dass die Aluminiumkonzentration über die Schichtdicke weitgehend konstant bei ebenfalls  $4(1) \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$  liegt, so dass der Anteil der Zwischengitteratome vernachlässigt werden kann.

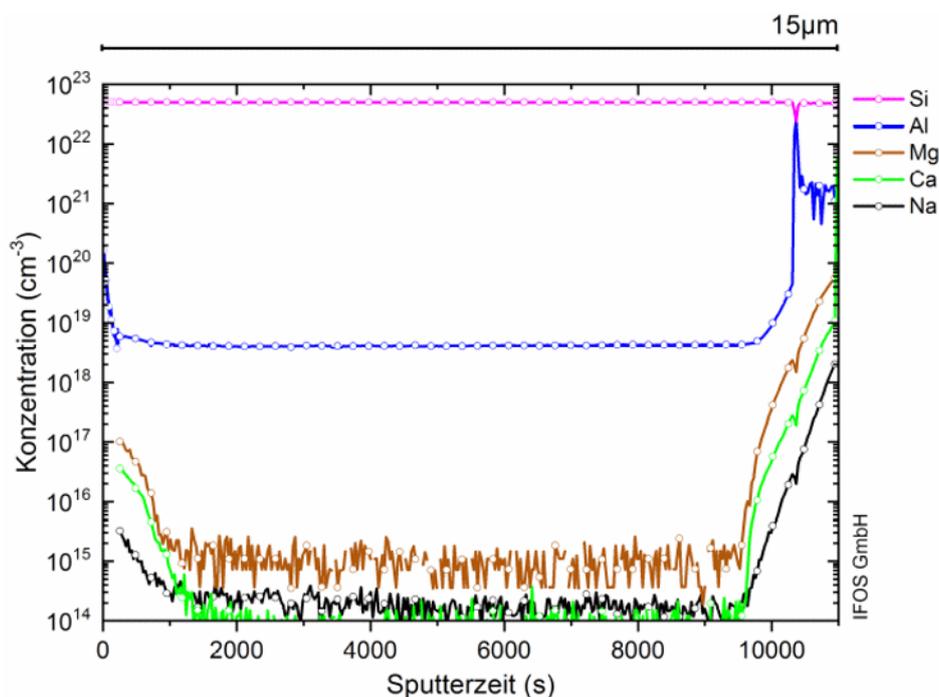


Abb. 3: Sekundärionenmassenspektroskopie (SIMS): Analyse von Elementbeimischungen im Tiefenprofil eines CSS-Kristalliten ab der Oberfläche (links) bis zum Substratübergang (rechts). Das in den Silizium-Kristall eingebaute Aluminium weist über den weiten Tiefenbereich von etwa  $13 \mu\text{m}$  eine konstante Aluminium-Konzentration von  $4 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$  auf. Mg, Na, Ca sind weitere Elemente, die aus dem Glas ins CSS-Silizium eingebaut worden sind. Die relative Messunsicherheit der angegebenen Konzentrationswerte beträgt rund 20%.

Die gemessene geringe Aluminiumverunreinigung im CSS-Silizium ist ein sehr bemerkenswertes Ergebnis, das sich deutlich von den Werten unterscheidet, die normalerweise bei der

Siliziumkristallisation in Aluminiumumgebung auftritt. Bei der in der Literatur bekannten aluminiuminduzierten Kristallisation verbleibt typisch die 10-fache Menge von Aluminium (mehrere  $10^{19}/\text{cm}^3$ ) elektronisch inaktiv als interstitielle Störstellen im Siliziumhalbleiter, der daher als Basismaterial für eine Solarzelle nicht verwendet werden kann. Der inhärente Reinheitsgrad im CSS-Silizium ist daher ein wichtiger Materialvorteil.

### 2.3 Projektziel

Allerdings ist auch eine Dotierungskonzentration von  $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  für eine Solarzellen-Halbleiterbasis noch unüblich hoch. Die damit verbundene Löcherdichte im CSS-Silizium führt zu Auger-Rekombination als dominante Begrenzung der Lebensdauer der durch die Lichteinstrahlung generierten Elektronen. Dem berechneten Wert von  $1,21 \mu\text{s}$  für  $p$ -Typ-Silizium von  $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  entspricht eine Diffusionslänge von  $27,5 \mu\text{m}$ , innerhalb der die Minoritätsladungsträger (Elektronen) den Emitter der Solarzelle erreicht haben sollten. Dieser Wert ist deutlich zu gering, um die Elektrodenabstände einer konventionellen Dickschicht-Solarzelle von ca.  $200 \mu\text{m}$  ohne Rekombination zu überwinden. Das gilt in gleicher Weise auch für das gängige Konzept der einseitig kontaktierten kristallinen Dünnschicht-Solarzelle, da auch hier die alternierenden  $p$ - und  $n$ -Kontaktbahnen typisch einen Abstand von  $300 \mu\text{m}$  aufweisen. Auch bei geringerer Auger-Rekombinationsrate wird in den konventionellen Dünnschicht-Ansätzen zudem immer ein ungewollter Rekombinationskontakt an der Unterseite der Siliziumschicht erzeugt, der die Diffusionslänge der Elektronen effektiv auf die Größenordnung der Schichtdicke begrenzt (Abb. 4).

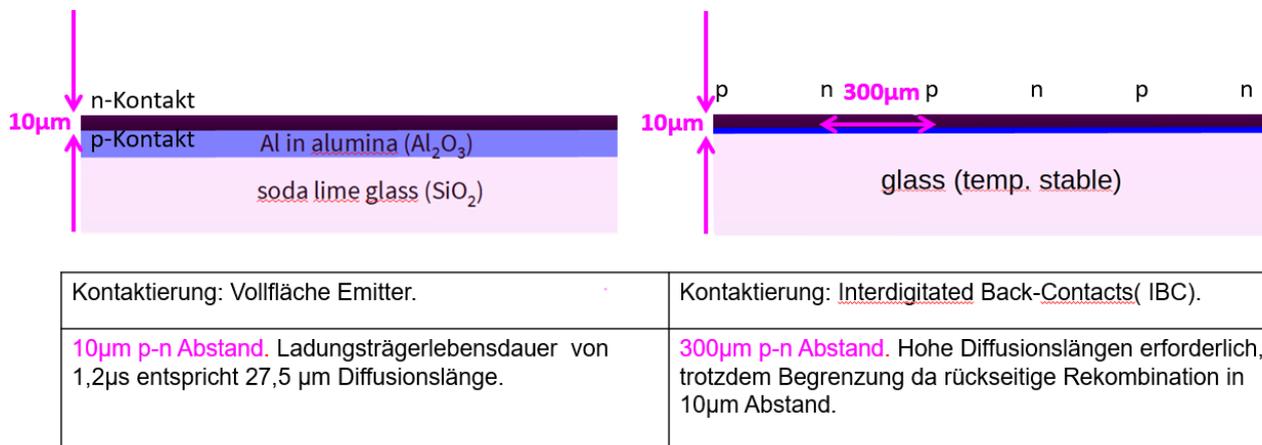


Abb. 4: Aufbau einer Solarzelle auf Glas in schematischer Querschnittsdarstellung (oben) und Daten zur Kontaktierung (unten). Links: CSS-Substrat, rechts: gängiges Konzept zur einseitig auf der Oberfläche kontaktierten kristallinen Dünnschicht-Solarzelle (hier keine leitfähige Schicht an der Rückseite).

Im Falle unseres aus dem Glassubstrat heraus synthetisierten CSS-Silizium ist es möglich den prozessgenerierten Rückseitenkontakt zu nutzen, so dass die Elektronen hier nur über die Silizium-Schichtdicke von etwa  $10 \mu\text{m} - 15 \mu\text{m}$  rekombinationsfrei diffundieren müssen, um zum  $n$ -Kontakt zu gelangen. Bei der berechneten Diffusionslänge von  $27,5 \mu\text{m}$  ist daher die erhöhte Auger-Rekombinationsrate im CSS-Silizium absolut unschädlich. Damit dieses Konzept aufgeht, müssen drei Voraussetzungen erfüllt sein:

1. eine ausreichende Leitfähigkeit der Rückseite,
2. eine Bestätigung der erwarteten Ladungsträgerlebensdauer der photovoltaisch erzeugten Überschussladungsträger im CSS-Silizium für eine rekombinationsfreie Diffusion zu den Kontakten,
3. eine hinreichende Umdotierung der CSS-Oberfläche zu einem  $n$ -Emitter.

### 3 Konzept-Verifizierung der CSS-Solarzelle

#### 3.1 Rückseitenleitung

Elementanalysen (REM/EDX) im Querschnitt zeigen, dass das ursprüngliche Glas unterhalb der synthetisierten Siliziumschicht praktisch frei von Silizium ist [1]. Dafür ist das Element Aluminium bei unveränderter Sauerstoffkonzentration präsent und monoklines  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wird als Ergebnis der Röntgenbeugungsanalyse (Riedveld) nachgewiesen [2]. Durch die aluminothermische Reaktion wird das im Glas als  $\text{SiO}_2$  vorliegende Silizium durch eindringendes Aluminium ersetzt. Die aluminothermische Reaktion wandelt je 3 Moleküle  $\text{SiO}_2$  in 2 Moleküle  $\text{Al}_2\text{O}_3$  um mit dem Nebeneffekt, dass damit das Molekülvolumen verringert wird. Theoretisch wird bei der aluminothermischen Umwandlung pro zwei beteiligte Sauerstoffatome Platz für ein Aluminiumatom frei [3]. Mit diesem Hintergrund ist es plausibel, dass eine poröse Alumina-Matrix entsteht, durch die Aluminium zum  $\text{SiO}_2$  vordringen kann und Silizium im Gegenzug den Weg an die Oberfläche findet. Im Schrägschliff in Abb. 5 wird das an der Reaktion beteiligte Glasvolumen deutlich sichtbar. Das stöchiometrische Verhältnis der Molekül-Volumina von Glas zu Silizium beträgt  $\text{SiO}_2/\text{Si} = 4,3/2 = 2,15$ . Bezieht man noch ein, dass  $\text{SiO}_2$  im verwendeten Glas nur zu einem Anteil von 72,6% enthalten ist, muss demnach für einen beliebigen synthetisierten Siliziumlayer eine etwa dreifache Schichtdicke an Glas bereitgestellt werden. Zum Vergleich ist das berechnete Schichtdickenverhältnis von 1:3 in Abb. 5 überlagert eingezeichnet.

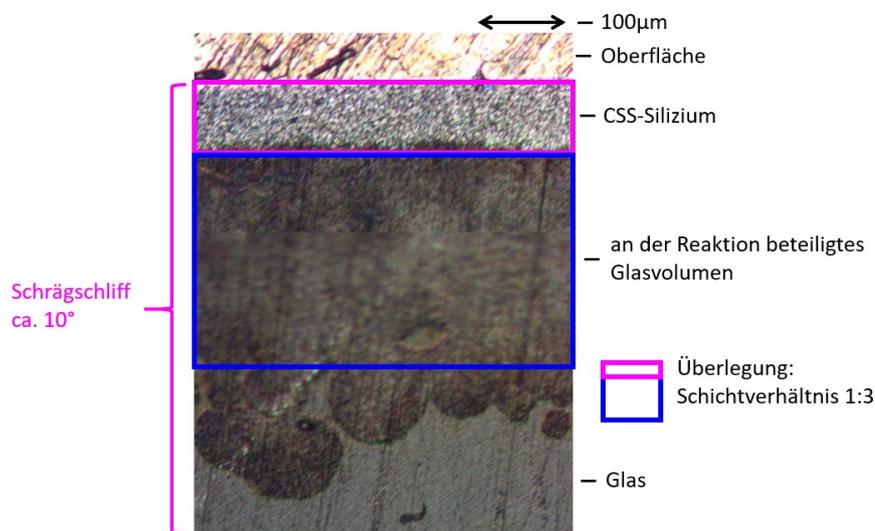


Abb. 5: Mikroskopaufnahme einer CSS-Probe, die schräg angeschliffen wurde. Der Schleifwinkel beträgt etwa  $10^\circ$ , so dass die Schichtdicken ab der Oberfläche etwa um den Faktor 6,4 vergrößert erscheinen. Die Schichtfolge ist Silizium,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Matrix mit eingebautem metallischem Aluminium und Glas (Pilkington, Optiwhite‘).

Die Frage ist natürlich, ob die verbleibende Menge metallischen Aluminiums in der Alumina-Matrix ausreichend ist, um die erforderliche Leitfähigkeit für eine Solarzelle darzustellen. Darüberhinaus muss metallisches Aluminium in Lücken zwischen den zusammengewachsenen Kristalliten wieder herauslösbar sein, um eine kurzschlussfreie Kontaktierung zu gewährleisten (Abb. 6). Wenn die zum  $n$ -Emitter umdotierte Oberfläche mit einem Grid aus Silberleitpaste kontaktiert werden soll, darf es

keinesfalls zu einem Kurzschluss mit der  $p$ -leitenden Rückseite kommen.

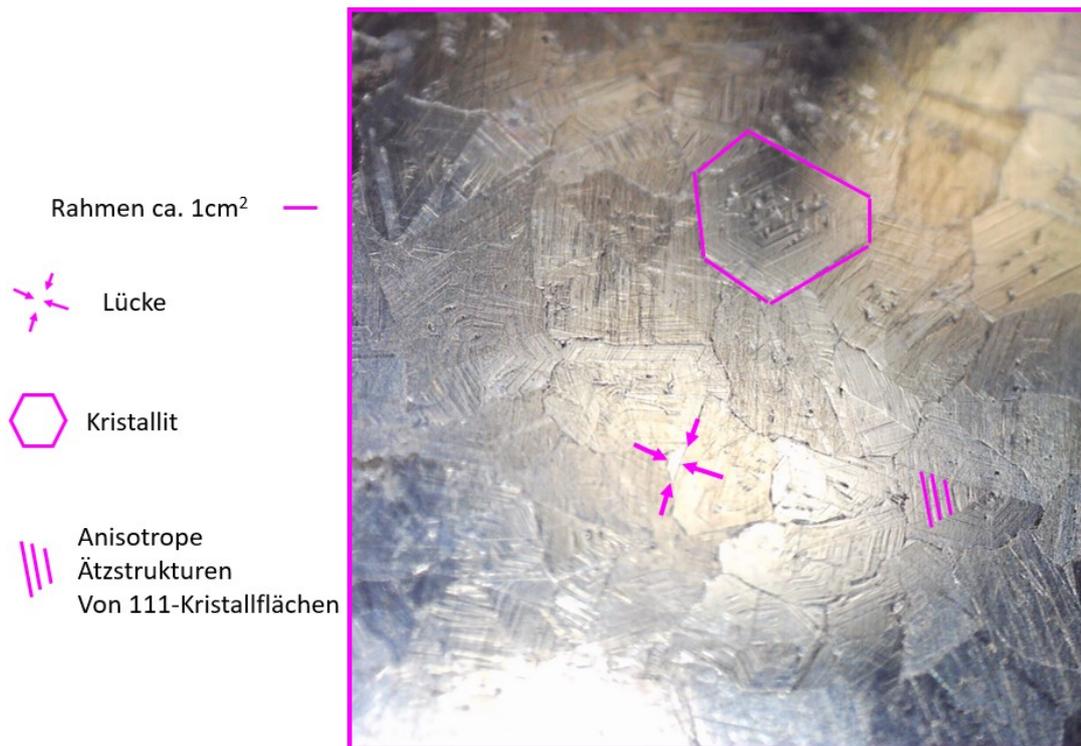


Abb. 6: Dicht zusammenhängende CSS-Kristallitfläche - die Oberfläche wurde anisotrop mit NaOH geätzt - mit kleinen Lücken. Hier kann es zu Kurzschlüssen bei der Kontaktierung kommen, wenn der Emitterbereich an der Oberfläche nicht galvanisch von der Rückseitenleitung getrennt bleibt.

Dass Aluminium tatsächlich wieder aus der  $Al_2O_3$ -Matrix z.B. mit NaOH herauslösbar ist, kann zum Beispiel eindrucksvoll mit einem Kugelschliff sichtbar gemacht werden.

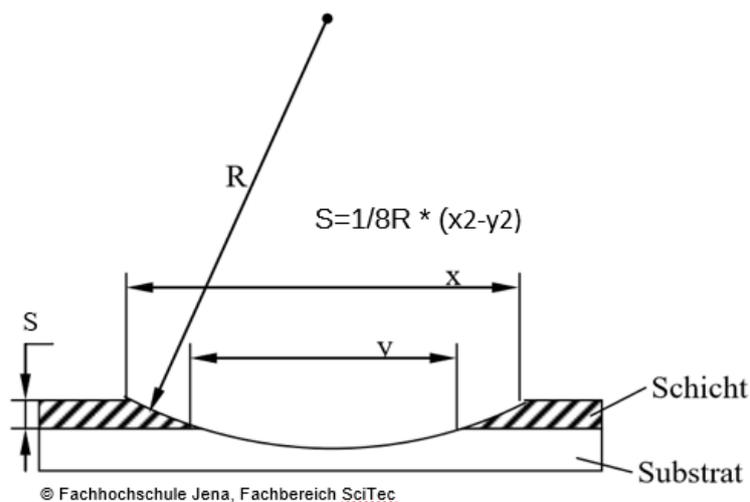


Abb. 7: Ein Kugelschliff ermöglicht relativ einfach Schichtdickenuntersuchungen an beliebigen Stellen einer Probe. Durch Ausmessen der Durchmesser  $(x,y)$  können die Schichtdicken bei bekannten Kugelradius unmittelbar bestimmt werden und zwar unabhängig von der Schlifftiefe.

Der Kugelschliff (Abb. 7) ermöglicht orts aufgelöst Schichtfolgeuntersuchungen an beliebigen Stellen einer Probe mit messbaren Schichtdicken unabhängig von der Schlifftiefe. Die Mikroskopaufnahme

in Abb. 8 zeigt einen Kugelschliff an einer CSS-Schicht im Bereich einer Lücke zwischen zwei Kristalliten, nachdem die Probe für etwa 2h in konzentrierter NaOH geätzt worden ist. Es ist sichtbar, dass in der Lücke zwischen den Kristalliten das Aluminium aus der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Matrix herauslöst wurde, während es vorteilhafterweise unterhalb der schützenden Siliziumschicht für die Rückseitenleitung verbleibt. Die wurde durch Widerstandsmessungen (s. u.) bestätigt.

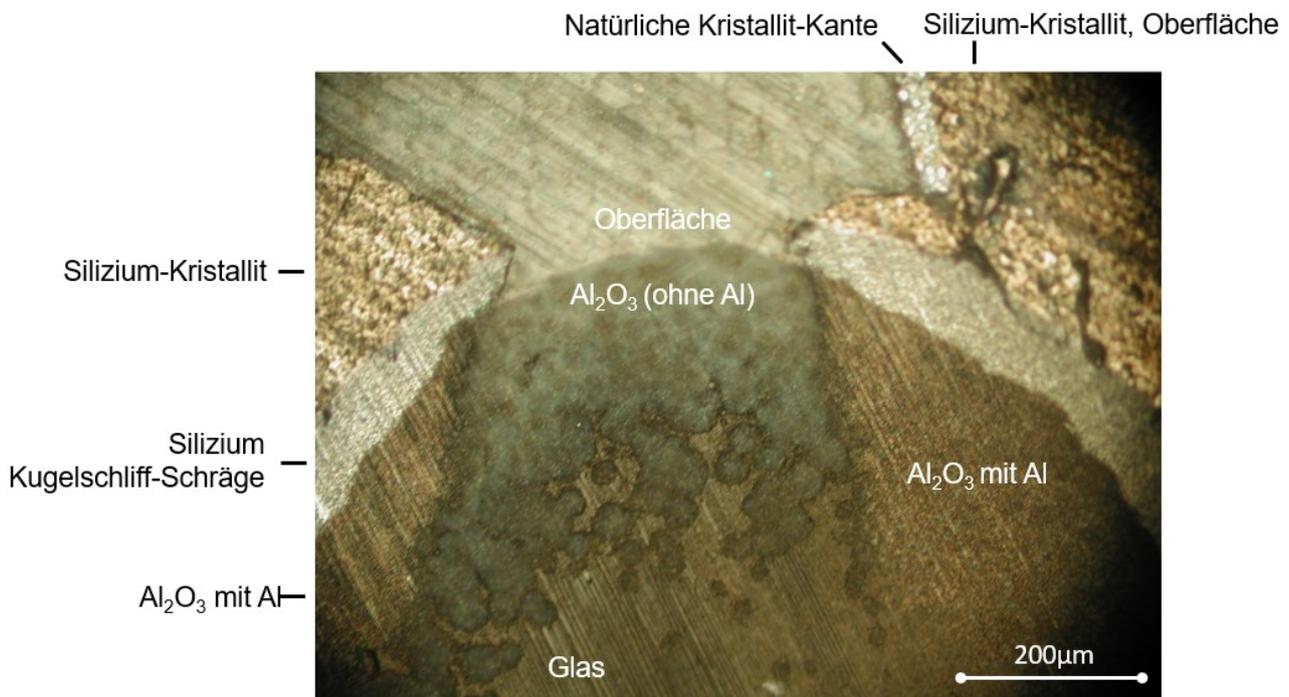


Abb. 8: Kugelschliff an einer CSS-Probe im Bereich einer Lücke zwischen zwei Kristalliten nach Ätzen in konzentrierter NaOH für 2 h. Unterhalb der Siliziumschicht ist die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Matrix unverändert mit metallischem Aluminium gefüllt. Durch die freiliegende Oberfläche der porösen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Matrix dagegen ist die aluminiumätzende Lösung eingedrungen und hat das metallische Aluminium aus der Matrix entfernt.

Es ist davon auszugehen, dass sich durch Herauslösen des Aluminiums aus der Alumina-Matrix der Schichtwiderstand erhöht. Abb. 9 zeigt das Ergebnis von Vierpunkt-(4P)-Widerstandsmessungen auf dem freiliegenden Substratboden zwischen vereinzelt Kristalliten nach einer kumulierten Ätzdauer in konzentrierter Natronlauge von 0, 45, 90 und 135 min. Zu Beginn liegt der Schichtwiderstand im Ohm-Bereich steigt aber nach 135 min schon in die Größenordnung von 100 kΩ! Damit sollte eine kurzschlussfreie Emitterkontaktierung auch bei einem nicht perfekt zusammengewachsenen Kristalllayer gegeben sein.

Unterhalb des Siliziumlayers muss dagegen für den rückseitigen Kontakt einer Solarzelle ausreichend metallisches Aluminium in der Matrix vorhanden sein. Denn gemäß den Anforderungen an eine kristalline Silizium-Solarzelle sind nur geringe Serienwiderstände erlaubt, deren Summe verursacht durch Kontaktgrid-, Rückseitenkontakt- und Emitter-Widerstand den Wert von 1 Ω bezogen auf eine 1 cm<sup>2</sup> große Solarzelle nicht nennenswert überschreiten sollte. Der Flächenwiderstand einer planaren Zuleitung trägt zum Serienwiderstand bei, d. h. als Ergebnis von 4-Punkt-Messungen an der leitfähigen Unterseite des CSS-Substrates sollte der Wert von 1 Ω keinesfalls überschritten werden. Im Projekt konnte der Schichtwiderstand der Rückseitenleitung tatsächlich von 8 Ω auf 0,2-1 Ω reduziert werden. Der Syntheseprozess musste hierfür entsprechend

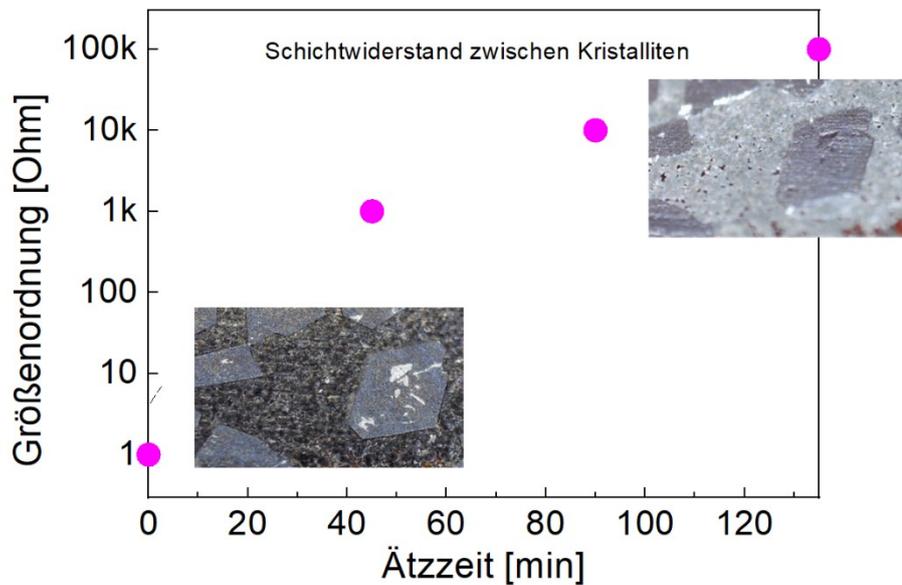


Abb. 9: Schichtwiderstandsmessungen an der mit Aluminium durchsetzten  $Al_2O_3$ -Matrix. Nach der Synthese liegt der mit der 4-Punktmessung bestimmte Schichtwiderstand in der Größenordnung von wenigen Ohm. Aluminiumreste zwischen den Kristalliten sind hier abbladiert - nur ein kleiner Rest ist auf der Kristallitoberfläche sichtbar. Nach 45 min Ätzzeit in konzentrierter Natronlauge ( $300^\circ K$ ) liegt die Größenordnung für den Schichtwiderstand schon im  $k\Omega$ -Bereich, nach 90 Minuten im  $10 k\Omega$ -Bereich und nach 135 Minuten sind es bereits  $100 k\Omega$ .

optimiert werden. Letztlich darf elementares Aluminium durch den Syntheseprozess aus der Matrix nicht restlos aufgebraucht werden, und die Kristallite müssen trotzdem weitestgehend zu einer zusammenhängenden kristallinen Siliziumschicht zusammengewachsen sein. Eine Kontrolle konnte nun aufgrund fehlender Lücken in der Schicht natürlich nicht mehr direkt erfolgen, sondern die Siliziumschicht musste hierfür zuvor entfernt werden. Um die Rückseitenleitung freizulegen, wurde das Silizium durch einen Trockenätzschritt in einem inductively coupled plasma (ICP)-Ätzer entfernt. Hierfür wurde ein SI 500C Dry Etcher der Fa. Sentech verwendet. Beim hier verwendeten kryogenen Trockenätzprozess mit anisotroper Einstellung ( $-95^\circ C$ ; 1,5 Pa,  $SF_6/O_2$ -Gemisch) wird Silizium mit einer Rate von  $4 \mu m/min$  geätzt, was anhand eines Referenzwafer verifiziert wurde. Nach fünfminütiger Ätzdauer kann daher die CSS-Schicht vollständig bis zum Substratboden geätzt werden.

Abb. 10 zeigt eine Probe, bei der die kristalline Siliziumschicht halbseitig entfernt wurde, und das rückseitige Substrat freiliegt. Es ist deutlich erkennbar, dass hier durch die vorangegangene

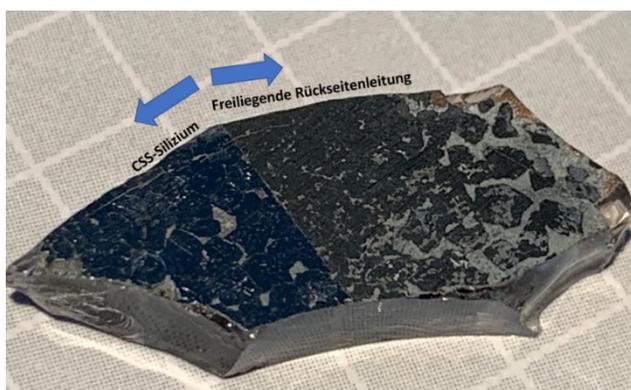


Abb. 10: Probe mit freigelegtem Rückseitenkontakt (rechte Seite) durch einen Trockenätzprozess, der das kristalline Silizium vollständig bis zum Substratuntergrund entfernt hat. Der ermittelte Flächenwiderstand (4P-Messung) beträgt hier ca.  $1 \Omega$ . Die linke Seite wurde geschützt. Hier ist der kristalline Siliziumlayer noch vorhanden. Die Probe wurde vor der Trockenätzung nasschemisch von metallischem Aluminium befreit. Es ist deutlich erkennbar, dass das Aluminium in Lücken zwischen den Siliziumkristalliten aus der Alumina-Matrix herausgelöst wurde. In den Bereichen mit geschlossener Siliziumschicht wurde der Rückseitenkontakt vor dem nasschemischen Ätzangriff geschützt.

nasschemische Aluminiumätzung in Lücken das Aluminium aus der Alumina-Matrix herausgelöst worden ist, während in den geschlossenen Bereichen der Siliziumschicht der Rückseitenkontakt geschützt wurde.

Mittels CLSM (confocal laser scanning microscopy) kann die gleichmäßige Dicke der Siliziumbelegung in Bezug zum leitfähigen Substrat eindrucksvoll visualisiert werden (Abb.11). Die Einzelkristallite bilden mit Ausnahme weniger Lücken eine geschlossene polykristalline Schicht.

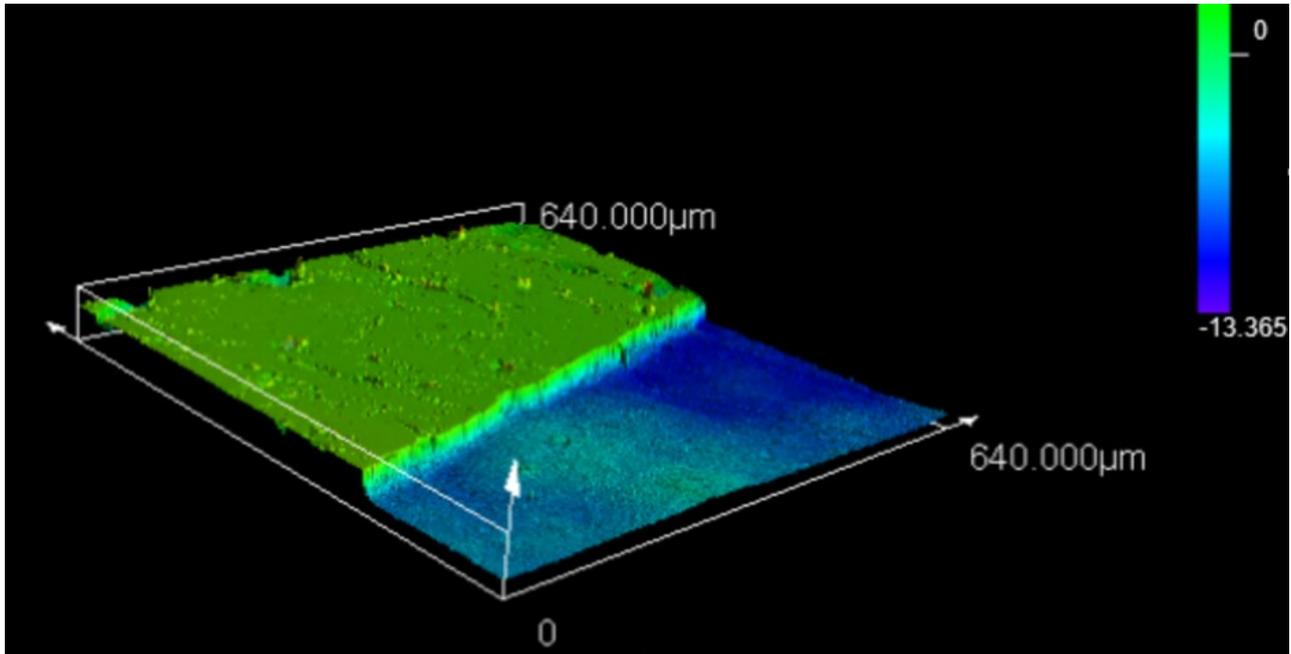


Abb.11: CLSM: Visualisierung des Höhenunterschiedes zwischen kristalliner Siliziumschicht und dem leitfähigen Substrat der durch einen Trockenätzschritt freigelegt wurde.

Das Ergebnis der 4P-Spitzenmessung ergibt für die leitfähigen Bereiche dieser Probe  $0,8 \pm 0,4 \Omega$  als Flächenwiderstand für den prozessinhärent vorhandenen elektrischen Rückseitenanschluss. Zur weiteren routinemäßigen Überprüfung ist die Entfernung der Siliziumschicht nicht unbedingt notwendig, da der eingespeiste Strom bevorzugt durch die Rückseitenleitung fließt, und nur ein geringer Anteil des Stromflusses in der Siliziumschicht stattfindet. Die Teilströme der Konstantstromspeisung sind umgekehrt proportional zu den jeweiligen Flächenwiderständen der Silizium- und der Rückseitenkontaktschicht. Um abzuschätzen wie groß der Einfluss der Siliziumschicht auf die Flächenwiderstandsbestimmung der Rückseitenleitung ist, wird daher eine Parallelschaltung der Flächenwiderstände der Siliziumschicht  $R_{Si}^{sq}$  und der leitfähigen Rückseitenmatrix  $R_{RL}^{sq}$  betrachtet:

$$\frac{1}{R^{sq}} = \frac{1}{R_{Si}^{sq}} + \frac{1}{R_{RL}^{sq}} \quad (1)$$

Der spezifische Widerstand von kristallinen Silizium beträgt  $0,0206 \Omega\text{cm}$  für eine  $p$ -Dotierungskonzentration von  $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Bei einer Siliziumschichtdicke von  $13 \mu\text{m}$  berechnet sich der Flächenwiderstand zu  $R_{Si}^{sq} = 15,8 \Omega$ , der 15,8-mal größer ist als der Flächenwiderstand der

Rückseitenleitung von etwa  $R_{RL}^{sq} = 1 \Omega$ . Der Fehler durch den Parallelschluss liegt hier daher bei  $0.06 \Omega$ , d. h. 6 %.

Um die Konstanz der Rückseitenleitung zu verifizieren, wurden auf einer CSS-Fläche von  $5 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$  verteilt vierzehn 4P-Messungen durchgeführt (s. Abb. 12). Das Ergebnis für den Schichtwiderstand ist  $0,90 \pm 0,34 \Omega$ . Das metallische Aluminium mit einem spezifischen Widerstand von  $2,8 \mu\Omega\text{cm}$  führt offensichtlich in der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Matrix zur Leitfähigkeit der Rückseite. Das heißt der Flächenwiderstand von  $1 \Omega$  entspricht einem Schichtdicken-Äquivalent entsprechend einer  $2,8 \mu\text{m}$  Aluminium-Beschichtung. Untersuchungen zur Minimierung der rückseitigen Aluminiumschicht für dünne Silizium-Solarzellen zeigen, dass sogar schon Aluminiumbeschichtungen von  $1\text{-}2 \mu\text{m}$  für maximale Effizienzen ausreichend sind [4]. Der prozess-inhärent vorhandene Kompositlayer aus poröser Alumina-Matrix mit eingebautem metallischem Al erfüllt offenbar diese Bedingung sicher.

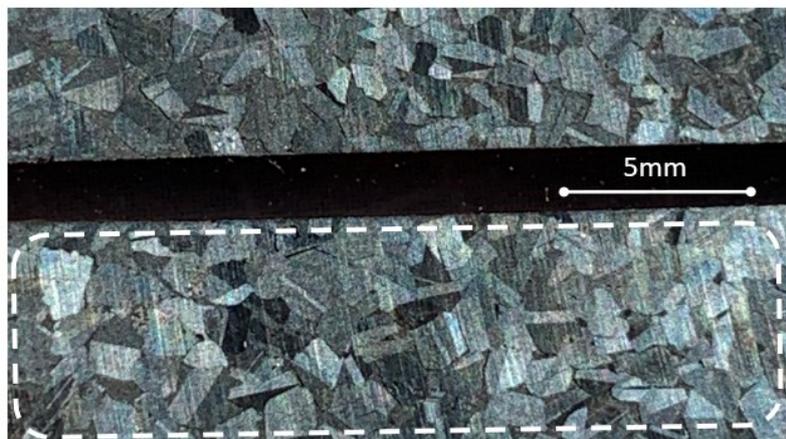


Abb. 12: Zwei Bereiche von CSS-Silizium auf einem Glassubstrat. Der Flächenwiderstand wurde innerhalb der markierten Fläche mittels 14 verteilten 4P-Messungen zu  $0,90 \pm 0,34 \Omega$  bestimmt.

Damit sollte unser CSS-Silizium-Design mit einem vorteilhaften geringen Abstand zwischen  $n$ -Kontakt (oben) und  $p$ -Kontakt (unten) von lediglich  $10 \mu\text{m} - 15 \mu\text{m}$  für eine Solarzelle mit sehr guten Kennwerten geeignet sein.

### **3.2 Ladungsträgerlebensdauer**

Die Ladungsträgerlebensdauer von generierten Minoritätsladungsträgern im Basismaterial einer Solarzelle muss so hoch sein, dass sie die Rekombinationskontakte sicher erreichen, bei möglichst hoher Dotierung, um den Bahnwiderstand der Basis gering zu halten. Für unser CSS-Material berechnet sich aufgrund der Dotierung eine Lebensdauer von  $1,2 \mu\text{s}$ , was bei einem Diffusionskoeffizient  $6,3 \text{ cm}^2/\text{s}$  einer Diffusionslänge von  $27,5 \mu\text{m}$  entspricht. Damit ist es möglich, Kontaktabstände von  $13 \mu\text{m}$  mit einer Wahrscheinlichkeit von 80 % rekombinationsfrei zu überwinden und damit optimale Voraussetzungen für eine CSS-Solarzelle zu schaffen: Ist die Diffusionslänge der Ladungsträger größer als die doppelte Kristalldicke, so erreicht die Kurzschlussstromdichte einen Sättigungswert [5]. Allerdings muss die berechnete, durch Auger-Rekombination begrenzte Lebensdauer im CSS-Prozess auch erreicht werden. Zwar konnte

massenspektroskopisch gezeigt werden, dass aus dem Glas-Substrat eindiffundierte Erdalkali-Verunreinigungen nur in geringer, nicht schädlicher Konzentration eingebaut werden. Leider kann aber das besonders lebensdauerschädliche Eisen in einer Aluminium-Silizium-Umgebung nur unzureichend genau gemessen werden mit einer oberen Grenze von  $5 \times 10^{15} \text{ cm}^3$ . Daher ist es zwingend erforderlich, die Lebensdauer der Minoritätsladungsträger im CSS-Silizium direkt zu bestimmen. Minoritätsladungsträger-Lebensdauern werden über den zeitlichen Verlauf der strahlenden Rekombination mittels Photolumineszenz (TimeResolved-PL) bestimmt. Für unser CSS-Silizium stellt die – time correlated single photon counting (TCSPC) eine geeignete Methode dar, um die Minoritäten-Lebensdauer im CSS-Silizium zu bestimmen mit folgenden Spezifikationen:

- absolute Bestimmung der TRPL-Lebensdauer ohne Kalibrierung,
- Lebensdauerbestimmung im Bereich 1 - 1000 ns und Dotierungskonzentrationen  $> 1 \times 10^{17} \text{ cm}^3$ ,
- geeignet für Proben mit metallisch leitender Rückseite,
- Ortsauflösung durch  $\mu\text{PL}$  und Scanfunktion.

TCSPC-Analysen wurden in Zusammenarbeit mit dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg (Dr. Christian Strelow) durchgeführt.

Die nachfolgend durch Synthese-Optimierung erreichten Ergebnisse werden im Folgenden an einer durch XRD-Messung verifiziert hochkristallinen CSS-Siliziumprobe demonstriert (Abb. 13).

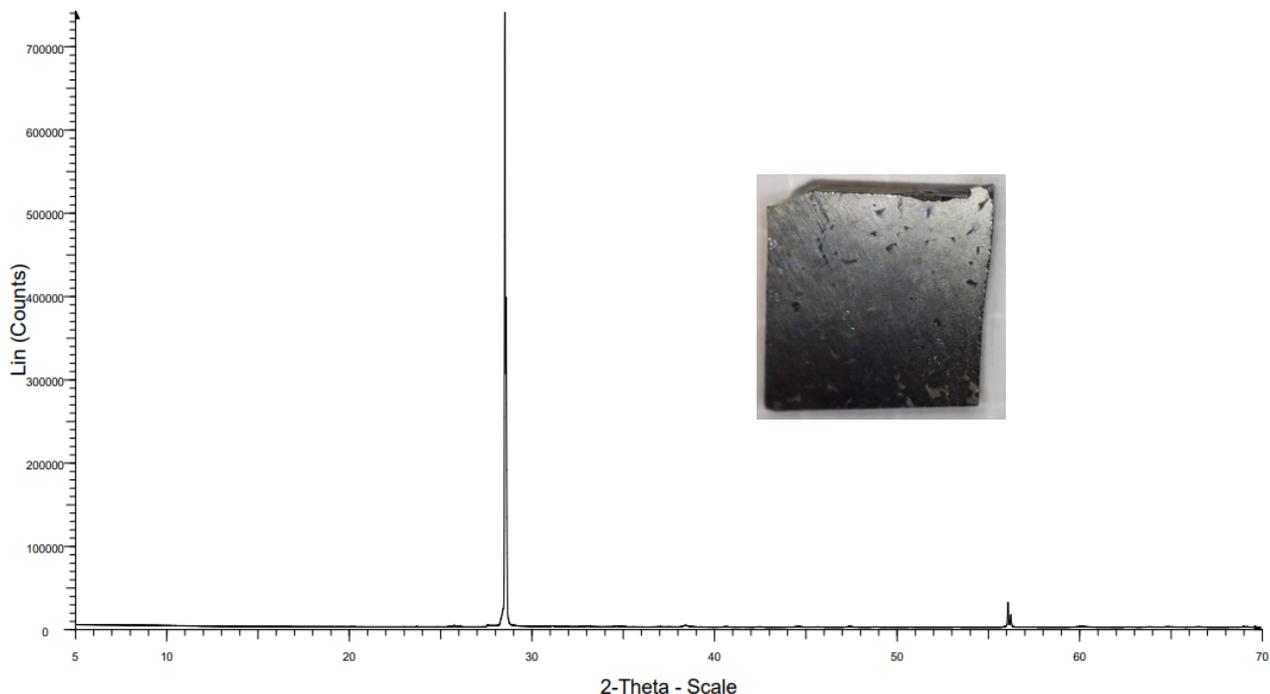


Abb. 13: Röntgenbeugungsanalyse (XRD, Bragg-Brentano-Methode) an CSS-Silizium über eine Probenfläche von  $1 \text{ cm}^2$  mit dem dominanten Si- $\{111\}$ -Reflex bei etwa  $28,5^\circ$  (Halbwertsbreite:  $0,049^\circ$ ).

Das Ergebnis der Röntgenbeugungsanalyse innerhalb der Messfläche von 1 cm<sup>2</sup> bestätigt bei  $2\theta_{\{111\}} \approx 28,5^\circ$  den dominanten Reflex an  $\{111\}$ -Kristallebenen parallel zur Oberfläche (Abb. 13). Durch Kippen der Probe um den Winkel  $\theta$  in Bezug zur Oberflächennormalen (Rocking-Curve-Analyse), werden  $\{111\}$ -Netzebenen detektiert, die nicht parallel zur Probenoberfläche gewachsen sind. Im Fall von ideal polykristallinem Silizium ist in Abhängigkeit des Verkippungswinkels  $\theta$  eine Gleichverteilung der  $\{111\}$ -Intensität zu erwarten, für den perfekten Einkristall eine scharfe Linie beim Verkippungswinkel, der der Wachstumsorientierung entspricht. Als Messergebnis an der CSS-Probe zeigt Abb. 14 ein Erscheinungsbild dazwischen, d. h. die in der Literatur beschriebene Mosaizität eines unvollkommenen Kristalls, der aus perfekten Kristalliten besteht. Man erkennt zwei Haupt-Intensitäten, die auf eine nur geringe, nahezu symmetrische Verkippung von ca.  $\pm 1^\circ$  zum Braggwinkel  $\theta_{\{111\}}$  und damit zur Probenoberflächennormalen hinweisen. Für die zweite Messung wurde die Probe um  $90^\circ$  in der Halterung, d. h. um die Probenoberflächennormale gedreht. Auch hier ist die signifikante Mosaikkristallinität sichtbar mit einer dominanten, ebenfalls geringen, allerdings einseitig gerichteten Verkippung von ca.  $\theta = 1 - 2^\circ$  zur Probenoberflächennormalen.

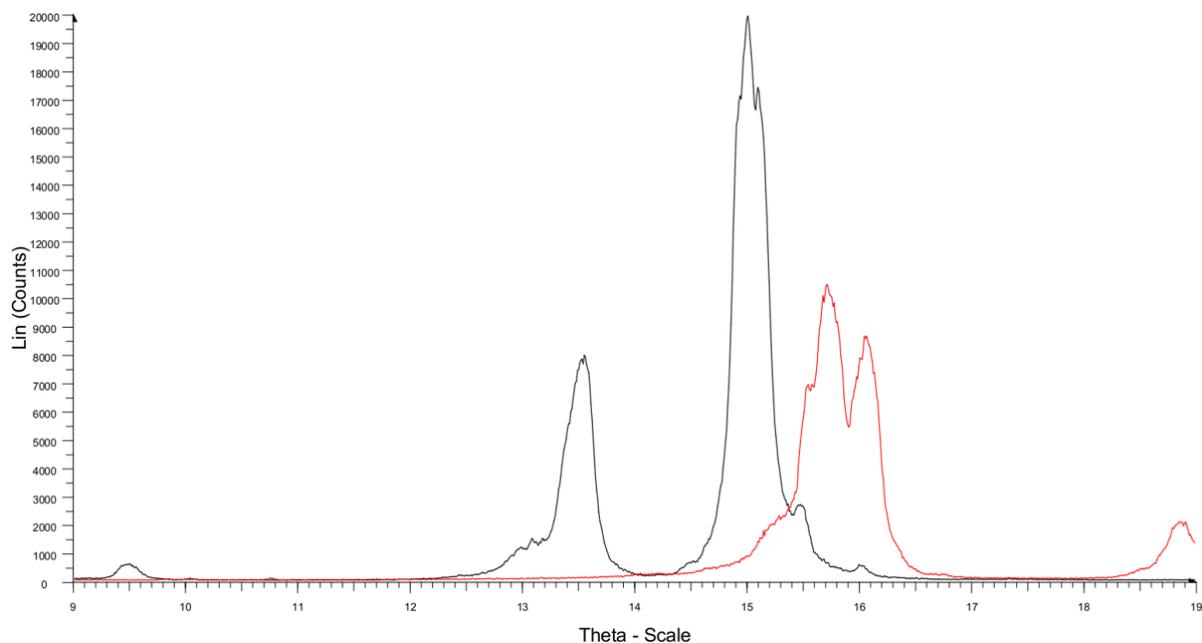


Abb. 14: Rocking-Curve-Röntgenbeugungsanalyse. Der Detektor wird auf die Position des doppelten Braggwinkels ( $2\theta_{\{111\}}$ ) der  $\{111\}$ -Netzebene fixiert und die Probenoberflächennormale um den Winkel  $\theta$  gekippt. Damit werden auch Kristallite mit nicht ganz parallel zur Oberfläche verlaufender  $\{111\}$ -Netzebene detektiert. Für die zweite Messung (rot) ist die Probe um die Oberflächennormale um  $90^\circ$  gedreht.

Für die folgende Analyse der Minoritätsladungsträger-Lebensdauer wurde keine Oberflächenpassivierung durchgeführt. Die untersuchte CSS-Probe lag wie gewachsen vor, d. h. sie wurde bis auf die nasschemische Entfernung von Aluminiumresten nicht weiter behandelt. Zur Referenzmessung wurde ein 250  $\mu\text{m}$ -dicker, nicht passivierter Cz-Siliziumwafer,  $p(\text{Bor})$ -typ und einem spezifischen Widerstand von 0,01-0,02  $\Omega\text{cm}$  gewählt. Dessen Dotierungskonzentration wurde mittels elektrochemischer C/V-Methode (ECV), Ramanspektroskopie und Vierpunkt-Leitfähigkeitsmessung (4P-Messung) zu  $6.0(0.3) \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  bestimmt. Es stellt sich die Frage, in welchem Bereich die Werte zu erwartender Ladungsträgerlebensdauern liegen, wobei zudem die

Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit nicht bekannt ist. Die effektive Minoritätsladungsträger-Lebensdauer  $\tau_{\text{eff}}$  setzt sich aus der Volumen-(Bulk)-Lebensdauer  $\tau_b$  und der Oberflächen-(Surface)-Lebensdauer  $\tau_s$  zusammen:

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} = \frac{1}{\tau_b} + \frac{1}{\tau_s} \quad (2)$$

Bei hoher Dotierungskonzentration spielt im Falle eines hinreichend dicken Silizium-Wafers die Oberflächenrekombination eine eher untergeordnete Rolle [6]. Die entsprechend der Dotierungskonzentration von  $6.0(0.3) \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  berechnete Bulk-Lebensdauer für den Referenzwafer beträgt 517(60) ns. Bei einer Waferdicke von 250  $\mu\text{m}$  reduziert sich die effektive Ladungsträgerlebensdauer bei maximaler Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit ( $10^7 \text{ cm/s}$ ) lediglich auf 493(53) ns [7]. Anders ist es bei dünnen Siliziumlayern. Hier kann die effektive Lebensdauer ohne Passivierung der Oberfläche erheblich abnehmen. Für unser CSS-Material ist, limitiert durch Auger-Rekombination, bei einer Dotierungskonzentration von  $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  eine Bulklebensdauer von 1,20  $\mu\text{s}$  zu erwarten. Bei der relativ geringen Schichtdicke von etwa 13  $\mu\text{m}$  kann sich jedoch unter Annahme beidseitig maximaler Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit von  $10^7 \text{ cm/s}$  die effektive Lebensdauer auf nur 26 ns reduzieren. Die Herausforderung zur Messung des zeitlichen Rekombinationsverlaufes ist die niedrige Strahlungsrekombinationsrate des indirekten Halbleiters, insbesondere bei der hohen Basisdotierung von  $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  hat das berechnete Verhältnis Augerrekombinationsrate/strahlende Rekombinationsrate einen Wert von 57! Bei einer konventionellen Siliziumbasis mit niedrig ausgelegter Dotierung von  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  liegt dieses Verhältnis bei etwa eins.

Bisher gibt es nur wenige Veröffentlichungen zu TCSPC-Lebensdauerermessungen an Silizium [8]. Parola et al. haben für Silizium mit Lebensdauern von 5  $\mu\text{s}$  - 500  $\mu\text{s}$  untersucht und die hervorragende Übereinstimmung von TCSPC mit konventionellen/kommerziellen Methoden wie z. B. QSSPC (quasi-steady-state photo conductance), verifiziert [8]. Der große Vorteil von TCSPC ist die direkte, kalibrierungsfreie Messung ohne Kontaktierung. Für unsere Proben mit metallischer Rückseitenleitung sind zudem Methoden zur Lebensdauerermessung, bei der die Impedanz der Probe Teil eines Schwingkreises ist (QSSCP), nicht geeignet. Abb. 15 zeigt nun den finalen TCSPC-Messaufbau, mit der der zeitliche Rekombinationsverlauf unserer Proben gemessen werden konnte.

Die hier vorgestellten Messungen wurden mit einem Silizium-Detektor und einem InGaAs/InP-Detektor (d. h. mit direkter Bandlücke aber kleinerer Bandlückenenergie) durchgeführt. Die Filtereinstellung wurde für beide Setups so gewählt, dass nur emittierte Rekombinationsphotonen mit Wellenlängen größer als 925 nm detektiert wurden.

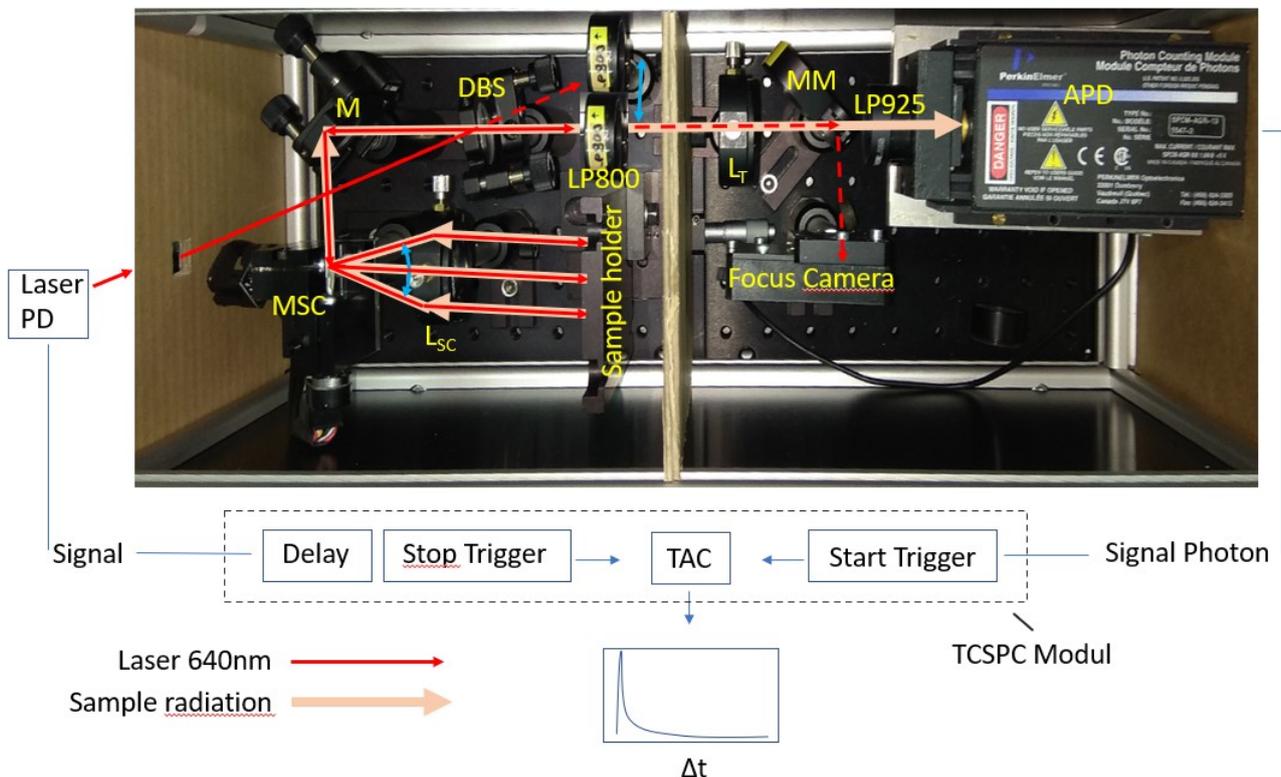


Abb. 15: Setup zur Minoritäten-Lebensdauermessung. Bestimmt wird die Zeitdifferenz  $\Delta t$  zwischen Laserpuls und emittierten Rekombinations-Photonen aus der angeregten Probe. Ein Spiegelscanner (MSC) rastert die Probe ab, und die emittierten Photonen werden zum Photonendetektor (APD) gelenkt. Der Langpassfilter (LP925) direkt vor der APD stellt sicher, dass nur Rekombinationsphotonen mit einer Wellenlänge  $> 925$  nm detektiert werden. Weiterhin bedeuten  $L_T$ : tube lens,  $L_{sc}$ : scanning lens, DBS: dichroid beam splitter, TAC: time analog converter, TCSPC: time correlated single photon counting.

Die Untergrund-Zählrate (darkcounts/s) der Silizium-Avalanche-Photodiode (APD) im TSCSP-Messaufbau gemittelt über eine Messzeit von 500 s betrug 324 darkcounts/s. Elektron-Loch-Paare im kristallinen Silizium wurden mit Laser-Licht einer Wellenlänge von 640 nm generiert mit einer Absorptionslänge in Silizium von  $3,47 \mu\text{m}$  [9]. Die gewählte Repetitionsrate der gepulsten Laserdiode von 1 MHz entspricht einem Pulsabstand von 1000 ns. Fokussiert wurde mit einem 10 $\times$ -Objektiv einer Apertur von  $NA = 0,25$ . Der Durchmesser eines Beugungscheibchens berechnet sich damit gemäß  $D = 1,22 \lambda / NA$  zu  $3,1 \mu\text{m}$ . Der 250  $\mu\text{m}$ -dicke Referenzwafer wurde gereinigt (RCA) und einem mehrere Stunden zurückliegenden HF-Dip (6% gepuffert, 5 s-Eintauchen) unterzogen, d.h. die Oberfläche ist unpassiviert. Per Spotmessung wurde repräsentativ für die Waferfläche über eine Zeitdauer von 3600 s gemessen. Der zeitliche Verlauf der Zählrate der einzeln detektierten Rekombinations-Photonen ist in Abb. 15 zu sehen. Die ursprüngliche Breite der Zeitkanäle betrug 512 ps, wurde aber für diese Darstellung 10-fach gebint, d. h. in insgesamt 196 Kanäle mit einer Kanalbreite von 5,12 ns gemittelt. Der Untergrund von 324 darkcounts/s ergibt bei der gewählten Messzeit von 3600 s verteilt auf die 196 Kanäle einen Level von 5951 darkcounts/Kanal, der von den Zählimpulsen durch Photogeneration abgezogen wurde. Der steile zeitliche Verlauf zu Beginn ist noch geprägt durch die Systemantwort auf den Laserpuls, wie als Antwort auf einen hohen Injektionslevel [10] zu erwarten. Daher lässt sich der zeitliche Verlauf der Rekombinationsrate erst nach etwa 200 ns durch eine exponentielle Abklingfunktion

$$y = y_0 + A_1 e^{-\Delta t/t_1} \quad (3)$$

anpassen. Der Parameter  $t_1$  repräsentiert die Minoritätsladungsträger-Lebensdauer des Siliziumhalbleitermaterials. Der Parameter  $y_0$  wurde bei der Anpassung einmal auf den Wert 0 gesetzt, d. h. es wurde mit einem festen Untergrund von 5972 darkcounts/Kanal (magenta) angepasst. Im zweiten Fall wurde der Untergrund ebenfalls angepasst (blau). Der Unterschied zwischen beiden Auswertungen ist geringfügig, d. h. der gefittete Untergrund liegt nur um 3,4% höher als der vorab bestimmte Wert. Als Ergebnis erhält man eine Lebensdauer im Bereich von 278 ns bis 606 ns, der den theoretischen Wertebereich von 460 - 580 ns für den Referenzwafer einschließt (Abb. 16).

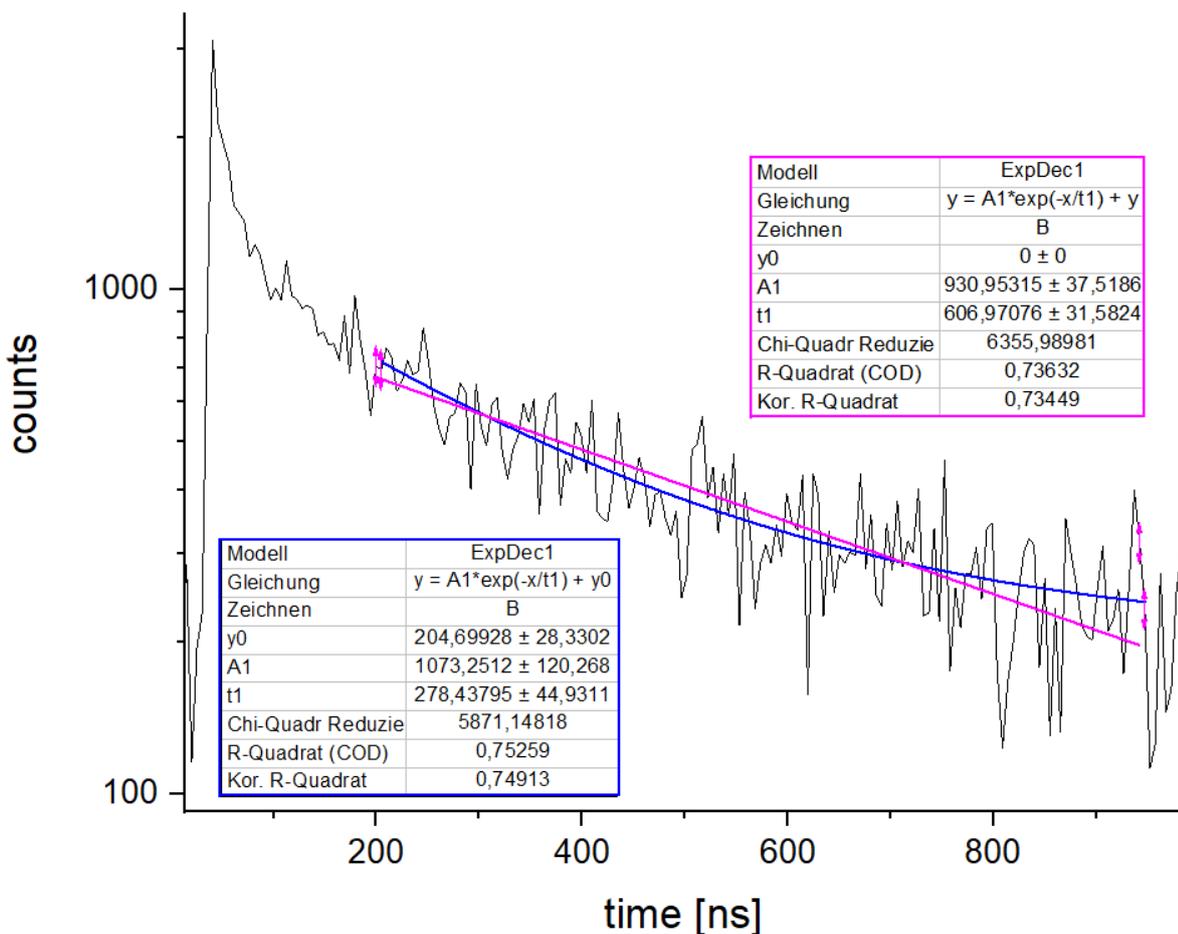


Abb. 16: Zeitlicher Verlauf der Rekombinationssimpulse an einem 250µm dicken Czochralski Si-Referenzwafer p(Bor) mit einer Dotierungskonzentration von  $6.0(0.3) \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Angeregt wurde mit 640 nm Laserlicht einer gepulsten Laserdiode mit 1000 µs Pulsabstand. Es wird eine effektive Lebensdauer entsprechend der theoretischen Erwartung des Silizium-Wafer ermittelt

Die CSS-Probe wurde mit  $139 \times 139$  Pixeln über eine etwa  $1 \text{ cm}^2$  große Fläche gescannt. Die Messzeit pro Pixel betrug 2400 ms. Für den zeitlichen Verlauf der Rekombinationsimpulse in Abb. 17 wurden alle  $139 \times 139$  zeitlichen Verläufe über die gesamte Probenfläche addiert. Auch hier wurde die Kanalbreite  $10 \times$  gebint zu 196 Kanälen und 5,12 ns Kanalbreite. Aus der Dunkel-Zählrate berechnet sich der Untergrund zu 76923 darkcounts /Kanal (in Abb. 16 bereits subtrahiert). Auch für

die Messung der CSS-Probe wurde der Parameter  $y_0$  einmal auf den Wert 0 festgesetzt (magenta) und einmal variabel gelassen (blau). Der gefittete Untergrund liegt hier 5.1% höher als die ‚Leermessung‘. Als Ergebnis erhält man eine Lebensdauer im Bereich von 586 ns bis 3313 ns, die die auch hier die Bulk-Lebensdauer von 1,17  $\mu\text{s}$  entsprechend der theoretischen Erwartung für das CSS-Material einschließt. Hervorzuheben ist, dass Oberflächenrekombination in beiden Proben die effektive Lebensdauer nicht nennenswert reduziert. Dieser Befund deutet darauf hin, dass wie gewachsenes CSS-Material (‚as grown‘) offensichtlich nur wenige Dangling Bonds aufweist.

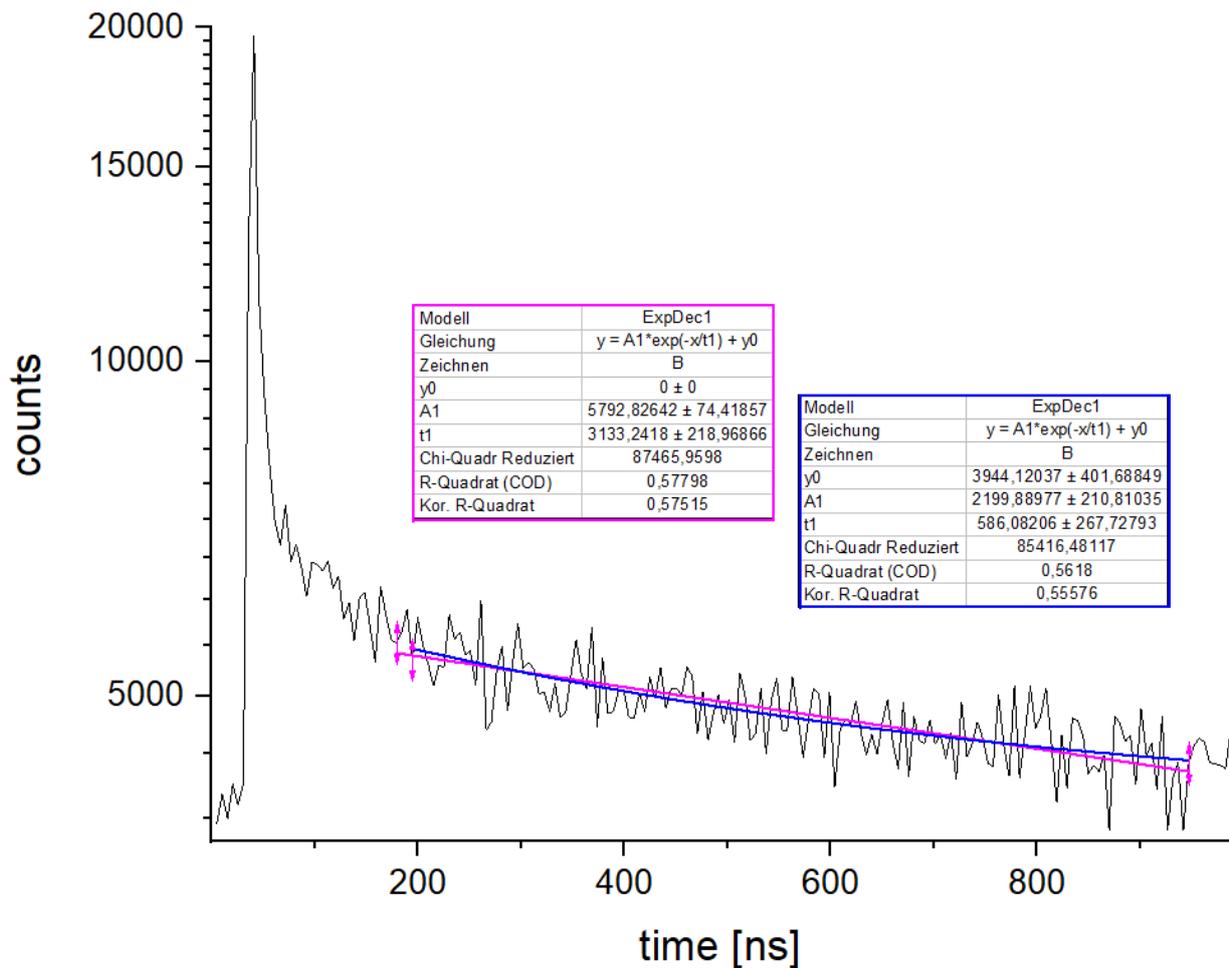


Abb. 17: Lifetime-Scan (mit Silizium-Photodetektor gemessen) von  $139 \times 139$  Einzelmessungen über eine  $1 \text{ cm}^2$  – große CSS-Probe mit etwa  $13 \mu\text{m}$  Layerdicke, die  $1/e$ - Eindringtiefe der  $640 \text{ nm}$ -Anregungs-Laserwellenlänge beträgt  $3,47 \mu\text{m}$ . Es wird eine effektive Lebensdauer ermittelt, die der Volumenlebensdauern eines kommerzielln Siliziumwafer entsprechend einer Dotierungskonzentration von  $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  entspricht. Offensichtlich gibt es an der Ober- und Unterseite der gewachsenen Fläche keine Dangling Bonds.

Mit dem gleichen Setup aber mit einem sehr rauscharmen ( $\sim 20$  darkcounts/s) Infrarot-InGaAs/InP-Detektor (Quantique ID230 IR APD) und Glasfasereinkopplung wurde die Lebensdauer anschließend noch einmal gemessen. Um ein ‚afterpulsing‘ auszuschließen, wurde bei heruntergesetzter Detektorspannung die Totzeit zwischen den Pulsen auf  $25 \mu\text{s}$  eingestellt. In Abb. 18 ist die flächenaufgelöst dargestellte Photolumineszenzintensität der gescannten CSS-Probe zu sehen. Die Pixel innerhalb der Kreislinie, 9191 an der Zahl, wurden für die Lebensdauer-Auswertung zusammengefasst. Jeder Bildpunkt wurde für  $2,2 \text{ s}$  gemessen. Die Repetitionsrate betrug hier

500 kHz, d. h. die Rekombinationsstrahlung konnte bis 2 ms nach der Laseranregung gemessen werden.

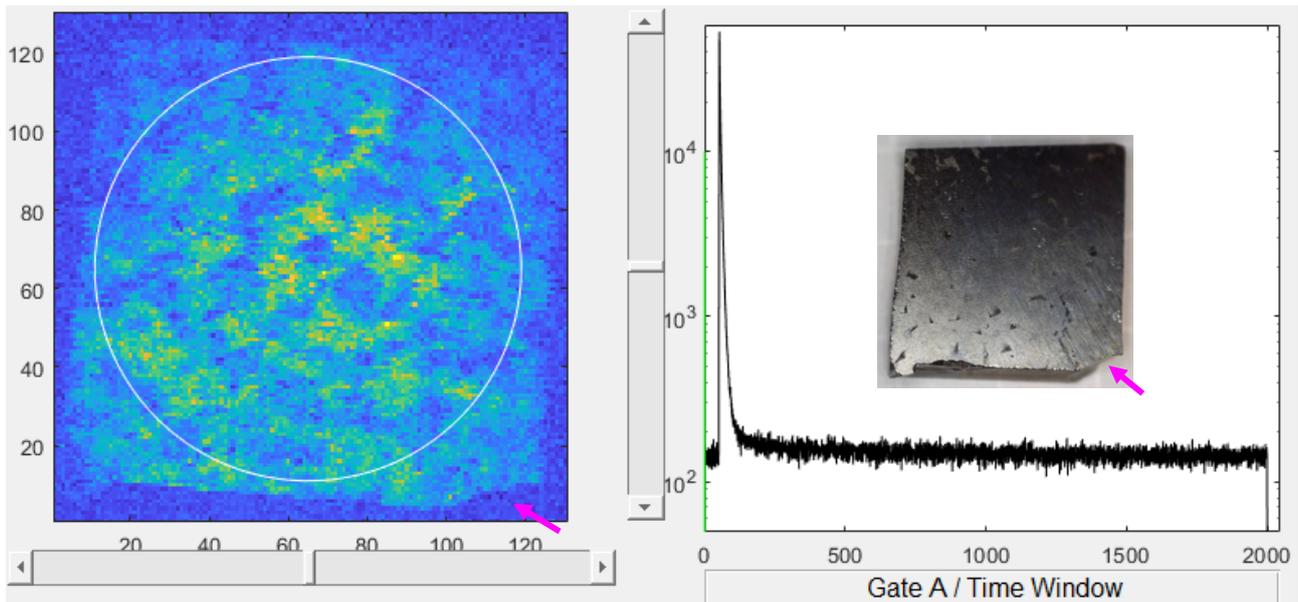


Abb. 18: Flächenaufgelöst dargestellte Photolumineszenzintensität der gescannten CSS-Probe. Die Fläche der Probe ist anhand ihres Umrisses gut erkennbar (z. B., markante Ecke angezeigt durch Magenta-Pfeil). Die Pixel innerhalb der Kreislinie, 9191 an der Zahl, wurde für die Lebensdauer-Auswertung zusammengefasst. Jeder Pixel wurde für 2,2 s gemessen. Die Repetitionsrate ist hier 500 kHz, d. h. die Rekombinationsstrahlung wurde hier nach der Laseranregung über insgesamt 2 ms gemessen.

Abb. 19 zeigt den zeitlichen Verlauf der gezählten Rekombinationsimpulse zusammengefasst über die in Abb. 18, links gezeigte Kreisfläche. Auch hier wurde die Kanalbreite  $10 \times$  gebint zu 5,12 ns. Die intrinsische Dunkelzählrate der APD (20/s) wurde durch Abzug von 103 darkcounts/Kanal berücksichtigt. Der tatsächliche Untergrund liegt aber deutlich höher, schätzungsweise um 30%, was wahrscheinlich auf thermische Effekte zurückzuführen ist. Aus diesem Grunde wird hier der Fit mit  $\gamma_0$ -Untergrund als zusätzlichem Anpassparameter betrachtet. Als Ergebnis erhält man mit  $954 \pm 366$  ns wiederum eine Lebensdauer, die innerhalb ihrer Messunsicherheit der theoretisch erwarteten Bulk-Lebensdauer von 1,17  $\mu$ s entspricht.

Um abzuschätzen welche Wirkungsgrade für CSS-Solarzellen zu erwarten sind, wurden eindimensionale PC1D- Simulationen unter Variation der Minoritätsladungsträgerlebensdauer sowie der Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit (ORG) and Front- und Rückseite vorgenommen. Als Ergebnisse sind die Leerlaufspannung  $U_{oc}$  und die Effizienz der CSS-Solarzelle angegeben. Im oberen Teil der Tabelle 2 wurden gemessene Lebensdauern von 1,17  $\mu$ s und 600 ns bei niedriger ORG angesetzt. Demnach ist eine Effizienz von nahezu 20 % für das vorgestellte CSS-Solarzellenkonzept auch ohne weitere Optimierung wie z.B. Oberflächentexturierung durchaus möglich. Im unteren Teil der Tabelle sind Simulationsergebnisse aufgelistet, unter der Annahme weniger guter Voraussetzungen. So würde eine niedrigere Lebensdauer von 200 ns die Effizienz auf 15,7 % reduzieren, und ebenso ergäben sich nur 15,3 % bei hoher Lebensdauer, wie vorher allerdings mit einem Rückseiten-ORG-Wert von  $10^7$  cm/s, der bei hoher Dichte von Dangling Bonds

zu erwarten wäre. Selbst wenn die Bulklebensdauer nur 10 ns betragen würde, hätte man immer noch 6,9 % Effizienz. Dieser Wert würde sich auch bei hoher ORG an Front- und Rückseite erwartungsgemäß [5] nur wenig weiter verschlechtern (6,3 %). Selbst bei sehr konservativen Annahmen für die Materialqualität, sollten mit CSS-Silizium in jedem Fall funktionsfähige Solarzellen aufgebaut werden können.

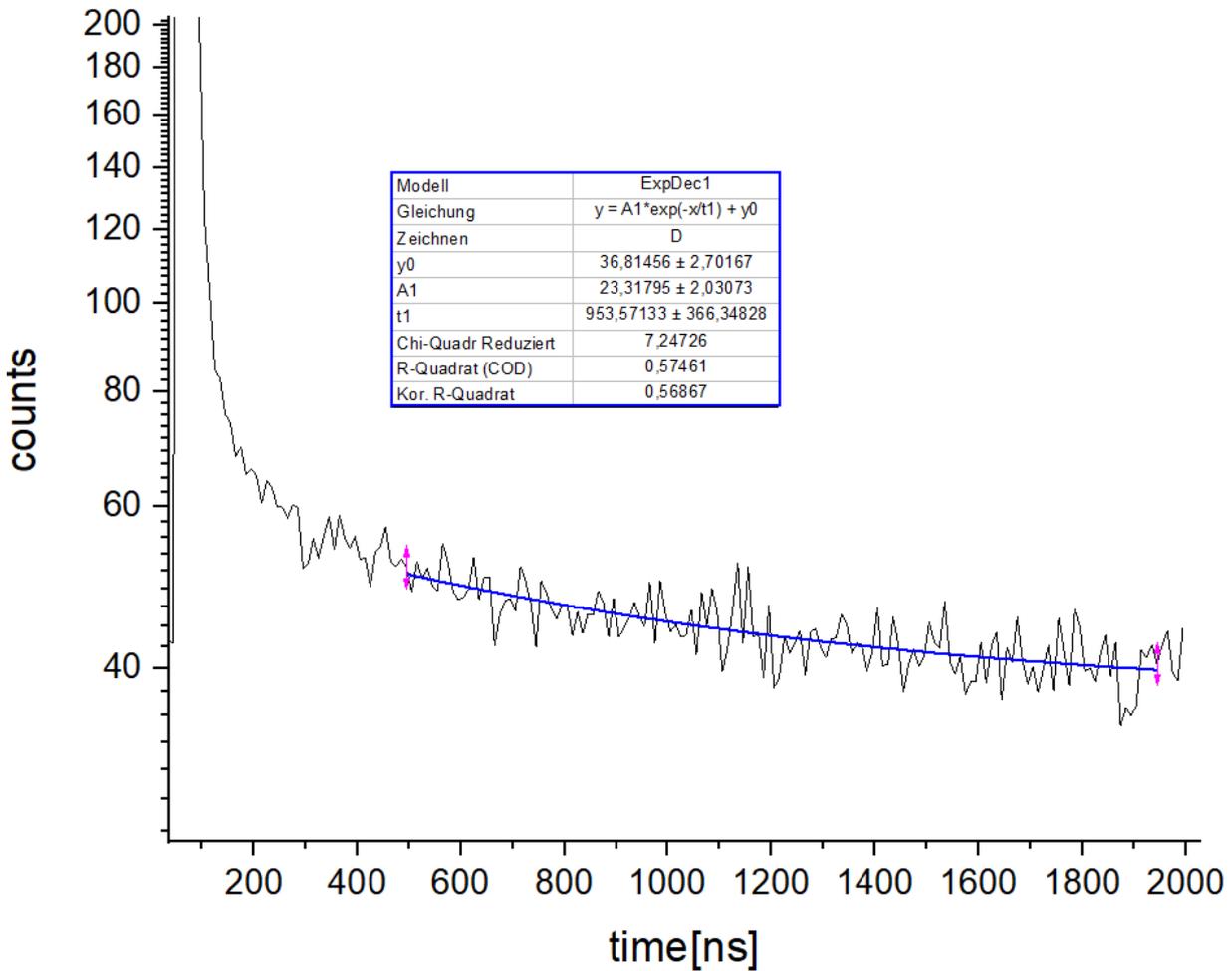


Abb. 19: Lifetime-Scan (mit InGaAs/InP-Infrarotdetektor gemessen) aus 9191 Einzelmessungen über eine ca. 0,8 cm<sup>2</sup>-große Fläche der CSS-Probe. Die die 1/e-Eindringtiefe der 640 nm-Anregungs-Laserwellenlänge beträgt 3,47 μm. Es wird eine effektive Lebensdauer ermittelt, die der Volumenlebensdauers eines kommerziellen Siliziumwafers mit einer Dotierungskonzentration von  $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  entspricht. Dieses Ergebnis verifiziert nochmalig, dass es an der Ober- und Unterseite der gewachsenen Fläche keine offensichtliche Lebensdauereinschränkungen durch Dangling Bonds gibt.

Tabelle 2: PC1D-Simulation ‚PVcell\_simple‘ mit Anpassungen. Basisdicke: 13  $\mu\text{m}$ , Dotierungskonzentration der p-Basis:  $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  und des n-Emitters:  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  (peak). Magenta-umrandet ist die Simulation einer CSS-Solarzelle auf Basis der gemessenen Ladungsträgerlebensdauern bei niedriger ORG. Die unteren Tabelleneinträge zeigen Erwartungswerte unter der Annahme, dass die Materialqualität weniger gut ist.

Bulk-Lebensdauer	ORG, Frontseite	ORG, Rückseite	$U_{oc}$	$I_{sc}$	Wirkungsgrad	
1,17 $\mu\text{s}$	100 cm/s	100 cm/s	0,685 V	34 mA/cm <sup>2</sup>	19,5 %	unter Annahme gemessener Lebensdauern simuliert
1,00 $\mu\text{s}$	100 cm/s	100 cm/s	0,684 V	34 mA/cm <sup>2</sup>	19,3 %	
600 ns	100 cm/s	100 cm/s	0,676 V	34 mA/cm <sup>2</sup>	18,4 %	
200 ns	100 cm/s	100 cm/s	0,651 V	31 mA/cm <sup>2</sup>	15,7 %	unter Worst-Case-Annahmen simuliert
1,17 $\mu\text{s}$	100 cm/s	10 <sup>7</sup> cm/s	0,666 V	28 mA/cm <sup>2</sup>	15,3 %	
1,17 $\mu\text{s}$	10 <sup>7</sup> cm/s	10 <sup>7</sup> cm/s	0,514 V	26 mA/cm <sup>2</sup>	10,8 %	
10 ns	100 cm/s	100 cm/s	0,511 V	19 mA/cm <sup>2</sup>	6,9 %	
10 ns	10 <sup>7</sup> cm/s	10 <sup>7</sup> cm/s	0,481 V	18 mA/cm <sup>2</sup>	6,2 %	

### 3.3 Umdotierung der CSS-Oberfläche

Für die im Folgenden vorgestellten Ergebnisse zur Umdotierung mittels SOD-Laserannealing bzw. Ionenimplantation ist die Geometrie der Diode, besser gesagt die Diodenquerschnittsfläche, nicht offensichtlich. Daher werden die gemessenen Kontaktwiderstände und Ihre Abhängigkeit von der Probengeometrie am Ende gemeinsam betrachtet. Laserprozesse zur Umdotierung wurden am Institut für Photovoltaik der Universität Stuttgart (Dr. Jürgen Köhler) durchgeführt. Bei der *n*-Dotierung durch Laserbestrahlung werden Phosphoratome aus einer aufgeschleuderten Silicaschicht in oberflächennah ( $< 500 \text{ nm}$ ) aufgeschmolzenes Silizium (Schmelztemperatur  $T_s = 1410^\circ\text{C}$ ) eingebracht [11]. Beim Abkühlen kristallisiert das Silizium mit substitutionell eingebauten Phosphoratomen wieder epitaktisch auf einer fest verbliebenen, hochkristallinen Silizium-Unterschicht. Für diese „Laserdotierung“ wurde eine etwa  $3 \text{ cm}^2$ - große Probe noch ohne optimierte Rückseitenleitung verwendet, die daher noch einen hohen Leitungswiderstand hat. Das CSS-Silizium wurde wie folgt vorbereitet, Abb. 20: Bis auf einen kleinen durch Photolack geschützten Bereich wurden Aluminiumrückstände auf der Oberfläche nasschemisch entfernt

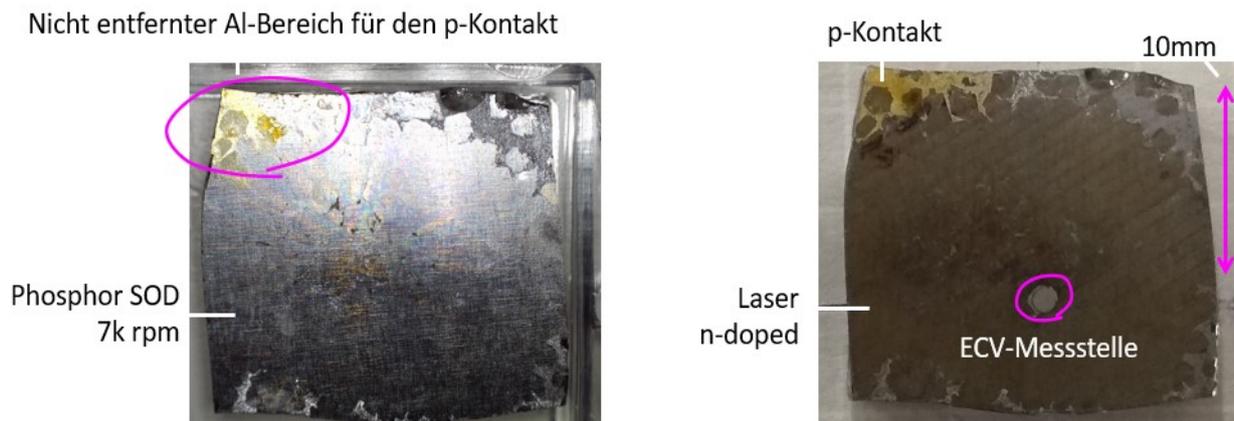


Abb. 20 Links: vorbereitete Probe für die Laserdotierung. Aluminiumrückstände wurden bis auf einen kleinen Bereich (an der linken oberen Ecke, eingekreist markiert) entfernt und soll als *p*-Kontaktierung zur leitenden Rückseite der CSS-Probe dienen. Anschließend wurde Phosphoremulsion auf die gereinigte Siliziumoberfläche aufgeschleudert und ausgeheizt. Rechts: Die Laserdotierung erfolgte zeilenförmig (erkennbar als hell-dunkle von links unten nach rechts oben verlaufende Streifen) mit einer Pulsenergiedichte von  $2,2 \text{ J/cm}^2$ . Mittels ECV wurde dann an der kreisförmig markierten Stelle das erzeugte Dotierungsprofil gemessen.

(TechniEtch Al80, MicroChemicals GmbH). Der wenige nm-dicke Phosphorlayer wurde in Form einer Phosphoremulsion bei 7000 U/min aufgeschleudert und hinterher 10 min bei  $125^\circ\text{C}$  ausgeheizt, um das Lösungsmittel zu entfernen. Vor dem Aufschleudern der Phosphoremulsion wurde ein 5 s-Eintauchen in gepufferte (6 %) HF-Lösung durchgeführt, um die Oxidschicht auf dem Silizium zu entfernen. Abb. 21, rechts zeigt die Probe nach der Laserdotierung.

Mit einem ECV-Profilier (Fa. WEP, Typ CVP21) wurde durch elektrochemische Kapazitäts-Spannungsmessungen das *np*-Dotierungsprofil der laserdotierten CSS-Probe ermittelt. Abb. 21 zeigt das gemessene Dotierprofil im Bereich des *np*-Übergangs. Die Lichtmikroskopaufnahme der ECV-Messstelle ist im Bild eingefügt zu sehen. Aus dem Durchmesser wurde die kapazitive Kontakt-

und elektrochemische Ätzfläche genau bestimmt. Man erkennt auch die hier vertikal verlaufenden Linien des zeilenweisen Aufschmelzens durch die Laserbestrahlung. Die Messung zeigt an der Oberfläche eine maximale Dotierungskonzentration von  $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  von Phosphor, der elektronisch aktiv ins Silizium-Wirtsgitter eingebaut werden konnte. Die angezeigte Löcherkonzentration ab einer Tiefe von etwa  $0,2 \mu\text{m}$  von  $3,5 - 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  schließt den typischen Wert der Dotierungskonzentration von CSS-Silizium ( $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) gut ein.

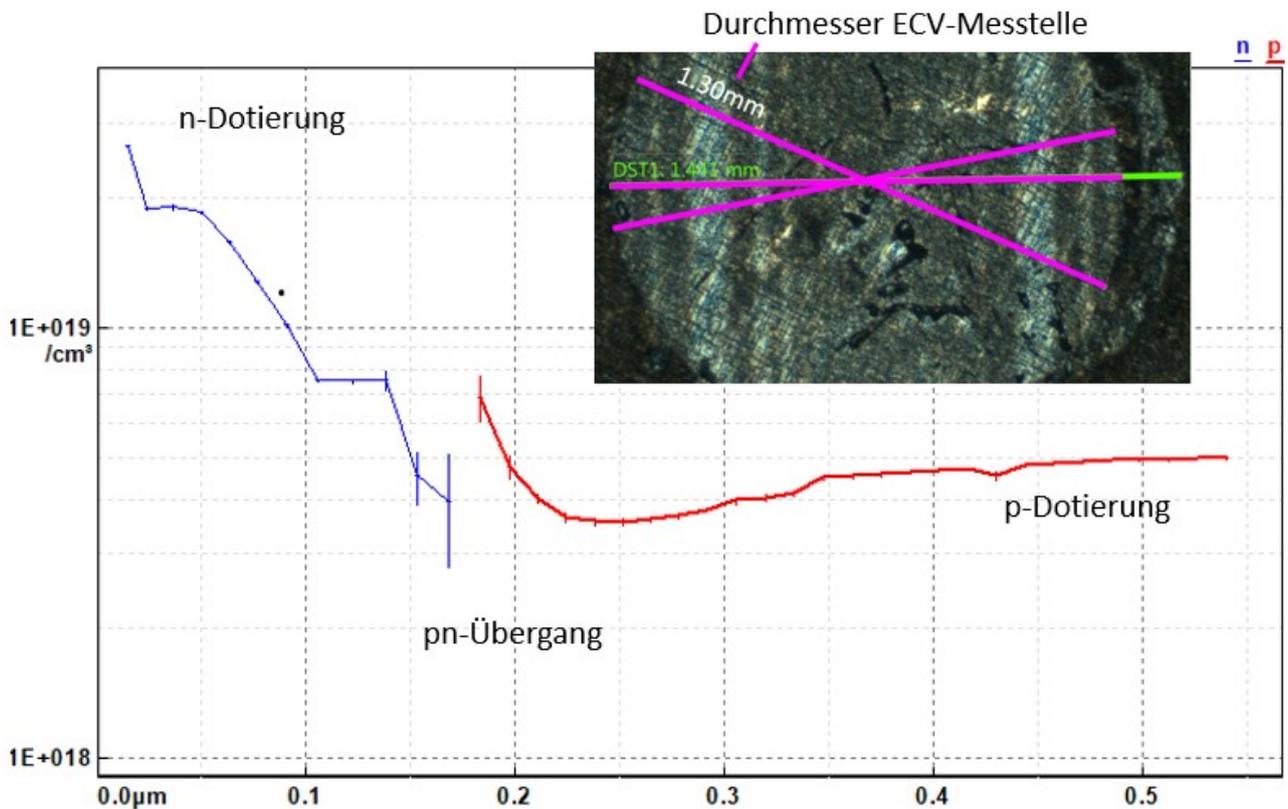


Abb. 21: Mit einem ECV-Profilier (Fa. WEP, Typ CVP21) durch Kapazitäts-Spannungsmessungen ermitteltes np-Dotierungsprofil durch Laserdotierung. Die Elektronen-Überschusskonzentration (blau) zeigt eine elektronisch aktiv ins Silizium-Wirtsgitter eingebaute Phosphor-Dotierungskonzentration bis zu  $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Die angezeigte Löcherkonzentration (rot) ab einer Tiefe von etwa  $0,2 \mu\text{m}$  von  $3,5 - 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  schließt die typische Dotierungskonzentration von CSS-Silizium ( $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) gut ein. Das eingefügte Bild zeigt die Mikroskopaufnahme der ECV-Messstelle mit deren Hilfe die Elektrolyt-Halbleiterkontaktfläche nachträglich bestimmt wurde.

An einem Spitzenmessplatz wurden Dunkel-Kennlinien der laserdotierten CSS-Probe aufgenommen (Abb. 22). Die beiden Messspitzen kontaktieren über den Bereich mit an der Oberseite verbliebenem Al die Rückseitenleitung (p-Seite), und die n-dotierte CSS-Oberseite (GND). Der gemessene Strom bezieht sich auf die Querschnittsfläche der Diode bzw. auf die effektive Bauelementfläche unserer Probe von etwa  $3 \text{ cm}^2$ . Die Auftragung differentieller Widerstand in Abhängigkeit der reziproken Stromstärke in Abb. 22 links ergibt sich aus der ersten Ableitung der Diodenkennlinie  $I(U)$  nach  $U$  und dient der Ermittlung des seriellen Widerstandes als y-Achsenabschnitt eines linearen Least-Squares-Fit [12], der hier zu  $R_s = 28,5 \pm 0,5 \Omega$  bestimmt wird. Ein ebenfalls unerwünschter Paralleleitwert von etwa  $0,54 \text{ mS}$  ist durch die Steigung der  $I(U)$ -Kennlinie am Nullpunkt ersichtlich. Vieles deutet darauf hin, dass Kurzschlüsse zwischen n- und p-Kontakt, z. B. durch eine inhomogene n-Dotierung mit freiliegend verbleibenden Bereichen der p-Basis auftreten,

möglicherweise hervorgerufen durch eine ungleichmäßige Phosphorbelegung und damit verbundene Laserdotierung. Für eine weiterführende Betrachtung der Dunkelkennlinie bezüglich des Idealitätsfaktors der Diode ist allerdings ein deutlich höherer Parallelwiderstand Grundvoraussetzung.

Um im Weiteren Kurzschlüsse auszuschließen, wurden daher die Proben vor der Phosphorbelegung

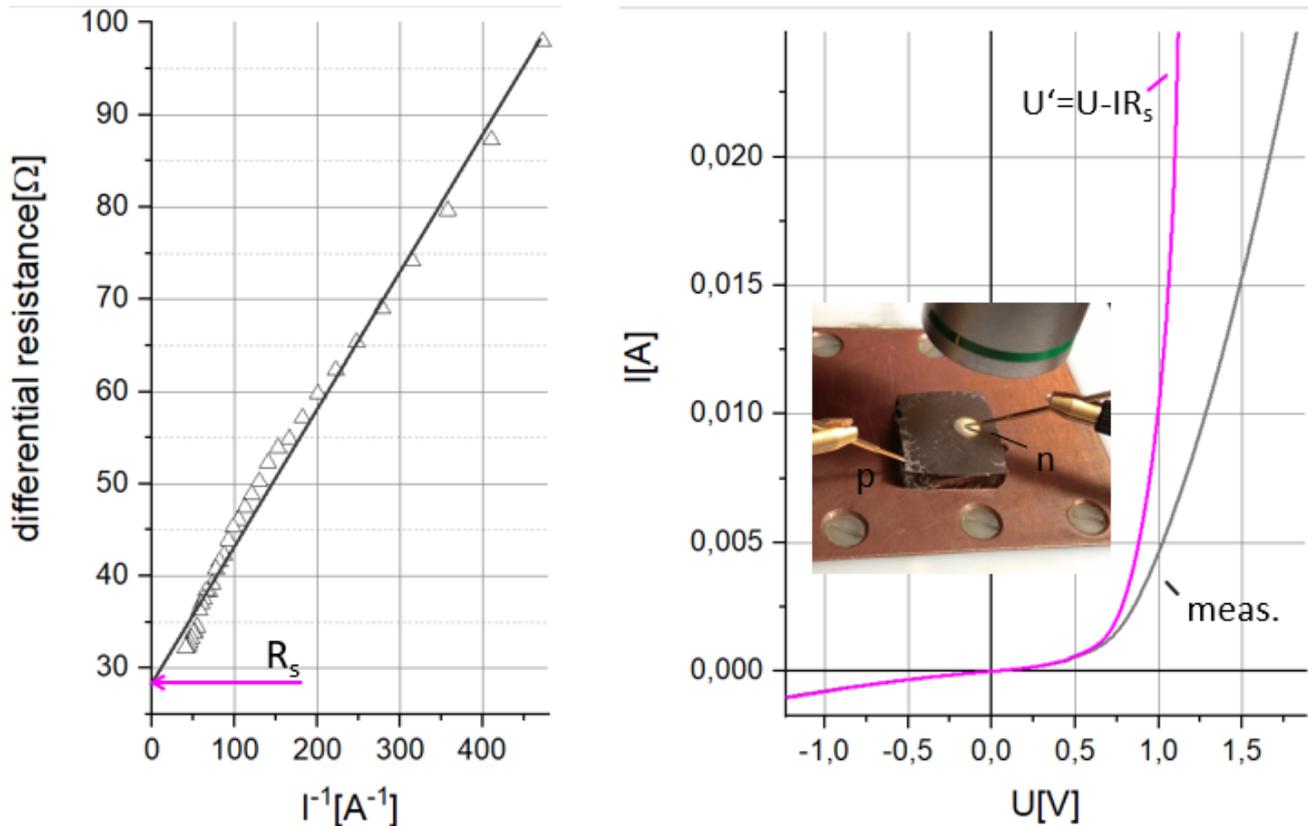


Abb. 22: Aufnahme von Kennlinien an der laserdotierten CSS-Probe. Die beiden Messspitzen kontaktieren über den an der Oberseite belassenen, mit Al durchsetzten Bereich die Rückseitenleitung (p-Seite) bzw. die n-dotierte CSS-Oberseite (GND). Rechts: Die durchgezogene grau dargestellte Kennlinie wurde gemessen und hieraus durch numerische Ableitung der differentielle Widerstand (schwarze Dreiecke) in Abhängigkeit von der reziproken Stromstärke bestimmt, siehe Abb., links. Die sich ergebende lineare Abhängigkeit geht nicht wie für eine ideale Diode zu erwarten durch den Nullpunkt, sondern zeigt einen wirkenden seriellen Widerstand an. Ein Least-Squares-Fit (durchgezogene Gerade in magenta) ergibt (als y-Achsenabschnitt) den Wert  $R_s = 28,5 \pm 0,5 \Omega$ . Die um den Beitrag des seriellen Widerstands bereinigte  $I(U)$ -Charakteristik ist die durchgezogene magenta-farbene Kennlinie in der Abb., rechts.

durch einen planartechnologischen Prozess vorbehandelt. Die CSS-Silizium-Oberfläche wurde dazu zunächst ganzflächig mit einem 30 nm-dicken  $Al_2O_3$ -Layer passiviert. Hierfür wurde das höchst effektive reaktive Verfahren der ‚Atomic Layer deposition‘ angewendet, das sicherstellt, dass die  $Al_2O_3$ -Passivierung lückenlos und konform die gesamte Oberfläche passiviert und somit elektrisch isoliert. Der  $Al_2O_3$ -Layer wird dann ganzflächig mit Fotolack abgedeckt, womit die Lücken zwischen den Kristalliten vollständig aufgefüllt werden. Anschließend wird in einem  $O_2$ -Plasma der Fotolack ganzflächig soweit zurückgeätzt, dass die Oberflächen-Bereiche der Siliziumkristallite wieder freiliegen, die anschließend durch 45 s-Ätzung in gepufferter HF (6 %), von der  $Al_2O_3$ -Passivierschicht befreit werden. Dagegen verbleibt die Passivierung auf den Seitenwänden der Kristallite sowie in den Zwischenräumen. Nun wird die PhosphoremulSION für die n-Dotierung

aufgeschleudert. Die Prozessschritte im Anschluss an die Passivierung mittels  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ALD hier zusammengefasst:

0. Tempern: 20 min bei  $350^\circ\text{C}$  im Sinterofen,
1. Fotolack (AZ5214E): aufschleudern: mit 5000 U/min für 50 s bei  $110^\circ\text{C}$ ; belichten: 3 s; entwickeln: 15 s,
2.  $\text{O}_2$ -Plasma: Prozesszeit: insgesamt 7 min; ICP-Leistung: 500 W; HF-Leistung: 20 W,
3. HF ätzen um Oxide zu entfernen: 45 s HF (6%, gepuffert),
4. Fotolack entfernen: 5 min  $\text{O}_2$ -Plasma,
5. Phosphoremulsion: aufschleudern: 7000U/min; ausheizen: 10 min bei  $125^\circ\text{C}$ .

Ergebnisse von Dunkel-Kennlinienmessungen nach der Laserdotierung auf planartechnologisch präpariertem CSS-Silizium sind in Abb. 23 zu sehen.

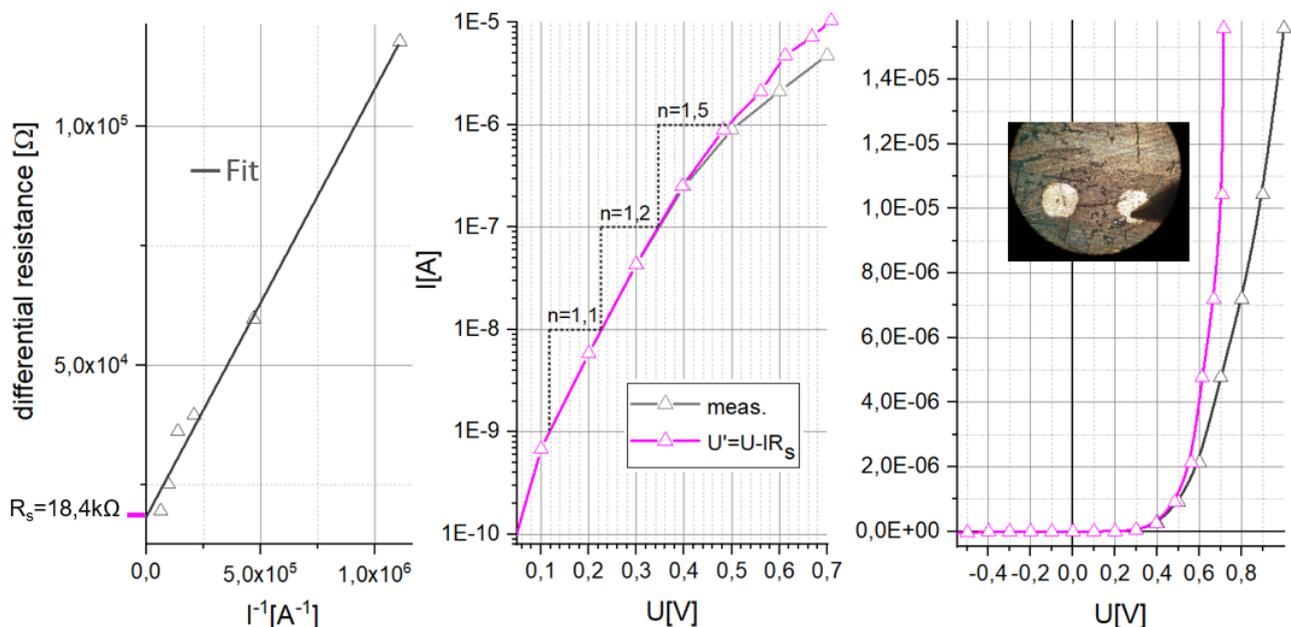


Abb. 23: Die  $I(U)$ -Dunkel-Kennlinie einer mit Planartechnologie vorbehandelten, laserdotierten CSS-Probe. Mögliche freiliegende  $p$ -Bereiche sind durch eine elektrisch isolierende Oxidschicht (ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) geschützt, um Parallelschlüsse zu vermeiden. Damit können nun Idealitätsfaktoren bestimmt werden. Es zeigt sich, dass unsere Diode dem Idealfall  $n = 1$  nahe kommt. Erst bei  $n=2$  sind Rekombinationsströme dominant. Links: Ein serieller Widerstand von  $R_s = 18,4 \text{ k}\Omega$  wurde durch die oben schon beschriebene, etablierte Fit-Methode<sup>1</sup> bestimmt und der entsprechende Ohmsche Spannungsabfall von der gemessenen  $I(U)$ -Kennlinie abgezogen (durchgezogen magenta). Der Inset zeigt 2 aufgedampfte kreisförmige Goldkontakte zum  $n$ -Bereich. In der Mitte ist die Kennlinie im Durchlassbereich halblogarithmisch aufgetragen. Man erkennt im Bereich von  $0,12 \text{ V} < U < 0,5 \text{ V}$  einen von 1,1 zu 1,5 ansteigenden Idealitätsfaktor.

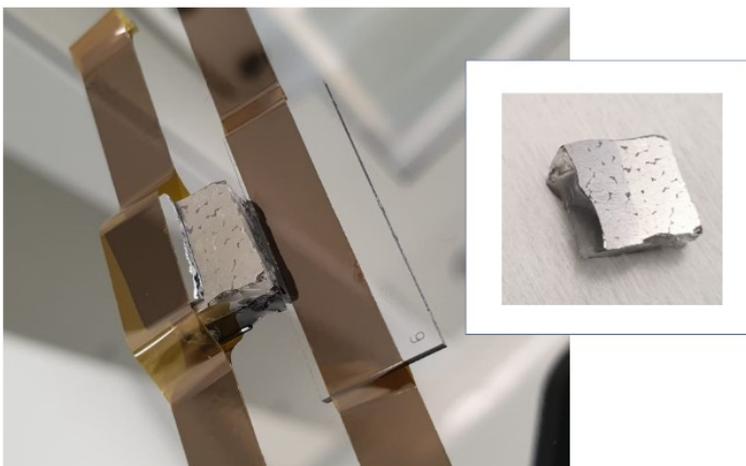
Es wurde eine rechteckige Fläche von  $13 \text{ mm} \times 14 \text{ mm}$  dotiert. Zur Kontaktierung des  $n$ -Bereichs wurden Chrom-Goldkontaktpunkte ( $\varnothing = 0,5 \text{ mm}$ ) aufgedampft, als  $p$ -Kontakt dient wieder der prozessinhärent gegebene Al-Kontakt. Die  $I(U)$ -Dunkel-Kennlinie zeigt dieses Mal einen hohen Parallelwiderstand (Nebenschlüsse werden offensichtlich drastisch verringert), sichtbar durch den flachen Verlauf um den Nullpunkt, so dass sich aus der logarithmischen Darstellung der  $I(U)$ -Charakteristik der Idealitätsfaktor  $n$  gut ablesen lässt. Der Parameter  $n$  ist ein zusätzlich eingefügter

Parameter in der Gleichung zur praktischen Beschreibung von Diodenkennlinien, die für Spannungen ab 50 – 100 mV dem Zusammenhang  $\ln(I) \sim 1/n$  folgt [13]. Für eine ideale Diode nimmt  $n$  den Wert 1 an, Rekombinationsströme dominieren bei  $n \geq 2$ . In unserem Fall finden wir im Bereich von  $0,12 \text{ V} < U < 0,5 \text{ V}$  einen von 1,1 bis 1,5 ansteigenden Idealitätsfaktor.

Der sehr hohe Serienwiderstand  $R_s = 18,4 \text{ k}\Omega$  lässt sich auf mehrere Ursachen zurückführen: Zum einen spiegelt er möglicherweise eine gegenüber der Gesamtgrundfläche der CSS-Probe geringere, über den Goldkontaktpunkt verbundene Fläche  $n$ -dotierter Siliziuminseln  $A_{\text{aff}}$  (affected area) wider. Andererseits ist nicht auszuschließen, dass die ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Passivierung nicht vollständig von der Oberseite des  $n$ -Emitters entfernt worden ist. Ein zwischen Metallisierung und Halbleiter verbliebener Rest erzeugt möglicherweise eine elektrische Barriere, die zu einem sehr hohen Emitter-Kontaktwiderstand führt.

Bei der  $n$ -Dotierung durch Implantation werden ionisierte Phosphoratome beschleunigt und dringen je nach angelegter Beschleunigungsspannung mehr oder weniger tief in das Silizium ein. Damit die implantierten Phosphoratome elektronisch aktive Wirtsgitterplätze im Siliziumkristall einnehmen können, erfolgt im Anschluss ein Temper-Prozess. Die Ionenimplantation wurde am ‚Institut für Materialien und Bauelemente der Elektronik‘ der Leibniz-Universität Hannover vorgenommen (Dr. Jan Krügener). Bei der gewählten Beschleunigungsspannung von 60 kV und einer Flussdichte von  $5 \times 10^{15}$  Ionen/cm<sup>2</sup> sollte das Dotierungsmaximum von etwa  $1 \times 10^{20}$  cm<sup>-3</sup> in einer Tiefe von ca. 85 nm liegen [14][15].

Der anschließende Temperprozess aktiviert den Dotierstoff sorgt aber gleichzeitig durch Diffusion



*Abb. 24: Für die Ionenimplantation mit Phosphor vorbereitete, etwa zur Hälfte abgedeckte CSS-Probe (ca. 1 cm<sup>2</sup>) im Implanter. Inset rechts: dieselbe Probe nach dem Dotierungsprozess. Man erkennt die Farbveränderung der Oberfläche aufgrund der Implantation. Der dunkle Bereich wurde nicht implantiert. Nach der Ausheilung verschwindet der Farbunterschied wieder.*

für eine Verschmierung des Tiefenprofils. Abb. 24, links zeigt eine etwa 1 cm<sup>2</sup>- große CSS-Probe, eingebaut in den Implanter. Rechts ist die Probe unmittelbar nach dem Implantationsprozess zu sehen. Man erkennt eine Aufhellung der Oberfläche aufgrund des Strahlenschadens durch die Implantation, d. h. der dunkle Bereich wurde nicht implantiert und nach der Ausheilung des Strahlenschadens verschwindet der Farbunterschied. Für reines Wafermaterial wird standardmäßig ein schneller Aufheizprozess auf eine Temperatur von 950°C (‘rapid thermal annealing’, RTA) angewendet. Um der begrenzten Temperaturbeständigkeit des Glassubstrats Rechnung zu tragen, wurde die implantierte CSS-Probe unter Stickstoffatmosphäre für 30 min in einem Muffelofen bei

lediglich 610°C getempert. Das Ergebnis der ECV-Messung ist in Abb. 25 zu sehen. Ein Temperprozess bei 610°C reicht offensichtlich aus, um genügend Phosphoratome für ein schönes Dotierprofil zu aktivieren.

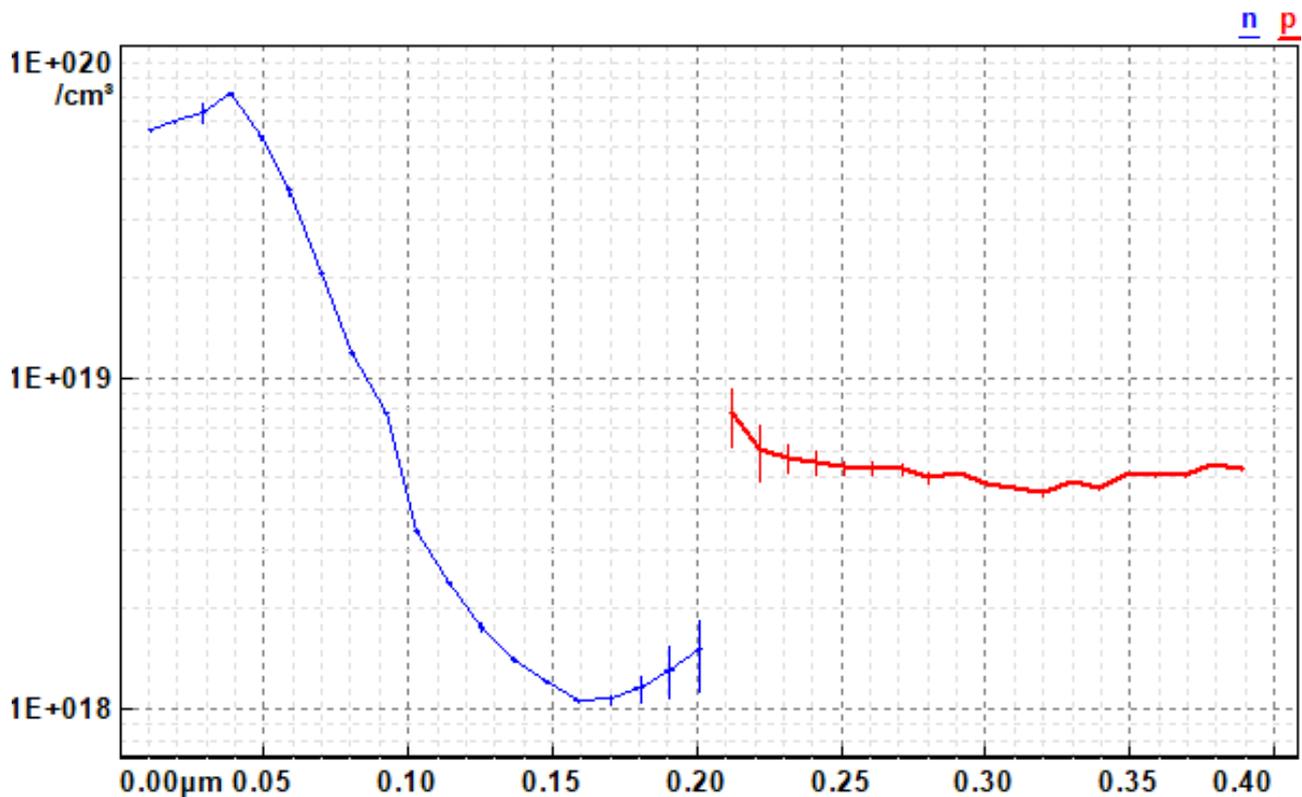


Abb. 25: Mit einem ECV-Profilier (Fa. WEP, Typ CVP21) durch Kapazitäts-Spannungsmessungen ermitteltes np-Dotierungsprofil in CSS-Silizium durch Implantation von Phosphoratomen und anschließende Temperung zur elektronischen Aktivierung. Hier wurde aufgrund der begrenzten Temperaturbelastbarkeit des Glassubstrats eine zeitlich ausgedehnte Temperung bei geringer Temperatur vorgenommen (610°C, 30 min). Der Durchmesser der Ätzfläche beträgt  $1,1 \pm 0,05$  mm. Die Elektronen-Überschusskonzentration (blau) zeigt eine elektronisch aktiv ins Silizium-Wirtsgitter eingebaute Phosphor-Dotierungskonzentration bis zu  $7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  bei 40 nm. Dies entspricht in guter Näherungen den Werten nach konventionellem Rapid Thermal Annealing (RTA, 90s, 950°C), wo das Konzentrationsmaximum bei etwa  $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  in einer Tiefe von ca. 85 nm liegt.

Da für diese Probe kein nicht prozessierter Al-Rest zur Verfügung stand, wurde für die folgende Kennlinienmessung der p-Kontakt mit der Prüfspitze abgenommen und zwar in einem 130 nm-tiefen, frisch geätzten ECV-Messkrater der nicht implantierten Oberfläche des CSS-Siliziums. Für den n-Spitzenkontakt wurde direkt neben der ECV-Messstelle ein weiterer, im Bereich der implantierten Fläche nur 50 nm-tief geätzter ECV-Krater genutzt, um sicher im Bereich hoher Umdotierungskonzentration zu kontaktieren. Das Ergebnis der Kennlinienmessung ist in Abbildung 26 zu sehen.

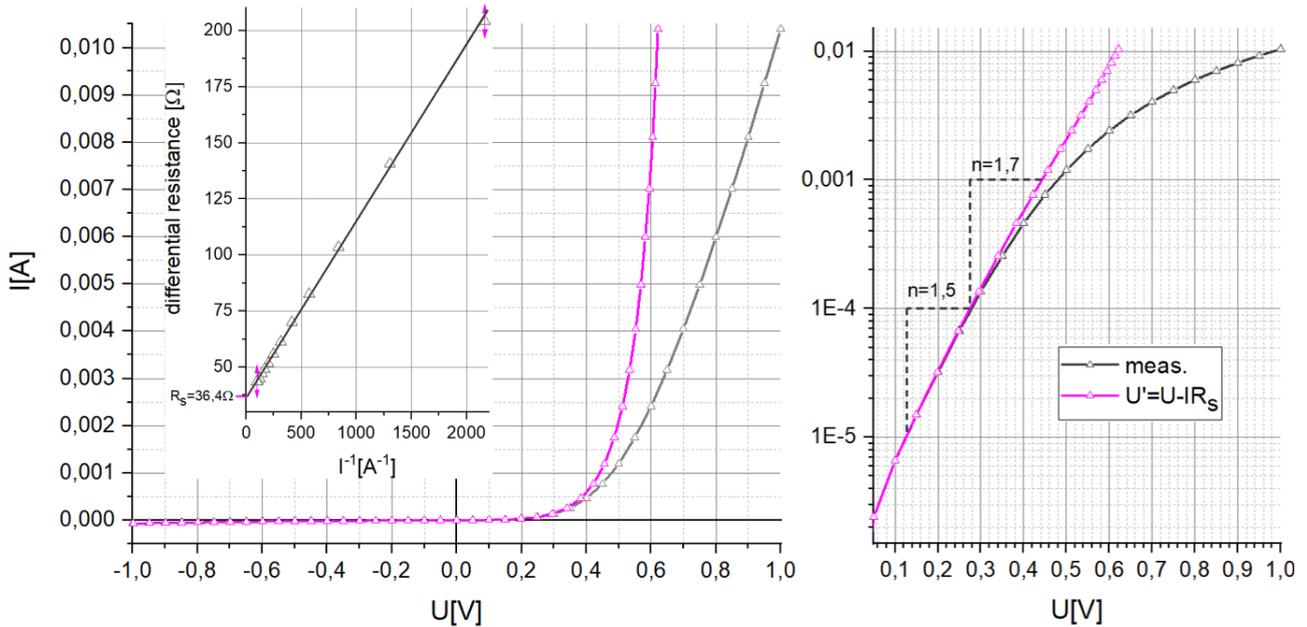


Abb. 26 Die  $I(U)$ -Dunkel-Kennlinie einer durch Ionenimplantation mit Phosphor und anschließendes Lasertempern zur elektronischen Aktivierung n-dotierten CSS-Probe. Obwohl die CSS-Oberfläche nach einer Reinigung (Al, Oxid) nicht weiter passiviert wurde, kommt die Diode dem Idealfall  $n = 1$  sehr nahe. Erst bei  $n = 2$  sind Rekombinationsströme dominant. Links: Ein serieller Widerstand von  $36,4 \Omega$  wurde durch die oben schon beschriebene etablierte Fit-Methode bestimmt und der entsprechende Ohmsche Spannungsabfall von der gemessenen  $I(U)$ -Kennlinie abgezogen (durchgezogen magenta). Rechts ist die Kennlinie im Durchlassbereich halblogarithmisch aufgetragen. Man erkennt im Bereich von  $0,12 \text{ V} < U < 0,5 \text{ V}$  einen von 1,1 zu 1,7 ansteigenden Idealitätsfaktor.

Eine optimierte Probe mit sehr guter Rückseitenleitung, d. h. einem Widerstandsbereich aus 4P-Messungen von  $0,2 - 0,4 \Omega$  wurde ebenfalls ionenimplantiert und anschließend durch Laserbestrahlung getempert (Laserannealing). Abb. 27 zeigt wiederum die eingebaute Probe im

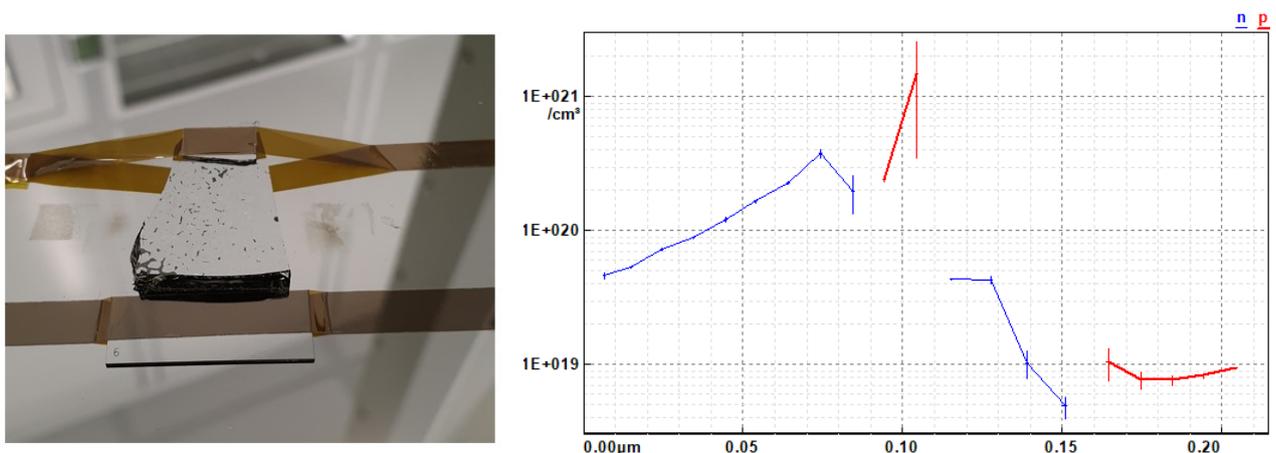
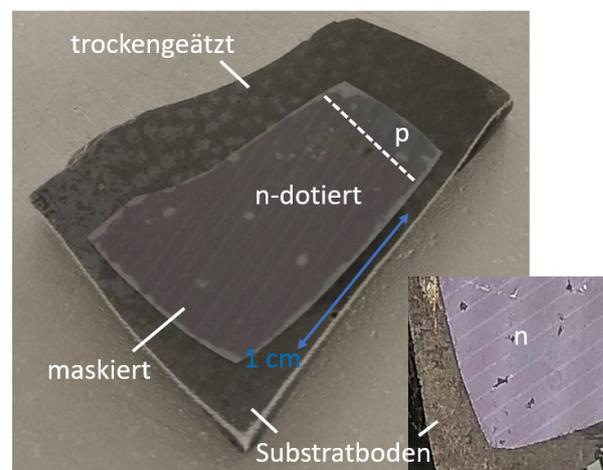


Abb. 27 links: Vorbereitete CSS-Probe für die Ionenimplantation mit Phosphor. Zur elektronischen Aktivierung wurde die Oberfläche anschließend mit Laserstrahlung getempert. Rechts: Mit einem ECV-Profilier (Fa. WEP, Typ CVP21) durch Kapazitäts-Spannungsmessungen ermitteltes np-Dotierungsprofil. Die hohe Elektronen-Überschusskonzentration (blau) zeigt Werte bis zu  $4 \times 10^{20} cm^{-3}$  von Phosphor, der elektronisch aktiv ins Silizium-Wirtsgitter eingebaut werden konnte. Die angezeigte Löcherkonzentration (rot) ab einer Tiefe von  $0,165 \mu m$  von  $7 - 10 \times 10^{18} cm^{-3}$  ist messtechnisch bedingt leicht gegenüber dem Erwartungswert erhöht. Ebenfalls als Messartefakt des ECV-Profilers sind die beiden Messpunkte bei  $0,1 \mu m$  einzuordnen.

Implanter. Die CSS-Probe wurde wie oben mit  $60 \text{ kV}$  und einer Flusssdichte von  $5 \times 10^{15} \text{ P}^+/\text{cm}^2$  implantiert. Für die elektronische Aktivierung zeigt sich der Aktivierungsprozess mit Laserannealing als höchst effektiv. Abb. 27, rechts zeigt wieder hohe Dotierungskonzentrationen im  $n$ -Emitter von bis zu  $4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  in  $85 \text{ nm}$  Tiefe, so wie es für ein kurzfristiges Tempern wie z. B. auch mit der RTA-Methode erwartet wird. Der  $np$ -Übergang liegt bei einer Tiefe von  $0,15 \text{ }\mu\text{m}$  unter der Oberfläche.

Die Randbereiche dieser Probe wurde dem im Kapitel Rückseitenleitung beschriebenen Trockenätzprozess unterzogen, um die Kontaktfläche zur  $p$ -Seite freizulegen. Hierfür wurde ein mittlerer Bereich mit Display-Folie maskiert und die freibleibende Umrandung bis zum Substratboden heruntergeätzt, Abb 28. 4P-Messungen ergeben spezifische Widerstände von  $\rho_{p\text{-Si}} \sim 220 \text{ }\Omega\mu\text{m}$  für den  $p$ -Bereich (aus dem gemessenen Widerstand  $19 \pm 5 \text{ }\Omega$  bei einer Dicke von  $h_{p\text{-Si}} = 11,5 \text{ }\mu\text{m}$ ) und  $\rho_{n\text{-Si}} \sim 2 \text{ }\Omega\mu\text{m}$  für den  $n$ -Bereich (aus  $13 \pm 3 \text{ }\Omega$  bei einer Dicke von  $h_{n\text{-Si}} = 0,15 \text{ }\mu\text{m}$ ). Der Wert für den  $p$ -Bereich entspricht dem spezifischen Widerstand, den wir für einen Silizium-Layer einer  $p$ -Dotierungskonzentration von  $\sim 4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  erwarten und liegt auch im Bereich, der für den Referenzwafer angegeben ist. Der in diesem Fall gemessene, im Vergleich mit den vorherigen Proben etwas höhere Widerstand der  $p$ -Schicht ist auf die durch das polishing mit Diamantpaste  $1 - 2 \text{ }\mu\text{m}$  verringerte Stärke des Siliziums zurückzuführen. Der Bereich des hochdotierten  $n$ -Emitters zeigt erwartungsgemäß eine demgegenüber deutlich größere spezifische Leitfähigkeit.

Abb. 28: Ionenimplantierte und durch Lasertemperelektronisch aktivierte Probe nach dem kryogenen Trockenätzen. Die Probe wurde im mittleren Bereich maskiert durch eine Display-Folie und im Randbereich bis auf den Substratboden heruntergeätzt. Das Inset zeigt den gut definierten Übergang zwischen Silizium und Substratboden. Folgende Widerstandswerte wurde mit 4P-Messungen bestimmt: Substratboden:  $42 \pm 12 \text{ }\Omega$ ,  $n$ -dotierter Bereich:  $13 \pm 3 \text{ }\Omega$  und  $p$ -Basis:  $19 \pm 5 \text{ }\Omega$ . Vor dem Lasertempere beträgt der Widerstand für den  $p$ -Bereich noch  $0,02 - 0,05 \text{ }\Omega$ .



Sehr ungünstig für unser Solarzellenkonzept ist, dass sich durch den Temperprozess der niedrige Rückseitenleitungswiderstand von  $0,2 - 0,5 \text{ }\Omega$  auf  $42 \pm 14 \text{ }\Omega$ , d. h. um zwei Größenordnungen erhöht hat. Offensichtlich können Hochtemperaturprozesse die gute Rückseitenleitung der Al-durchsetzten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Matrix stark beeinträchtigen. Dennoch konnten mit den 4 verschiedenen Lichtintensitäten einer Stereolupe Hell-Kennlinien aufgenommen werden. Die Kennlinien in Abb. 29 wurden mit Spitzenkontakten gemessen. Sowohl der hochdotierte  $n$ -Emitter als auch der Substratboden zeigen dabei ohmsches Verhalten. Aus dem Serienwiderstand lässt sich in diesem Fall keine Diodenquerschnittsfläche ableiten, da der  $p$ -Spitzenkontakt auf dem Substratboden im Randbereich erfolgt und damit einen wesentlichen Beitrag zum Serienwiderstand liefert.

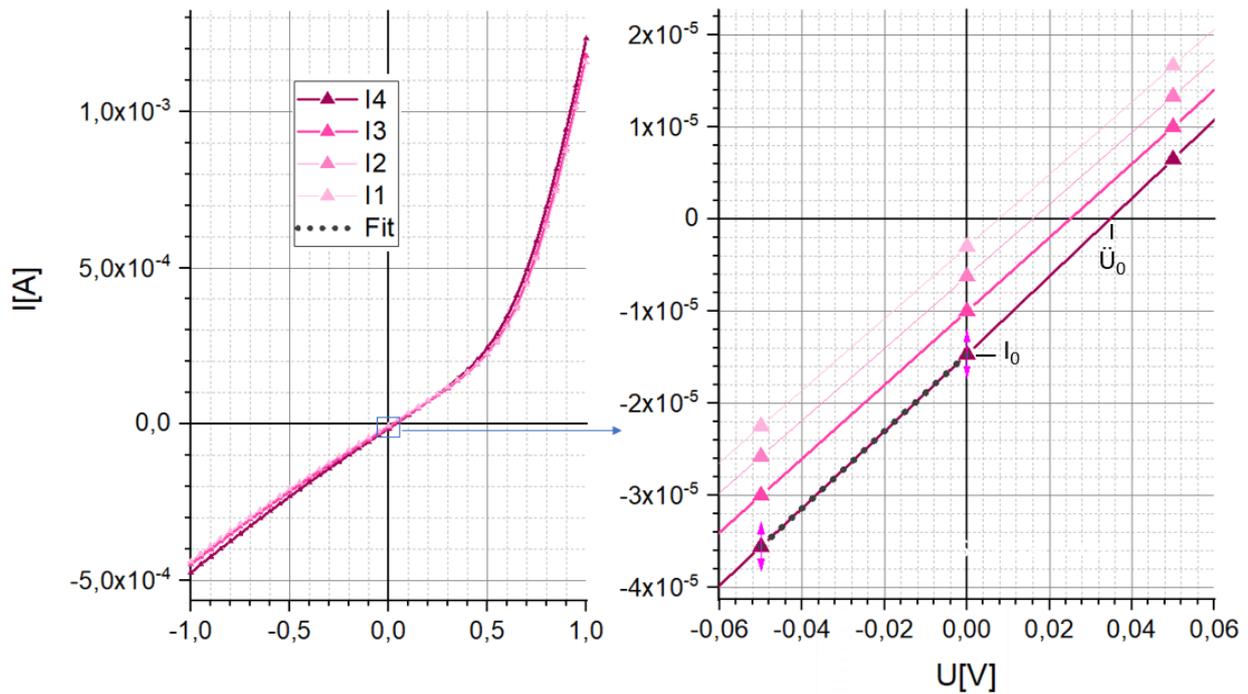


Abb. 29: 4 Hell-Kennlinien mit unterschiedlichen Beleuchtungsstärken ansteigend von I1 bis I4. Rechts Ausschnittsvergrößerung mit einem maximalen Kurzschlussstrom von  $I_0 = 14,7 \mu\text{A}$  und einer maximalen Leerlaufspannung von  $U_0 = 35 \text{ mV}$ . Aus einem linearen Fit (gepunktet) an die Kennlinie ergibt sich ein Paralleleitwert von  $G = 418 \mu\text{S}$ .

Im Folgenden wird die Hellkennlinie mit der maximalen Beleuchtungsstärke (Abb. 29, I4) weiter analysiert. Zuerst wird aus einem Geradenfit im rechten Teilbild der relativ hohe Paralleleitwert  $G = 418 \mu\text{S}$  bestimmt und die gemessenen Stromwerte entsprechend korrigiert gemäß  $I' = I - U \times G$ , bevor wieder eine Korrektur bezüglich des Serienwiderstands vorgenommen wird [12].

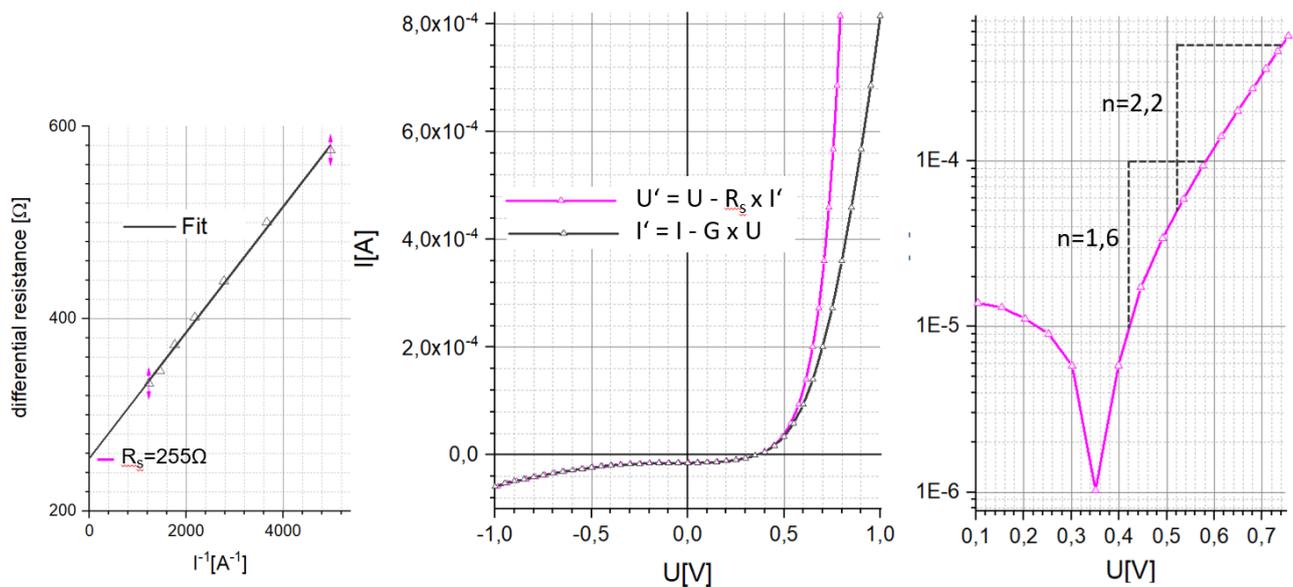


Abb. 30: Mitte:  $I(U)$ -Hell-Kennlinie bei höchster Intensität einer Stereolupe (I4 aus Abb. 28) gemessen. Die gemessenen Stromwerte sind entsprechend des Paralleleitwerts  $G = 4,18 \mu\text{S}$  gemäß  $I' = I - U \times G$  korrigiert, bevor wieder eine Korrektur bezüglich des Serienwiderstands vorgenommen wird [12]. Der serielle Widerstand von  $225 \Omega$  wurde aus dem linken Teilbild durch die oben schon beschriebene etablierte Fit-Methode [12] bestimmt und der entsprechende Ohmsche Spannungsabfall von der  $I'(U)$ -Kennlinie abgezogen (durchgezogen magenta). Rechts ist die Kennlinie im Durchlassbereich halblogarithmisch aufgetragen. Man erkennt im Bereich von  $0,4 \text{ V} < U < 0,7 \text{ V}$  einen von 1,6 zu 2,2 ansteigenden Idealitätsfaktor, der darauf hinweist, dass hier Rekombinationsströme dominant werden.

Das Ergebnis der Paralleleitwerts-Korrektur ist in Abb. 30, Mitte (schwarz) zu sehen, und nach Serienwiderstands-Korrektur erhält man die magentafarbene Kennlinie. Aus der semilogarithmischen Auftragung im Durchlassbereich der Kennlinie rechts ergeben sich Idealitätsfaktoren von 1,6 bis 2,2. Bei geringen Widerständen der Kontakte und der Rückseitenleitung kann man davon ausgehen, dass der Serienwiderstand  $R_S$  der Diode allein durch den Bahnwiderstand der Siliziumbasis gegeben ist. Wie oben gezeigt kann der Beitrag des  $n$ -Emitters gegenüber der  $p$ -Basis vernachlässigt werden ( $\rho_{n-Si} \ll \rho_{p-Si}$ ), d. h. wir erhalten:

$$R_S = \rho_{p-Si} \frac{h_{p-Si}}{A_{aff}} \quad (4)$$

Für die laserdotierte Probe in Abb. 22 ergibt sich hier aus dem per Spitzenkontakt gemessenen Werten  $R_S = 28,5 \pm 0,5 \Omega$  und  $h_{p-Si} = 13 \mu\text{m}$  sowie  $\rho_{p-Si} \sim 220 \Omega\mu\text{m}$  eine Diodenquerschnittsfläche von  $A_{aff} \sim 100 \mu\text{m}^2$ . Für die planartechnologische prozessierte Probe (Abb. 23) erhält man mit  $R_S = 18,4 \text{ k}\Omega$  eine sehr kleine Fläche von nur noch  $A_{aff} \sim 0,16 \mu\text{m}^2$ , die deutlich kleiner als die Fläche des Goldkontaktpunktes ist. Die ionenimplantierte Probe, im Muffelofen aktiviert, ergibt mit  $R_S = 36,4 \text{ Ohm}$  eine Diodenquerschnittsfläche von  $A_{aff} \sim 79 \mu\text{m}^2$ . Die Kennlinienanalyse der ionenimplantierten und laseraktivierten Probe ergibt einen seriellen Widerstand von  $R_S = 255 \text{ Ohm}$ , d. h. eine Diodenfläche von  $A_{aff} \sim 10 \mu\text{m}^2$  mit  $h_p = 11,5 \mu\text{m}$ . Wie wir bereits oben diskutiert haben, ist davon auszugehen, dass die niederohmige Rückseitenleitung nach einer Hochtemperaturbehandlung nicht mehr aktiv ist. Die Vernachlässigung des Widerstands dieser Rückseitenleitung für den Serienwiderstand ist daher möglicherweise nicht gerechtfertigt, so dass die berechneten Diodenflächen als zu gering einzuschätzen sind. Im Fall des sehr hohen Serienwiderstands  $R_S = 18,4 \text{ k}\Omega$  ist wie oben beschrieben zudem davon auszugehen, dass ein beträchtlicher Emitterkontaktwiderstand durch unvollständige Entfernung der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Passivierungs-/Isolationsschicht vorliegt.

Mit den experimentell bestimmten Werten  $R_s = 255 \Omega$  und  $G = 418 \mu S$  lassen sich die gemessenen Hellkennlinien in Abb. 29, rechts mit einem eindimensionalen Modell (PC1D) gut simulieren, wenn man für eine Diodenfläche von  $A_{\text{aff}} = 0,062 \text{ cm}^2$  zugrunde legt (Abb. 31). Das entspricht einer Kreisfläche mit 2,8 mm Durchmesser oder 2-3 zusammenhängende Kristallite. Allerdings sollte man berücksichtigen, dass wir zur Bestrahlung keine kalibrierte Testsonne, sondern eine Halogenlampe einer Intensität  $> \text{AM } 1$  mit recht hoher Temperatur verwendet haben. Die technische Kenngröße eines Pseudo-Füllfaktors als Gütefaktor für die wandelbare Leistung kann dieser ersten Hellkennlinie entnommen werden.

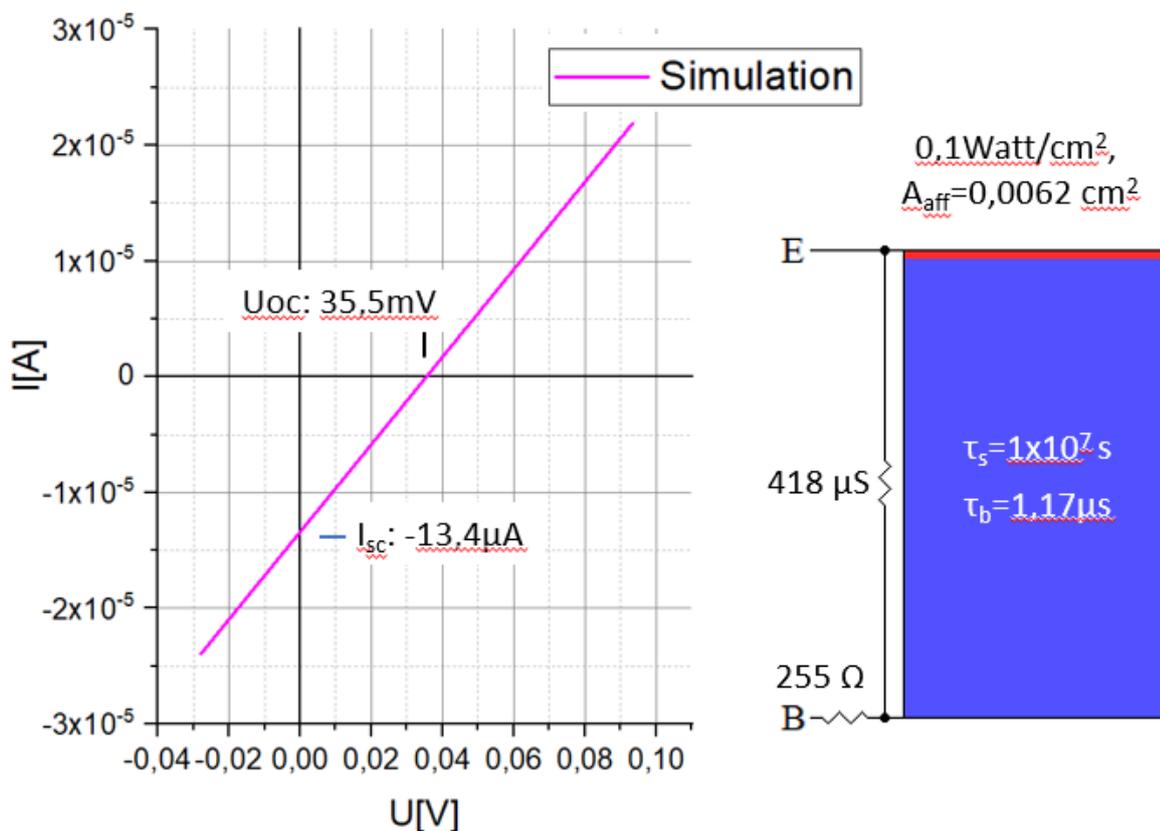


Abb. 31: Mit den experimentell bestimmten Werten  $R_s = 255 \Omega$  und  $G = 418 \mu S$  aus Abb. 29, rechts mit einem eindimensionalen Modell (PC1D) simulierte Hellkennlinie, wenn man eine Diodenfläche von  $A_{\text{aff}} = 0,062 \text{ cm}^2$  zugrunde legt (entsprechend einer Kreisfläche mit 2,8 mm Durchmesser oder 2-3 zusammenhängenden Kristalliten).

Die in Abb. 32 grafisch dargestellte bereinigte Kennlinie zeigt einen Pseudo-Füllfaktor der Hellkennlinie von 0,52. Bei der vorliegenden Probe handelt es sich entsprechend Tab. 2 um Silizium mit maximaler Bulk-Lebensdauer ( $1,17 \mu s$ ) und maximaler Oberflächen-Rekombinationsgeschwindigkeit ( $\text{ORG} = 10^7 \text{ cm/s}$ ) an Vorder- und Rückseite. Die Annahme maximaler ORG ist durchaus berechtigt, da die Oberfläche der CSS-Probe poliert wurde und daher unpassiviert vorliegt. Das gleiche gilt möglicherweise für die Rückseite nach der Hochtemperaturbehandlung zur elektronischen Aktivierung, bei der der Rückseitenkontakt beeinträchtigt worden sein kann. Die Halogenlicht-Einstrahlung ist  $> \text{als AM } 1$  bei einer Temperatur  $> 80^\circ \text{C}$ .

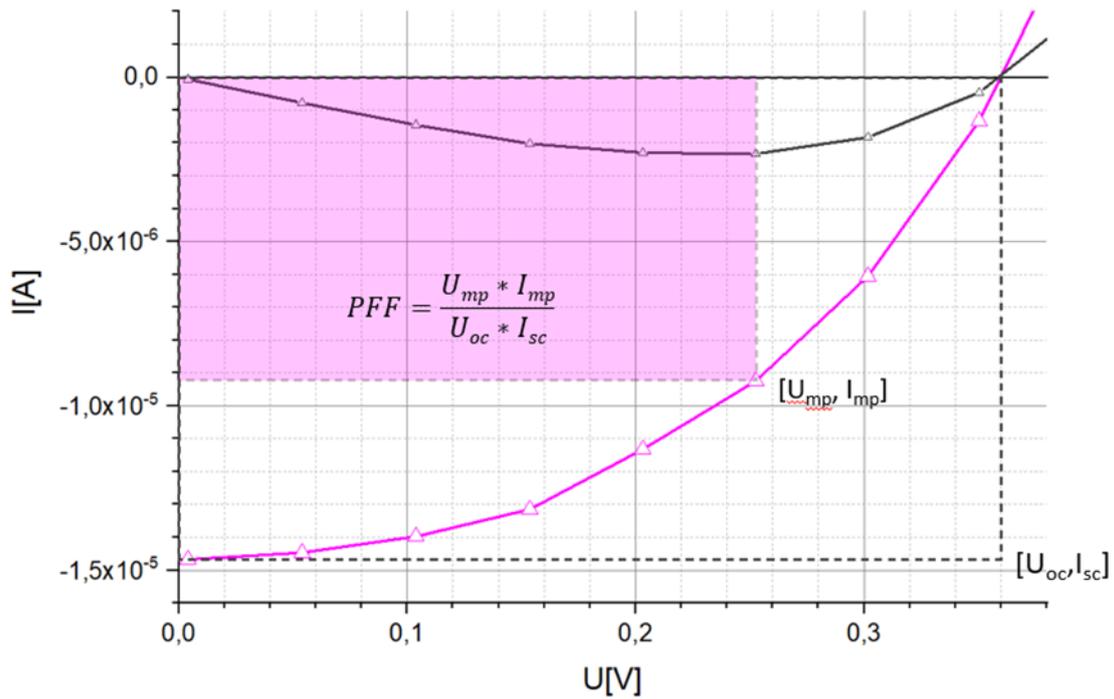


Abb. 32: CSS-Hellkennlinie aus Abb. 30 im 4. Quadranten unter fokussierter Beleuchtung mit einer Halogenlampe einer Leistungsdichte  $>AM 1$  und erhöhter Temperatur ( $> 80^\circ C$ ). Der Pseudo-Füllfaktor berechnet sich für unsere Hellkennlinie zu  $0,52$  und ist grafisch als Verhältnis der magentafarbenen Rechteck-Fläche ( $U_{mp} \times I_{mp}$ ) zur äußeren gestrichelten Rechteck-Fläche ( $U_{oc} \times I_{sc}$ ) zu verstehen. Die durchgezogene schwarze Kurve zeigt die berechneten Leistungswerte und bestimmt den Punkt der maximalen Leistung  $mp$ : maximum powerpoint. Nach Tabelle 2 entspricht die CSS-Zelle Standardbauelementen mit maximaler Bulk-Lebensdauer ( $1,17 \mu s$ ) und maximaler Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeiten ( $ORG = 10^7 \text{ cm/s}$ ).

## Fazit

Das neue CSS-Silizium auf Glas weist die Qualitätsmerkmale von kommerziellem polykristallinem Wafermaterial mit ausgerichteter Kristallfläche auf. Dabei ist es erstmalig möglich, prozessinhärent eine kristalline Silizium-Dünnschicht mit Rückseitenleitung auf Glassubstrat bereitzustellen. Die Solarzellenfunktion konnte gezeigt werden, für die zukünftig Wirkungsgrade bis 20% erreichbar sein sollten. Es zeigt sich aber auch, dass bis dahin weitere Hürden bei der technischen Umsetzung überwunden werden müssen. Insbesondere müssen Parallelleitungs- und Serienwiderstandsverluste beispielsweise in der Rückseitenleitung eliminiert werden, indem Hochtemperaturschritte bei der Emitter-Dotierung vermieden werden.

## Literaturverzeichnis

- [1] Synthese von multikristallinem Dünnschicht-Silizium für die elektronische Anwendung, Abschlussbericht 10/2018, DBU Förderprojekt Az32945/2
- [2] Kristalline Siliziumsynthese auf Quarzsubstrat, Abschlussbericht 01/2017, DBU Förderprojekt Az32945/1
- [3] W. T. Tseng and J. P. Stark, Interface reaction model for process voiding in aluminum conductor lines, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 59, No. 6, 5 August 1991
- [4] O. Nast Hartley, R. Russell, K.C. Heasman, N.B. Mason, T.M. Bruton, "Investigation of thin aluminium films on the rear of monocrystalline silicon. Preprint of Oral paper 103.2 to be presented at the 29th IEEE PVSC New Orleans 20-24th May 2002
- [5] A. Goetzberger, B.Voß, J. Knobloch, *Sonnenenergie: Photovoltaik*, Teubner Studienbücher Physik (1997)
- [6] Yeasir Arafat, Farseem M. Mohammedy, M. M. Shahidul Hassan, *Optical and Other Measurement Techniques of Carrier Lifetime in Semiconductors*, International Journal of Optoelectronic Engineering 2012.
- [7] <https://www.pvlighthouse.com.au> und <https://www.pveducation.org/>
- [8] Stéphanie Parola, Mehdi Daanoune, Alexandru Focsa, Bachir Semmache, Erwann Picard, Anne Kaminiski-Cachopo, Mustapha Lemitia, Danièle Blanc-Pélissiera, Study of photoluminescence decay by time-correlated single photon counting for the determination of the minority-carrier lifetime in silicon, 4th International Conference on Silicon Photovoltaics, SiliconPV (2014).
- [9] Carsten Schinke, P. Christian Peest, Jan Schmidt, Rolf Brendel, Karsten Bothe, Malte R. Vogt, Ingo Kröger, Stefan Winter, Alfred Schirmacher, Siew Lim, Hieu T. Nguyen, and Daniel MacDonald. Uncertainty analysis for the coefficient of band-to-band absorption of crystalline silicon. *IP ADVANCES* 5, 067168 (2015)
- [10] Sven Kühnappel, Jialiang Huang, Anthony Teal, Henner Kampwerth, Daniel Amkreutz, Stefan Gall, Sergey, Varlamov, Lifetime analysis of laser crystallized silicon films on glass, *Journal of Applied Physics* 118, 055304 (2015)
- [11] J. R. Köhler and S. J. Eisele 19.2 % Phosphorus out-diffusion in laser molten silicon, *J. Appl. Phys.* 117, 145701 (2015);
- [12] Jürgen H. Werner, Schottky Barrier and pn-Junction I/V Plots - Small Signal Evaluation, *Appl. Phys. A* 47, 291-300 (1988)
- [13] Andres Cuevas, The recombination parameter  $J_0$ , *Energy Procedia* 55 (2014) 53 – 62.
- [14] Shannon, J. M., Ford, R. A., Gard, G. A., *Rad. Effects* 6, (1970) 217
- [15] Yoshihiro, N., Ikeda, T., Tamura, M., Tokuyama, T., Tsuchimoto, T., Proc. 3<sup>rd</sup> Conf. on Solid State Devices, Tokyo (1971) Suppl. Oyo Buturi 41 (1972) 225.